

10. L'ETAT GAZEUX

10.1. INTRODUCTION

Lorsque les interactions moléculaires sont inexistantes, les molécules sont libres de se déplacer indépendamment les unes des autres; il s'agit alors d'un *gaz parfait*.

Pour caractériser l'état d'un système gazeux, il faut préciser les propriétés suivantes : la *quantité de matière* qu'il renferme (en grammes ou en nombre de moles), le *volume* qu'il occupe, la *pression* et la *température*. Au cours de ce chapitre, nous allons traiter des relations entre ces quatre grandeurs. A partir des valeurs numériques de trois d'entre elles, il est possible de calculer la valeur de la quatrième au moyen d'une équation appelée "*équation d'état*". En principe, toutes les autres propriétés d'un gaz peuvent être calculées à partir de l'équation d'état.

A l'exception de la pression, toutes les propriétés susmentionnées ont déjà fait l'objet d'une description au cours du chapitre 2. Avant d'établir les relations entre ces propriétés, il convient donc de décrire la pression d'un gaz.

10.2. PRESSION DES GAZ

10.2.1 Mesure de la pression atmosphérique

La pression est la force exercée par unité de surface : $P = F/S$

La pression d'un gaz dans un récipient est donc égale à la force exercée par le gaz sur les parois du récipient, divisée par la surface du récipient.

L'atmosphère qui entoure la terre exerce une certaine force sur la surface de la terre et donc une certaine pression : c'est la pression atmosphérique. On mesure la pression atmosphérique à l'aide d'un *baromètre*.

Un baromètre est constitué d'un tube scellé à un bout, de diamètre quelconque, à l'intérieur duquel règne le vide et qui plonge dans une cuve de mercure. A la surface du mercure, la pression atmosphérique crée une poussée qui fait monter le mercure liquide dans le tube barométrique. Lorsque le système est stabilisé, la pression qui s'exerce, à l'intérieur du tube, au niveau de référence, est due au poids de la colonne de mercure et doit être égale à la pression atmosphérique.

$$P_{\text{atmosphérique}} = P_{\text{colonne de mercure}}$$

La pression exercée par la colonne de mercure de hauteur h , au niveau de référence, est égale

au poids d'une colonne de mercure de hauteur h et de 1 cm^2 de section.

La pression atmosphérique se modifie quotidiennement suivant les conditions atmosphériques et varie, en outre, avec l'altitude. Une atmosphère (atm), unité de pression, est la pression qui supporte une colonne de mercure de 76 cm, au niveau de la mer à 0°C . Il est nécessaire de préciser les conditions expérimentales, car, en effet, la force de gravité varie avec l'altitude et la densité du mercure avec la température. On désigne par pression normale une pression de 1 atm ou 760 mm de mercure.

On utilise encore souvent comme unité de pression le Torr, qui désigne une pression de 1 mm Hg.

10.2.2. Mesure de la pression d'un gaz dans un récipient

Pour mesurer la pression qui règne à l'intérieur d'un récipient, on utilise un *manomètre* dont le principe est identique à celui du baromètre.

Un manomètre est constitué d'un tube en U; une des branches débouche dans le récipient contenant le gaz dont on désire mesurer la pression; l'autre est ouverte à l'atmosphère. Si le mercure monte, dans les deux branches du manomètre à la même hauteur, la pression dans le récipient est égale à la pression atmosphérique. Si le mercure monte davantage dans la branche reliée au récipient, la pression du gaz est inférieure à la pression atmosphérique. Si c'est dans l'autre branche que le mercure monte plus, la pression dans le récipient sera supérieure à la pression atmosphérique.

Soient :

P_{gaz} = pression dans le récipient

P_{Hg} = pression due à la colonne de mercure

P_{atm} = pression atmosphérique.

Le manomètre à mercure n'est pas utilisable pour la mesure des pressions dépassant 2 atm, car la hauteur de la colonne deviendrait trop grande. On utilise dans ces cas des manomètres métalliques dont le principe de fonctionnement n'est pas exposé ici.

10.3. LOIS DES GAZ

10.3.1. Loi de Boyle-Mariotte

Parmi les nombreuses relations entre les variables de gaz, la première à être découverte est la relation entre la pression et le volume. Cette découverte fut réalisée en 1662 par Boyle (1627–1691) en Angleterre et Mariotte (1620–1684) en France. Ces expérimentateurs montrèrent que le volume d'une quantité donnée de gaz, maintenu à une température constante, est inversement proportionnel à la pression du gaz.

