

Étude des gaz

LA LOI DE BOYLE-MARIOTTE

LA LOI DE CHARLES

LA LOI D'AVOGADRO

Adaptation d'extraits tirés du guide
d'apprentissage *Étude des gaz*, SOFAD,
janvier 1999.



sofad

LA LOI DE BOYLE-MARIOTTE

Lorsqu'on comprime un gaz, son volume diminue et sa pression augmente. Par exemple, si l'on réduit de moitié un volume de 400 litres d'air, la pression va monter. Sera-t-elle 0,5 fois, 2 fois ou 4 fois plus grande?

Il est souvent très important de pouvoir répondre à ce genre de question. Par exemple, vous voulez faire de la plongée sous-marine et vous avez calculé qu'il vous faut l'équivalent de 400 L d'air à la pression atmosphérique pour faire votre expédition. Vous devez comprimer cet air dans une bonbonne de 11,4 L. Quelle sera la pression dans la bonbonne? Si la bonbonne ne résiste pas à des pressions supérieures à 5 000 kPa, pouvez-vous la remplir de façon sécuritaire pour les besoins de votre expédition? Il faut d'abord établir la relation mathématique entre la pression et le volume pour être en mesure de répondre à ces questions.

Cette relation mathématique entre la pression et le volume, couramment appelée **loi de Boyle-Mariotte** est énoncée mathématiquement comme suit :

$$pV = k \text{ (} T \text{ et } n \text{ constants)}$$

où k est une constante. On peut également écrire la relation sous la forme suivante :

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{où } \begin{array}{ll} p_1 = \text{pression initiale} & p_2 = \text{pression finale} \\ V_1 = \text{volume initial} & V_2 = \text{volume final} \end{array}$$

Cette relation est valable si et seulement si la température et le nombre de moles de gaz sont constants, c'est-à-dire s'ils ont la même valeur dans les conditions initiales et finales. La figure 1 illustre la loi de Boyle-Mariotte à l'aide de valeurs qui pourraient avoir été obtenues expérimentalement dans des conditions idéales.

Mesures de pression et de volume

Pression (p) (kPa)	Volume (V) (L)	pV (L kPa)
10	2,4	$10 \times 2,4 = 24$
20	1,2	$20 \times 1,2 = 24$
30	0,8	$30 \times 0,8 = 24$
40	0,6	$40 \times 0,6 = 24$
60	0,4	$60 \times 0,4 = 24$

Pression en fonction du volume

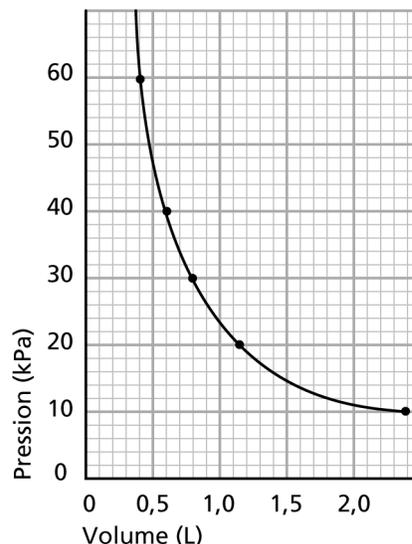


Figure 1 La loi de Boyle-Mariotte

La température et le nombre de moles de gaz sont les mêmes pour tous les couples de valeurs de pression et de volume.

En observant attentivement le tableau et le graphique, on peut faire les remarques suivantes.

1. Plus la pression augmente, plus le volume du gaz diminue.
2. De façon plus précise, on peut déduire que si la pression devient deux fois plus grande (ex. : de 10 à 20 kPa), le volume devient, à l'inverse, deux fois plus petit (ex. : de 2,4 à 1,2 L).
On dit alors que le volume est inversement proportionnel à la pression, c'est-à-dire que lorsqu'une valeur diminue, l'autre augmente par le même facteur.
3. Le produit de la pression par le volume est égal à une constante : tous les produits pV du tableau sont égaux à 24.

La loi de Boyle-Mariotte peut alors s'énoncer ainsi :

La pression d'un gaz est inversement proportionnelle à son volume si la température de l'échantillon et le nombre de moles qu'il contient demeurent constants.

Notez bien que toute relation inversement proportionnelle est illustrée par une courbe de même apparence que celle du graphique précédent.