La relation entre le volume et la pression à une température constante, peut être exprimée

mathématiquement comme suit :

$$P = f\left(\frac{1}{V}\right) \text{ ou } P = \frac{\text{Cte}}{V} \quad (\text{Cte} = \text{constante})$$

ou $P \times V = \text{Cte}$, si $T = \text{Cte}$ et quantité = Cte;

ou encore

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

A la température constante, pour une quantité donnée de gaz, le produit de la pression par le volume est une constante.

Les phénomènes qui se produisent à température constante sont dits **isothermes** et les courbes qui représentent ces phénomènes, la courbe P en fonction de V, portent également le nom d'isothermes.

La loi de Boyle-Mariotte s'applique aux gaz purs et aux mélanges de gaz. A haute température et sous faible pression, la plupart de gaz se comportent comme des gaz parfaits; à forte pression et à basse température, c'est-à-dire dans les conditions où les gaz sont près de se condenser en liquide, on observe souvent des écarts importants à la loi de Boyle-Mariotte.

10.3.2. Lois de Charles et de Gay-Lussac

La relation entre le volume (ou la pression) d'un gaz et la température a été découverte qualitativement en 1787 par le physicien français Charles (1746–1823) et quantitativement en 1808 par Gay-Lussac (physicien français 1778–1850). Le premier a montré que le volume d'une quantité donnée de gaz sous une pression constante est directement proportionnel à la température. Les expériences du dernier ont mis en évidence que la pression d'une quantité donnée d'un gaz à volume constant, est directement proportionnelle à la température.

En mettant en graphique V en fonction de t, on obtient des droites. On constate que ces droites se coupent au point correspondant à une température de $-273,15^\circ\text{C}$ et à un volume hypothétique nul. C'est la température du zéro absolu exprimée par le symbole T. La variation du volume avec la température reste linéaire à pression constante, quelles que soient la pression, la quantité ou la nature du gaz; de plus, la température pour laquelle le volume du gaz est nul est toujours la même. En dessous de $-273,15^\circ\text{C}$, le volume d'un gaz serait négatif. Ce qui n'est pas possible. La nouvelle échelle correspondant à ce zéro absolu est exprimée en °Kelvin et est reliée à la température exprimée en °C par la relation (voir chapitre 2).

$$T = t + 273,15.$$

La loi de Charles s'exprime mathématiquement comme suit :

$$V = T \times \text{Cte}$$

$$\text{ou } \frac{V}{T} = \text{Cte à } P = \text{Cte};$$

ou

$$\boxed{\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}}$$

ou encore

$$\boxed{V_1 T_2 = V_2 T_1}$$

Cette loi s'énonce de la manière suivante : *à pression constante, le volume d'une quantité donnée d'un gaz quelconque est proportionnel à la température absolue. La valeur du facteur de proportionnalité, la constante, dépend de la pression et de la quantité de gaz considérées.*

Une transformation qui s'effectue à pression constante, comme c'est le cas ici, est dite *isobare*. Les droites $V = f(T)$ sont des isobares.

Des expériences complémentaires, portant sur l'effet de la température sur la pression exercée par une quantité donnée d'un gaz maintenu dans un volume constant, montrent que dans ces conditions, la pression est directement proportionnelle à la température absolue. C'est la loi de Gay-Lussac :

$$P = T \times \text{Cte}$$

$$\text{ou } \frac{P}{T} = \text{Cte, si } V = \text{Cte};$$

ou

$$\boxed{\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}}$$

ou encore

$$P_1 T_2 = P_2 T_1$$

N.B. : Puisque les propriétés des gaz dépendent de la température et de la pression du gaz concerné, il convient de spécifier la température et la pression particulières auxquelles les comparaisons peuvent être faites. La température standard pour les gaz est définie comme $0^\circ\text{C} = 273,15^\circ\text{K}$ et la pression comme $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$.

10.3.3. Loi combinée des gaz

Les lois de Boyle-Mariotte et celles de Charles et Gay-Lussac permettent d'établir une relation plus générale qui relie, pour une quantité de gaz constante, la pression, le volume et la température.

Si une quantité donnée de gaz à la température T_1 , soumise à une pression P_1 , occupe un volume V_1 (système $P_1 V_1 T_1$), quel volume V_2 occupera cette même quantité de gaz à la température T_2 , sous une pression P_2 (système $P_2 V_2 T_2$) ?

On a :

Système 1	Système 2
$P_1 V_1 T_1$	$P_2 V_2 T_2$

Si dans une première étape, on soumet le système initial à température constante, à une variation de la pression de P_1 à P_2 , le volume V_x occupé par le gaz se calcule par la loi de Boyle-Mariotte (on passe du système $P_1 T_1 V_1$ à $P_2 T_1 V_x$):

$$T = \text{Cte} = T_1 \quad P_1 V_1 = P_2 V_x$$

$$\text{d'où } V_x = V_1 \frac{P_1}{P_2} \quad (1)$$

Si dans une seconde étape, on maintient la pression constante, $P = P_2 = \text{Cte}$; et on modifie la température de T_1 à T_2 , le volume du gaz ne peut prendre qu'une seule valeur V_2 (on passe de l'état $P_2 T_1 V_x$ à l'état $P_2 T_2 V_2$). En appliquant la loi de Charles, on a :

$$\frac{V_x}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

En remplaçant V_x par sa valeur tirée de la relation (1), il vient :

ou

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Cette équation peut s'écrire d'une manière générale :

$$\frac{PV}{T} = \text{Cte} \quad \text{ou} \quad PV = \text{Cte} \times T \quad (2)$$

Pour une quantité constante donnée de gaz, la constante qui intervient dans cette relation n'est fonction que de cette quantité de gaz. En effet, à température et pression constantes, le volume occupé par un gaz est directement proportionnel à la quantité de gaz; il en est de même de la pression, à

température et volume constants.

La relation (2) peut donc s'écrire

$$P.V = \text{Quantité de gaz} \times \text{Cte} \times T. \quad (3)$$

Il reste à préciser la valeur de la constante.

10.3.4. Hypothèse d'Avogadro et Ampère

Pour interpréter le fait que lorsque dans une réaction chimique, plusieurs gaz se combinent ou se forment, il existe un rapport simple entre leurs volumes, mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression (lois volumétriques de Gay-Lussac) et pour rendre compte du comportement souvent comparable des gaz, Amedeo Avogadro (chimiste italien, 1776–1856) et André Marie Ampère (physicien et mathématicien français, 1775–1836) admettent que tous les gaz, considérés dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment, à volumes égaux, le même nombre de molécules.

Par exemple, à T et P constantes 5 litres d'azote, d'oxygène, d'hydrogène, de chlore, etc..., renferment le même nombre de molécules. Comme une mole de n'importe quel corps renferme toujours le même nombre de molécules N, la règle d'Avogadro et Ampère peut aussi s'énoncer : *"une mole de n'importe quel gaz occupe à une température et une pression données, un même volume"*.

En outre, les expériences de Stanislao Cannizzaro (chimiste italien, 1826–1910) ont montré qu'à 0°C et sous une pression de 1 atm, une mole de n'importe quel gaz (H₂, O₂ etc...) occupe toujours un volume de 22,4 litres.

10.3.5. L'équation des gaz parfaits

Connaissant le volume occupé par une mole de gaz, il est possible de calculer la valeur numérique de la constante figurant dans l'équation (3) : cette constante sera la même pour toutes les substances gazeuses pourvu que la quantité de gaz soit exprimée en nombre de moles (n), et sachant que lorsque n = 1, P = 1 atm. T = 273,15°K : V = 22,4 l.

On a :

$$\begin{aligned} \text{Cte} &= \frac{P.V}{\text{Quantité de gaz} \times T} \\ &= \frac{1 \text{ atm} \times 22,4 \text{ litres}}{1 \text{ mole} \times 273,15^\circ\text{K}} \\ &= 0,082 \text{ atm. litre/mole.degré} \end{aligned}$$

Désignons cette constante par R.

$$\begin{aligned} \text{On a } R &= \frac{P.V}{n.T} \\ \text{ou } &\boxed{P.V = n.R.T} \end{aligned}$$

n désigne le nombre de moles, T la température en degrés Kelvin; R est une constante valable pour tous les gaz. C'est la constante des gaz parfaits.

La constante R peut s'exprimer en diverses autres unités.