Voyons maintenant l'utilité de la loi de Boyle-Mariotte.

Exemple

- On a 400 L d'air à la pression atmosphérique normale (101,3 kPa). On diminue le volume de moitié et la pression augmente. Si la température est constante tout au long du processus et que le contenant est étanche, la pression sera combien de fois plus grande?

La pression sera deux fois plus grande. En effet, la température est constante et le contenant est étanche, c'est-à-dire que le nombre de moles de gaz ne varie pas. La loi de Boyle-Mariotte s'applique donc à ce cas et, selon cette loi, la pression est inversement proportionnelle au volume.

- Vous prévoyez une expédition de plongée sous-marine et vous avez calculé qu'il faudrait l'équivalent de 400 L d'air à la pression atmosphérique normale pour la réaliser. Vous devez comprimer cette quantité d'air dans une bonbonne de 11,4 L, à la même température. Quelle sera la pression dans la bonbonne?

La température et le nombre de moles étant constants, la loi de Boyle-Mariotte s'applique. Considérons que l'air à la pression atmosphérique normale correspond aux conditions initiales (marquées par l'indice 1) et que l'air comprimé dans la bonbonne se trouve dans les conditions finales (marquées par l'indice 2).

On a : $p_1 = 101,3 \text{ kPa}$, $V_1 = 400 \text{ L}$, $p_2 = ? \text{ kPa}$, $V_2 = 11,4 \text{ L}$.

La loi de Boyle-Mariotte s'écrit : $p_1 V_1 = p_2 V_2$. Isolons p_2 , la valeur cherchée; l'équation devient :

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2}$$

Insérons les valeurs dans l'équation.

$$p_2 = \frac{101,3 \text{ kPa} \times 400 \text{ L}}{11,4 \text{ L}} = 3\,554 \text{ kPa}$$

La pression dans la bonbonne sera de 3 554 kPa.

- Si la bonbonne dont vous disposez résiste à des pressions allant jusqu'à 5 000 kPa, pouvez-vous la remplir de façon sécuritaire pour les besoins de votre expédition?

Oui. La bonbonne peut être remplie de façon sécuritaire, car la pression de 3 554 kPa est inférieure à 5 000 kPa, valeur maximale supportée par la bonbonne.

LA LOI DE CHARLES

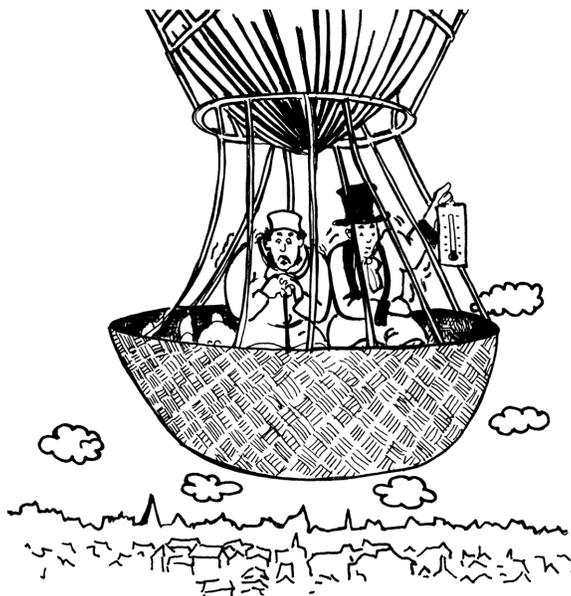
Le volume occupé par un gaz dépend à la fois de la pression, de la température et du nombre de moles qu'il contient. La relation entre le volume et la pression s'exprime par la loi de Boyle-Mariotte.

Plus d'un siècle après que Boyle eut établi la relation pression-volume, le physicien français Jacques Alexandre Charles, qui avait travaillé en collaboration avec Gay-Lussac, a défini une seconde relation pour décrire le comportement des gaz, cette fois entre le volume et la température.



L'ascension de Gay-Lussac et Biot

En 1804, Joseph Gay-Lussac et Jean-Baptiste Biot sont les premiers à faire une ascension en ballon dans un but scientifique. Ils veulent étudier plus à fond les lois de la dilatation des gaz et appliquer les connaissances ainsi acquises afin d'améliorer la conception technique des ballons. Munis de baromètres, de thermomètres et d'autres instruments, ils prélèvent des échantillons d'air à différentes altitudes et en mesurent la température, la pression et le volume. Ils monteront à plus de 7 000 mètres et découvriront, entre autres, que la composition de l'air y est la même que près du sol.



Emmitouflés pour se protéger du froid glacial régnant à 4 000 mètres au-dessus de Paris, Gay-Lussac et Biot prélèvent des échantillons d'air et relèvent la température. Les ascensions en haute altitude n'étaient pas sans risques! En 1892, le météorologiste anglais James Glaisher perdit conscience à 8 800 mètres et ne survécut que parce que son compagnon, malgré des engelures, réussit à ouvrir les soupapes des gaz pour faire redescendre le ballon.

Relation entre le volume et la température (°C)

Pour faire lever un pain comme il se doit, il faut fournir de la chaleur. La réaction chimique produit du gaz. Les bulles emprisonnées dans la pâte se dilatent sous l'action de la chaleur et font gonfler le pain. Ainsi, un gaz prend du volume lorsque sa température monte. Mais dans quelles proportions? Par quel facteur augmentera le volume d'un gaz si l'on élève sa température de 20 °C à 60 °C?

Pour l'échantillon de gaz étudié, à pression constante, le volume varie en fonction de la température selon une relation linéaire, c'est-à-dire une relation qui se traduit graphiquement par une droite. La figure 2 présente le tableau de données et le graphique correspondant à une série de résultats obtenus par un chimiste qui a étudié la dilatation du dioxyde de carbone (CO₂). La droite témoigne une fois de plus d'une relation linéaire.

Volume de CO ₂ (ml)	Température (°C)
11,07	4
11,70	20
12,02	27
12,34	35
12,89	50
13,35	60
13,71	70
14,15	80

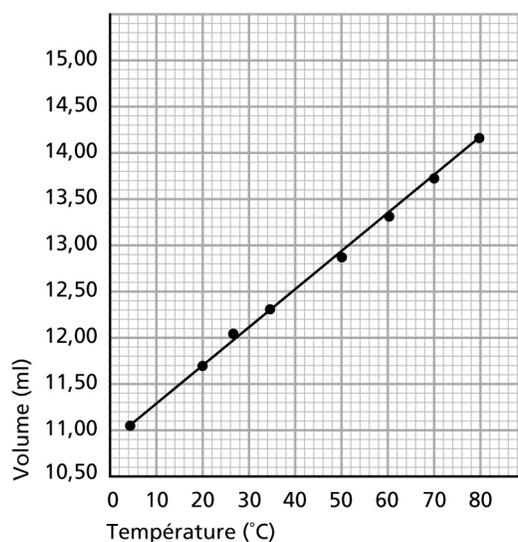


Figure 2 **Volume de CO₂ en fonction de la température (0°C)**
 Volume d'un échantillon de dioxyde de carbone (CO₂) en fonction de la température. La pression a été maintenue constante tout au long de la prise de données.

Exercice : Le volume et la température

Les questions qui suivent se rapportent au graphique de la figure 2.

- a) Calculez la pente et écrivez l'équation de la droite.

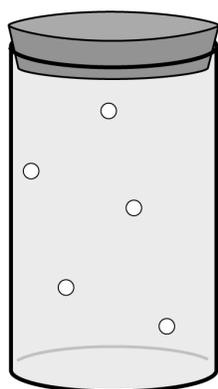
- b) Utilisez l'équation pour évaluer le volume du gaz à 20 °C et à 60 °C. Comparez les valeurs obtenues avec celles du tableau.

- c) Si le chimiste avait étudié le même échantillon à une pression plus élevée, aurait-il obtenu la même équation? Commentez.

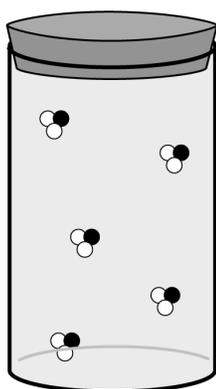
Charles et d'autres scientifiques ont fait des analyses semblables à celle de l'exercice. Leurs travaux ont permis de conclure que le volume d'un gaz augmente avec la température selon une variation linéaire, c'est-à-dire qui correspond à l'équation d'une droite, et ce, quel que soit le gaz étudié. La valeur de la pente et de l'ordonnée à l'origine dépendent de la pression et du nombre de moles de gaz considéré.