– Si la pression est exprimée en dynes/cm³ et le volume en cm³, on aura :

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ dynes/cm}^2$$

$$R = \frac{1,013 \cdot 10^6 \text{ dynes/cm}^2 \times 22400 \text{ cm}^3}{1 \text{ mole} \cdot 273,15^\circ\text{K}}$$

$$R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ dyne.cm/mole.degré.}$$

Le produit dyne.cm, c'est-à-dire, le produit de l'unité de force par l'unité de longueur, représente l'unité de travail, l'erg. On aura :

$$R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ ergs/mole.degré}$$

ou $R = 8,31 \text{ joules/mole.degré}$

or $1 \text{ calorie} = 4,184 \text{ joules}$

d'où $R = \frac{8,31 \text{ joules/mole.degré}}{4,18 \text{ joules/cal}} = 1,98 \text{ cal/mole.degré.}$

Le choix de l'une ou de l'autre valeur de R, est fixé par les unités dans lesquelles sont exprimées les autres données du problème.

10.3.6. Détermination des masses molaires

L'hypothèse d'Avogadro, appliquée par Cannizzaro, a pu être utilisée pour établir les masses molaires moléculaires des gaz. En effet, si P, T et V sont connus, on peut déduire de la loi des gaz parfaits, le nombre de moles présentes :

$$n = \frac{P.V}{R.T}$$

On sait par ailleurs que le nombre de moles n peut être exprimé en fonction de la masse m du gaz et de sa masse molaire M :

$$n = \frac{m}{M}$$

On a :

$$\frac{m}{M} = \frac{P.V}{R.T}$$

d'où

$M = \frac{m.R.T}{P.V}$

10.3.7. Mélanges des gaz. Loi de Dalton

La loi des gaz parfaits étant valable pour tout les gaz, quelle que soit leur nature, il faut s'attendre à ce qu'elle soit également valable pour les mélanges, de deux ou plusieurs gaz.

Considérons trois récipients de volume identique V, maintenus à une même température T; le premier récipient contient n_1 moles du gaz 1 à la pression P_1 ; le second contient n_2 moles du gaz 2 à la

pression P_2 . Si on introduit simultanément les deux gaz dans le troisième récipient de même volume que les précédents, on constate que la pression P est la somme des pressions que les gaz exercent lorsqu'ils occupent chacun seul la totalité du volume :

$$P = P_1 + P_2$$

John Dalton a énoncé cette observation sous forme de loi : "*la pression totale exercée par un mélange de deux ou plusieurs gaz est la somme des pressions partielles de ces divers gaz*".

La pression partielle d'un gaz dans un mélange, est la pression que ce gaz exercerait s'il occupait seul la totalité du volume du récipient.

En appliquant à chacun des constituants du mélange la loi des gaz parfaits, on a :

$$P_1 = \frac{n_1RT}{V}; P_2 = \frac{n_2RT}{V}; P_3 = \frac{n_3RT}{V} \quad (4)$$

La pression totale P s'écrit dès lors

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} \quad (5)$$

Si n est le nombre total de moles gazeuses

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

Il vient : $P.V = n.R.T$

Pour calculer la pression partielle d'un mélange de gaz à partir de la pression totale, on utilise les relations (4) et (5). En effet, le rapport de la pression partielle d'un gaz à la pression totale, se déduit des relations (4) et (5).

$$\frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_1}{n} = X_1 \quad (6)$$

Le rapport n_1/n représente la *fraction molaire* du corps 1 dans le mélange. D'une manière générale, la fraction molaire d'un corps i dans un mélange gazeux ou liquide est égale au nombre de moles n_i du corps considéré, divisé par le nombre total de moles de tous les corps présents. La fraction molaire d'un corps peut varier de 0 ($n_i = 0$) à 1 : dans ce cas, le corps considéré est à l'état pur. La somme des fractions molaires des divers corps présents dans un mélange est 1 :

$$X_1 + X_2 + X_3 + \dots = 1$$

La pression partielle d'un corps dans un mélange gazeux peut être calculée à partir de la pression totale exercée par le mélange et de la fraction molaire du corps considéré.

$$P_i = X_i \cdot P$$

10.3.8. Loi de diffusion de Graham (1929)

Les gaz, et les fluides en général diffusent d'un endroit où ils sont à forte pression vers un autre endroit où leur concentration ou leur pression est plus faible. Le phénomène s'arrête lorsque les concentrations ou les pressions sont devenues égales.