LA LOI D'AVOGADRO

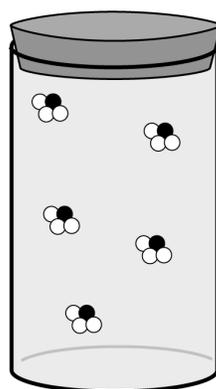
Reprenons l'expression $\frac{V}{n} = k$. Si l'on divise le volume occupé par un gaz (V) par le nombre de moles (n) qu'il contient, on obtient le volume occupé par une mole de gaz, dont la valeur, exprimée en mol/L, correspond à la constante k . La relation permet donc de déduire que, dans des conditions de température et de pression données, une mole de gaz occupe toujours le même volume; ou, réciproquement, qu'un volume donné de gaz contient toujours le même nombre de moles, et ce, quel que soit le gaz considéré (figure 3). La mole représentant un nombre précis de molécules ($1 \text{ mol} = 6,02 \times 10^{23}$), on peut également dire qu'un volume donné de gaz contient toujours le même nombre de molécules.



He



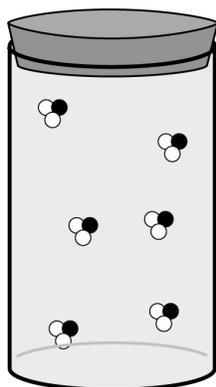
CO₂



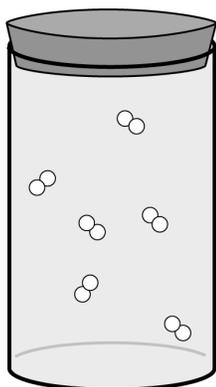
NH₃

Volumes égaux de gaz

À pression et température constantes, des volumes égaux de gaz différents contiennent le même nombre de molécules. Sur la figure, nous en avons représenté quelques-unes pour illustrer la proportion. Cependant, en réalité, 1 millilitre de gaz contient des milliards de milliards de molécules.



● Molécule d'eau (H₂O)



○ Molécule d'hydrogène (H₂)



●● Molécule d'oxygène (O₂)

- Atome d'oxygène
- Atome d'hydrogène

Décomposition de l'eau

La décomposition de 2 volumes d'eau gazeux donne 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, comme l'indique l'équation de la réaction : $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$. Les volumes sont mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

Figure 3 Les gaz à l'échelle moléculaire

La relation mathématique nous a permis de déduire que le nombre de molécules dans un litre de gaz est toujours le même. Historiquement, le déroulement des événements a été différent. En fait, la relation entre le volume et le nombre de moles de gaz est l'expression mathématique de l'**hypothèse d'Avogadro**, hypothèse émise par le savant en 1811. Aujourd'hui, on parle généralement de la **loi d'Avogadro** étant donné le nombre de cas qu'elle peut expliquer. Elle s'énonce comme suit :

Des volumes égaux de n'importe quel gaz, mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de particules (molécules).

Avogadro avait proposé cette hypothèse pour expliquer des résultats expérimentaux et son hypothèse introduisait clairement l'idée de molécules. Regardons d'un peu plus près cette histoire.

L'histoire de la loi d'Avogadro

Situons-nous d'abord dans le contexte. En 1808, Dalton publie la théorie selon laquelle la matière est constituée d'atomes : la plus petite partie d'un corps simple est un atome et la plus petite partie d'un corps composé est un regroupement d'atomes. Autrement dit, si l'on prend un échantillon d'hydrogène, on considère que les particules d'hydrogène sont des atomes (on sait aujourd'hui qu'il s'agit de molécules diatomiques [H₂]).

À l'époque, lorsqu'on analyse une réaction, on ne dispose pas des formules chimiques et des équations de réactions telles que nous les connaissons aujourd'hui. En 1808, Gay-Lussac remarque, après plusieurs expérimentations, que les volumes des gaz se combinent toujours dans des rapports simples lorsqu'ils sont mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression. Par exemple :

2 volumes d'hydrogène	+	1 volume d'oxygène		2 volumes d'eau
			et	
1 volume d'azote	+	3 volumes d'hydrogène		2 volumes d'ammoniac

On entend par « rapport simple » les proportions entières entre les volumes des différents gaz (2:1, 1:3, 1:2, etc.). Les rapports ne seraient pas simples si 1,37 volume d'un gaz réagissait avec 1 volume d'un second gaz pour donner 1,79 volume d'un autre gaz. Or, Gay-Lussac avait observé un grand nombre de cas où les rapports étaient simples entre les réactifs; les volumes des gaz produits étaient également dans des rapports simples avec ceux des réactifs.