La vitesse de diffusion est une caractéristique des gaz. Il est cependant très difficile de relier la vitesse absolue de diffusion des gaz à l'une ou l'autre de leurs propriétés; il est plus facile d'étudier les vitesses relatives de diffusion des gaz.

Graham a montré expérimentalement que la vitesse v avec laquelle les gaz diffusent à travers un milieu poreux, dans les mêmes conditions de température et de pression, est inversement proportionnelle à la racine carrée de leur densité :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{d_2^{1/2}}{d_1^{1/2}}$$

Etant donné que la densité des gaz, ou plutôt leur masse spécifique, est directement proportionnelle à leur masse molaire atomique ou moléculaire, on peut énoncer la loi de Graham de la manière suivante : *la vitesse (v) de diffusion d'un gaz est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse atomique ou moléculaire.*

$$\text{on a } d = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} = \frac{M \cdot P}{R \cdot T}$$

$$\text{d'où } \frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

La loi de Graham qui est valable à température et pression constantes, peut aussi s'écrire :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{M_2^{1/2}}{M_1^{1/2}}$$

La variation de la vitesse de diffusion avec la masse molaire a trouvé une application importante dans la séparation des isotopes 235 de l'uranium.

10.3.9. Ecart aux lois

Les lois discutées ci-dessus ne sont rigoureuses que pour les gaz parfaits.

Puisque tous les gaz peuvent être liquéfiés s'ils sont suffisamment comprimés ou refroidis, tous les gaz s'éloignent de l'état parfait à des pressions élevées ou à basse température. Les propriétés des gaz parfaits sont observées à basses pressions et températures élevées, conditions très éloignées de celles de l'état liquide. A des pressions inférieures à quelques atmosphères, pratiquement tous les gaz sont suffisamment proches de l'état parfait pour que les lois puissent s'appliquer avec une précision de l'ordre de quelques pour cent ou mieux.

10.4. THEORIE CINETIQUE DES GAZ

Les lois des gaz parfaits résumées en une relation unique, l'équation d'état, se bornent à traduire quantitativement des observations au niveau des grandeurs macroscopiques. Elles n'apportent aucune explication de niveau microscopique au comportement des gaz.

La théorie couramment acceptée pour expliquer le comportement des gaz a été développée au milieu du 19^e siècle. Cette théorie offre un modèle physique, au niveau microscopique. Elle est basée sur les postulats suivants :

1. Un gaz est constitué de particules, qui selon le cas peuvent être des atomes ou des molécules.
2. Ces particules sont très éloignées les unes des autres et occupent par conséquent un espace extrêmement petit comparativement au volume total du gaz.
3. Il n'y a pas de forces d'attraction ou de répulsion entre molécules ou atomes du gaz.

4. Les molécules (ou atomes) se meuvent constamment d'une façon désordonnée à travers le volume du gaz. Elles subissent donc des collisions fréquentes, les unes avec les autres d'une part, et avec la paroi d'autre part (les chocs sont à la base de la pression exercée par le gaz sur les parois).
5. Les molécules (ou atomes) se déplacent en ligne droite, puisqu'elles ne sont soumises à aucune interaction. A un instant donné, les molécules (ou atomes) individuelles n'ont pas toutes la même énergie cinétique. Cependant, leur vitesse quadratique moyenne et leur énergie cinétique moyenne demeurent constantes.
6. Les collisions entre particules sont élastiques. Des molécules (ou atomes) individuelles peuvent gagner ou perdre de l'énergie lors de ces collisions; cependant, dans une grande collection de molécules à température constante, l'énergie totale reste constante.

En se basant sur ce modèle, il est possible d'établir que la pression exercée par un gaz dépend de la fréquence et de l'énergie des collisions moléculaires avec les parois, et de l'énergie cinétique moyenne des molécules du gaz.

En effet, la pression résulte du choc répété des molécules sur la paroi; pour la calculer, il faut déterminer le nombre de chocs des molécules sur 1 cm² de la paroi ainsi que la force exercée par une molécule lorsqu'elle entre en collision avec la paroi.

10.5. LES GAZ NON-IDEAUX

Les gaz idéaux ou parfaits sont ceux qui respectent la loi dite des gaz parfaits :

$$P.V = n.R.T$$

Tous les gaz respectent cette loi lorsqu'ils sont considérés à haute température et à faible pression. A basse température et sous des pressions élevées, le comportement de nombreux gaz s'écarte de celui des gaz parfaits.

La non-idéalité des gaz s'explique au moyen des hypothèses qui sont à la base de la théorie cinétique des gaz. En effet, cette théorie admet que le volume réellement occupé par les molécules est infiniment petit par rapport au volume dans lequel elles se déplacent; cette simplification n'est plus valable lorsque les gaz sont très comprimés.

La présence de molécules gazeuses de dimensions non nulles dans un récipient de volume V a pour conséquence de réduire le volume réellement disponible pour la libre translation des molécules. En désignant par b le covolume d'une mole de gaz, c'est-à-dire le volume exclu, le volume disponible pour la translation des molécules est : $V - n.b$.

Compte tenu de cette correction, la loi des gaz s'écrirait : $P(V - n.b) = n.R.T$

Le covolume d'un gaz est une caractéristique de ce gaz puisqu'il dépend des dimensions des molécules.

La connaissance des valeurs du covolume de divers gaz permet de déterminer à partir de quel moment la loi des gaz parfaits n'est plus respectée. Par exemple pour une mole d'azote, à 273°K et sous la pression de 1 atm, le covolume est négligeable ($b = 0,039$ litre) par rapport au volume occupé par le gaz ($V = 22,414$ litres). Si la pression est de 10 atm., le volume disponible sera de $V - b = 2,24$ litres et le volume du récipient devra être $V = 2,24 + b = 2,279$ litres. Pour une pression de 100 atm, on aurait $V - b = 0,224$ et le volume du récipient renfermant le gaz serait : $V = 0,224 + 0,039 = 0,263$ litres.

Tableau 10 : Constantes de Van der Waals (b et a)

gaz	b (litre) mole	a (atm.litre ²)mole ²	Diamètre de la molécule (Å°)
He	0,0237	0,034	2,66
H ₂	0,0266	0,244	2,76
H ₂ O	0,0305	5,464	2,90
O ₂	0,0318	1,36	2,93
Ar	0,0322	1,35	3,4

N ₂	0,0391	1,39	3,14
----------------	--------	------	------

Il apparaît que, au fur et à mesure que la pression augmente, l'importance du covolume dans la détermination du volume occupé par le gaz croît.

La théorie cinétique admet également qu'il n'intervient pas de forces d'attraction entre les molécules et que celles-ci se déplacent librement. Cette simplification n'est valable que si les distances intermoléculaires sont grandes et si l'agitation thermique des molécules est élevée; elle ne sera plus valable à basse température, ni sous des fortes pressions.

Pour corriger la théorie, il y a lieu de considérer que les forces qui tendent à rassembler les molécules dans un volume donné seront, d'une part, la pression externe p , et d'autre part, les forces d'attraction intermoléculaires désignées encore sous le nom de pression interne :

$$\text{Pression effective} = \text{Pression externe} + \text{Pression interne.}$$

La pression interne est proportionnelle au carré du nombre de moles par unité de volume :

$$\text{Pression interne} = \frac{a.n^2}{V^2}$$

La constante a est fonction de l'intensité des forces d'attraction et est une caractéristique de chaque gaz.

Compte tenu de ces corrections, la loi des gaz s'écrit :

$$\left(P + \frac{a.n^2}{V^2} \right) (V - n.b) = n.R.T$$

C'est l'équation de Van der Waals, du nom du savant hollandais qui l'établit (1873).

11. L'ETAT LIQUIDE

11.1. STRUCTURE DES LIQUIDES

La théorie cinétique des gaz est basée sur l'absence des forces intermoléculaires. L'étude des gaz réels sous diverses conditions de température et de pression a montré l'existence des forces intermoléculaires. Ces forces deviennent significatives lorsque la pression augmente et la température diminue. Dans ce cas, les molécules se rassemblent en agrégats; le gaz passe ainsi à l'état liquide. A température encore plus basse, le liquide passe à l'état solide. Les états solides et liquides sont appelés "les états condensés de la matière". Ils ont des valeurs de densité plus élevées que celles des gaz.