D'autres chercheurs avaient fait les mêmes constatations que Gay-Lussac, mais ni lui ni eux n'avaient d'explication. Avogadro leur fournit une réponse en 1811. Il distingue clairement l'atome et la molécule; il suggère que les plus petites particules d'un gaz ne sont pas obligatoirement des atomes et insiste sur le fait que les molécules des corps simples sont diatomiques.

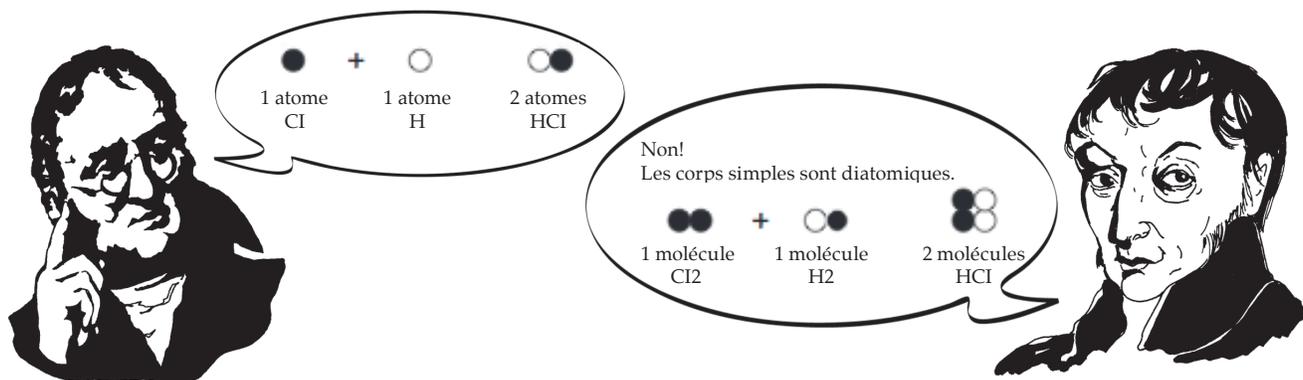
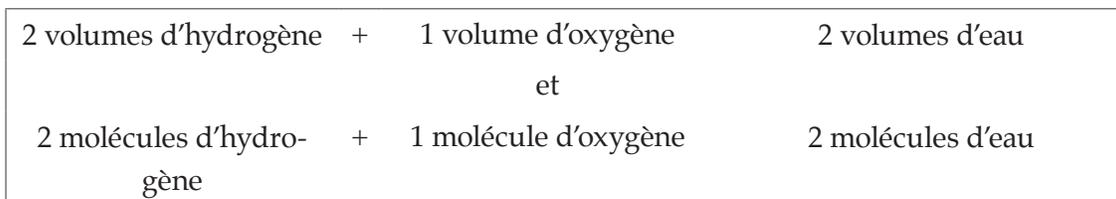


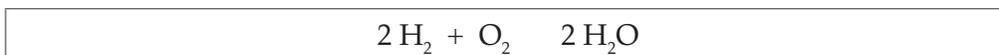
Figure 4 Des atomes ou des molécules?