Dans les liquides, les forces de cohésion entre les molécules sont environ égales aux forces dues à l'agitation thermique. Une particule n'est donc pas liée à un site; elle peut momentanément se libérer des forces de cohésion qui la lient aux molécules voisines et effectuer un déplacement. Celui-ci sera toujours court, sensiblement égal au diamètre moléculaire. Les liquides seront donc peu compressibles.

Contrairement aux gaz dont la structure est totalement désorganisée, les liquides sont caractérisés par une structure ordonnée à courte distance, autour d'une particule. Ces structures ordonnées à courte distance se forment et se détruisent au cours du temps. Par conséquent, les liquides sont des ensembles cohérents mais qui ne présentent pas de structure régulière. Ils prennent la forme du récipient qui les contient.

Il peut arriver que le refroidissement d'un liquide conduise à la formation d'un solide dans lequel l'ordre ne s'est pas réalisé. Dans ce cas, les molécules sont liées à un site bien déterminé, mais la structure correspondante est en fait une structure liquide instantanée. De tels solides sont appelés verres.

11.2. PROPRIETES DES LIQUIDES

11.2.1. La tension superficielle

Les molécules situées à l'intérieur de la masse liquide sont soumises à des forces qui les attirent dans toutes les directions tandis que les molécules de surface ne sont soumises qu'à des attractions qui, au total, les poussent vers l'intérieur du liquide. Ainsi donc, les molécules situées à la surface d'un liquide ressentent une force nette qui les ramène vers l'intérieur. Cette force a donc tendance à rendre minimal le nombre des molécules à la surface du liquide, lequel cherche à épouser une forme dont la superficie est minimale. Cette force place la surface du liquide sous tension comme si, le liquide était recouvert d'une peau hermétique. C'est la "*tension superficielle*". Tous les liquides pour lesquels les forces intermoléculaires sont importantes présentent des tensions superficielles élevées; l'eau en est un bon exemple. C'est la tension superficielle d'un liquide qui explique que les gouttes de celui-ci cherchent à adopter une forme sphérique parce que la sphère est la forme qui pour un volume donné, présente la moindre superficie. Plus la tension est élevée, plus la forme de la goutte se rapproche d'une sphère parfaite. Les valeurs de la tension superficielle de certains liquides sont répertoriées dans le tableau 11.1. On remarque que la tension superficielle a pour unités, celles d'une énergie par unité de surface. La tension superficielle peut être considérée comme l'énergie qui est à fournir pour augmenter la surface d'un liquide.

Par ailleurs, la force de gravité devrait faire en sorte que la goutte coule le long de la surface en formant un film liquide au même moment. Mais la tension superficielle tend à maintenir le liquide sous forme de goutte. Si cette tension est élevée, la goutte liquide se maintient; dans le cas contraire, la goutte se répand en un film.

Tableau 11.1 : Propriétés physiques de divers liquides à 25°C

Composé	Formule	Viscosité (par rapport à l'eau)	Tension superficielle mJ.m ⁻²	Constante diélectrique
Acétone	CH ₃ COCH ₃	0,38	26	20,7
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	27,6	-	100
Benzène	C ₆ H ₆	0,68	29	2,3
Brome	Br ₂	1,2	46	3,5
Eau	H ₂ O	1,00	72	80,1
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	1,2	24	24,25
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	950	63	42
Hexane	C ₆ H ₁₄	0,35	20	1,9
Méthanol	CH ₃ OH	0,61	24	32,7
Octane	C ₈ H ₁₈	0,61	24	2,0

Illustrations:

Le mercure ne mouille pas certaines surfaces. Sa tendance est de former des gouttes distinctes et non un film. Par contre, l'eau mouille beaucoup de surfaces, telle que le verre. Cette aptitude est essentielle si l'eau doit être utilisée comme agent nettoyant. Si la surface du verre est préalablement recouverte d'un film d'huile végétale ou de graisse, l'eau ne mouille plus le verre, et l'on observe des gouttelettes d'eau sur la surface. L'addition d'un détergent dissout la graisse et baisse la tension superficielle de l'eau. Il en résulte que l'eau va à nouveau mouiller le verre.

Le détergent diminue la tension superficielle d'un liquide en se concentrant à la surface de celui-ci. De telles molécules sont appelées des *agents tensioactifs*.