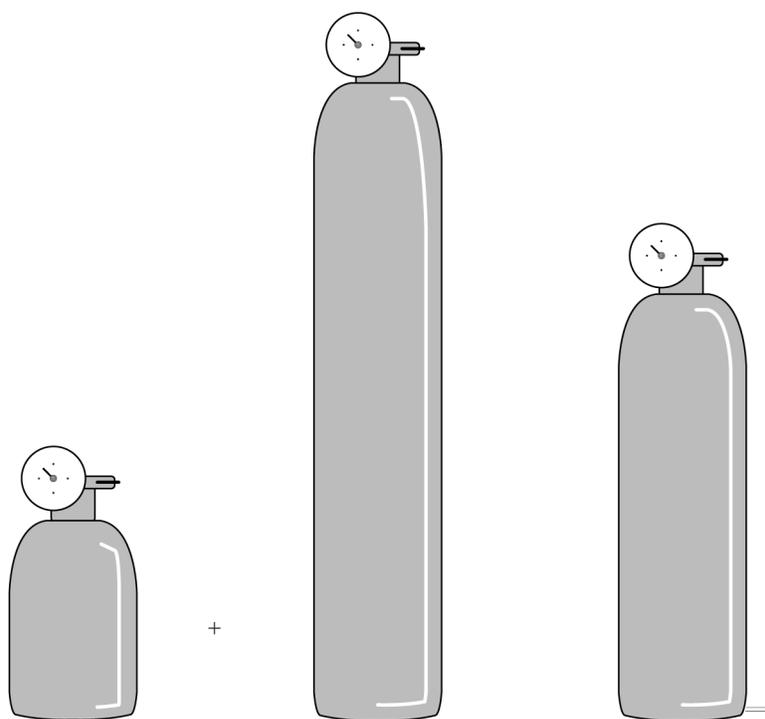
Dalton appelle « atome » la plus petite partie d'une substance, qu'il s'agisse d'un corps simple ou d'un composé : ainsi, dans son langage, l'atome correspond à la fois à l'atome tel que nous le connaissons et à la combinaison de plusieurs atomes (que nous appelons « molécule »). En réexaminant la combinaison des volumes de gaz, Avogadro propose de distinguer atome et molécule, et il suggère que les corps simples sont diatomiques.

Avogadro pouvait ainsi expliquer les résultats obtenus par Gay-Lussac. En considérant que le nombre de molécules dans un volume donné est toujours le même, les rapports simples entre les volumes correspondent aux proportions entre les molécules. Lors de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène par exemple, il y a division des molécules de départ et formation de nouvelles combinaisons. On a :



De cette écriture à l'équation de la réaction telle que nous la connaissons aujourd'hui, il n'y a qu'un pas. On écrira désormais :





	$N_{2(g)}$	+	$3 H_{2(g)}$:	$2 NH_{3(g)}$
Coefficients	1	:	3	:	2
Rapport molaire	1	:	3	:	2
Rapport volumique	1	:	3	:	2

Figure 5 *Combinaison des volumes de gaz*

Gay-Lussac a constaté que, dans de nombreux cas, les volumes des gaz en cause dans une réaction chimique se trouvent dans des rapports simples à condition que les volumes soient mesurés à la même température et à la même pression. L'hypothèse d'Avogadro permet d'écrire la réaction sous forme d'une équation balancée.

L'hypothèse d'Avogadro expliquait également les rapports des masses des réactifs et la conservation de la matière :

$$\text{masse des réactifs} = \text{masse des produits}$$

En fait, elle présentait les réactions chimiques comme des réarrangements d'atomes qui conservent leur masse dans le processus. Cette interprétation allait bien entendu soulever la question des liaisons entre les atomes.

En résumé, l'hypothèse d'Avogadro a permis :

- d'écrire la formule moléculaire des composés;
- d'expliquer la loi de combinaison des volumes énoncée par Gay-Lussac;
- d'évaluer plus précisément les masses atomiques et moléculaires;
- d'écrire des équations chimiques balancées qui reflètent la conservation de la matière.

Les idées d'Avogadro ne seront toutefois pas adoptées immédiatement et suivra une longue période de confusion. D'une part, contrairement à ce qu'affirme Avogadro, tous les gaz des corps simples ne sont pas diatomiques; son hypothèse ne peut donc pas expliquer tous les cas observés. De plus, son explication se limite aux réactions entre les gaz; que se passe-t-il dans le cas des liquides et des solides? Par ailleurs, tous les chercheurs ne donnent pas le même sens aux mots « atome » et « molécule »; ils ne comprennent pas encore très bien la différence entre les deux. On résiste encore à la théorie atomique; on refuse souvent, entre autres, que les molécules (ou les atomes) soient séparés par du vide.

Avogadro ne peut prouver ce qu'il avance; il peut expliquer un grand nombre de faits, mais cela ne signifie pas que son hypothèse correspond à la réalité. Un demi-siècle plus tard, en 1860, les plus grands chimistes se réunissent en Allemagne pour harmoniser leurs conceptions de la matière. Stanislao Cannizzaro, chimiste italien, met en évidence l'utilité de l'hypothèse d'Avogadro pour clarifier la structure des molécules et pour déterminer les masses moléculaires. Cannizzaro exposa si clairement son point de vue que le chimiste allemand Lothar Meyer s'exprima ainsi : « Ce fut comme si le voile tombait de mes yeux et qu'un rayon de clarté chassait le doute de mon esprit. »

Ainsi, grâce à Cannizzaro, l'hypothèse d'Avogadro fut enfin reconnue. On distingua désormais l'atome de la molécule d'un corps simple; on comprit aussi que tous les corps simples n'étaient pas diatomiques. Aujourd'hui, il arrive encore que l'on parle de l'hypothèse d'Avogadro, mais l'hypothèse a dépassé le stade expérimental et acquis le statut de loi.



Avogadro, Amedeo di Quaregna e Ceretto, comte (1776-1856)

Physicien et chimiste italien, Avogadro naît à Turin et fait des études de droit. Il s'intéresse par la suite aux mathématiques et à la physique; après plusieurs années d'étude, il obtient une chaire au Collège royal de Vercelli. De 1820 à sa mort, Avogadro est professeur de physique à l'Université de Turin. Surtout connu pour ses travaux sur les gaz, il mène aussi des recherches sur l'électricité et les propriétés physiques des liquides.

CORRIGÉ

Exercice : Le volume et la température

- a) En mathématiques, l'équation d'une droite s'écrit $y = mx + b$ où m est la pente et b est l'ordonnée à l'origine. Sur le graphique, la variable y correspond au volume (V), la variable x devient la température (T) et l'équation de la droite s'écrit : $V = mT + b$.

Calcul de la pente

Soit les points $(T_1, V_1) = (10\text{ °C}; 11,25\text{ ml})$ et $(T_2, V_2) = (60\text{ °C}; 13,35\text{ ml})$.

Nous obtenons :

$$m = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1}$$

$$m = \frac{13,35\text{ ml} - 11,25\text{ ml}}{60\text{ °C} - 10\text{ °C}} = 0,042\text{ ml/°C}$$

La pente (m) est égale à $0,04\text{ ml/°C}$.

Calcul de l'ordonnée à l'origine

En remplaçant la pente (m) par sa valeur dans l'équation $V = mT + b$, on obtient $V = 0,04T\text{ (°C)} + b$.

On trouve b en remplaçant dans l'équation les valeurs d'un point quelconque de la droite. Nous avons choisi le point $(10\text{ °C}; 11,25\text{ ml})$. La valeur obtenue pour b devrait être la même quel que soit le point considéré.

Soit le point $(10\text{ °C}; 11,25\text{ ml})$ et $m = 0,04\text{ ml/°C}$.

$$V = 0,04 T + b$$

$$b = V - 0,04 T$$

$$b = 11,25\text{ ml} - (0,04\text{ ml/°C} \times 10\text{ °C})$$

$$b = 10,85\text{ ml}$$

L'équation de la droite s'écrit $V = 0,04 T + 10,85$ où V est en ml et T en °C.

Cette valeur correspond à celle qu'on aurait obtenue en extrapolant la droite jusqu'à $T = 0\text{ °C}$. Vérifiez-le en prolongeant la droite sur le graphique. L'équation donne cependant une plus grande précision que l'évaluation graphique.

b) Volume du gaz à 20 °C

$$V = 0,04 T + b$$

$$V = 0,04\text{ ml/°C} \times 20\text{ °C} + 10,85\text{ ml}$$

$$V = 11,65\text{ ml}$$

Volume du gaz à 60 °C

$$V = 0,04 T + b$$

$$V = 0,04\text{ ml/°C} \times 60\text{ °C} + 10,85\text{ ml}$$

$$V = 13,25\text{ ml}$$

Le volume est passé de $11,65\text{ ml}$ à $13,25\text{ ml}$ lorsque la température est montée de 20 °C à 60 °C . Les valeurs sont proches de celles du tableau.

c) Non. À une pression différente, maintenue constante, il aurait obtenu une droite différente de celle que nous avons tracée. L'équation correspondante n'aurait donc pas été la même.