A titre d'exemple la tension superficielle d'une solution du dodécylsulfate de sodium (SDS), NaC₁₂H₂₅SO₃ à 0,1 % est égale à 20 mJ.m⁻², alors que celle de l'eau pure s'élève à 72 mJ.m⁻². Dans une solution détergente, la tension superficielle de l'eau est comparable à celle de la saleté (taches d'huile) sur les vêtements, par exemple, ce qui lui permet d'éliminer ces salissures.

11.2.2. La capillarité

Lorsqu'un liquide comme l'eau est contenu dans un tube en verre, la surface de l'eau est concave et non plate. L'interface eau-air appelé ménisque prend cette forme parce que l'eau mouille le verre, c'est-à-dire que les forces d'adhésion entre les molécules d'eau et la paroi du verre sont suffisamment importantes pour que le liquide adhère à la surface dudit tube. Le véritable niveau de l'eau dans le tube est pris au pied du ménisque.

Par contre, lorsque le mercure est contenu dans un tube en verre, la surface est convexe, parce que le mercure ne mouille pas le verre. Le niveau à prendre en considération est le sommet du ménisque.

Les forces responsables de la concavité du ménisque à l'interface eau-air produisent un phénomène supplémentaire appelé "*capillarité*". Ce phénomène est fort apparenté à la tension superficielle; il s'agit de l'ascension d'un liquide dans un tube de très petit calibre. Il se manifeste lorsque le liquide mouille la surface du tube. La force d'adhésion fait monter le liquide dans le capillaire. La hauteur atteinte par le liquide correspond à l'endroit où la force d'adhésion (ascensionnelle) s'équilibre avec la force de gravitation (vers le bas). Aussi, une colonne d'eau peut être supportée dans un tube.

Plus petit est le diamètre du tube, plus haute la colonne de l'eau pourra être maintenue.

L'eau est drainée par capillarité au sein des tissus vivants des végétaux, des animaux et dans le sol.

11.2.3. La constante diélectrique

La constante diélectrique peut être définie en se référant à la loi de Coulomb, qui stipule que deux corpuscules chargés qui sont séparés par une distance r dans le vide sont caractérisés par une énergie d'interaction qui se calcule d'après l'équation :

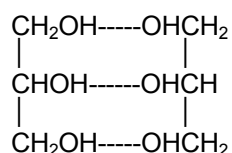
$$F = \frac{Q_1 Q_2}{\varepsilon r^2}$$

où Q_1 et Q_2 représentent respectivement la charge électrique de l'objet 1 et la charge électrique de l'objet 2; r étant la distance qui sépare les deux objets, tandis que ε représente la constante de proportionnalité. Cette constante est appelée "constante diélectrique". Elle reflète la capacité d'un milieu à séparer deux objets électriquement chargés. Dans le vide $\varepsilon = 1$ et pour d'autres milieux ε est plus grand que 1 (par exemple pour l'eau $\varepsilon = 78$).

11.2.4. La viscosité

L'existence entre molécules d'interactions plus ou moins fortes, ou le volume des molécules, font qu'un liquide est très fluide et donc très mobile, ou au contraire moins fluide et peu mobile. Les liquides très fluides (par exemple : l'éther, l'essence) s'écoulent facilement; on dit que leur viscosité est faible. Par contre, les liquides peu fluides (exemples : les huiles, le glycérol) s'écoulent lentement; leur viscosité est forte.

Exemples d'effet des forces de cohésion :



Une molécule de glycérol possède trois groupes OH. Chaque groupe OH est susceptible de contracter une liaison hydrogène avec un groupe d'une autre molécule, conduisant ainsi à trois liaisons hydrogènes par couple. Le glycérol est par conséquent un liquide très visqueux.

De même, une molécule de sucrose possède huit groupes OH, et est susceptible de former huit liaisons hydrogène avec une autre molécule. Le sucrose est par conséquent tellement visqueux que ce n'est plus un liquide, mais un solide.

Exemples d'effet de volume des molécules :

Les hydrocarbures (composés organiques constitués de carbone et d'hydrogène) dont les termes légers constituent l'essence et les termes lourds les huiles de graissage, ne sont pas le siège d'interaction intermoléculaires du fait que la liaison C-H n'est pas polaire. La variation de la viscosité est le simple fait de l'augmentation du volume lorsque l'on passe des termes légers aux termes lourds. Plus les molécules sont lourdes et grosses, donc de forme plus complexe, plus difficilement elles se dégagent les unes des autres.

En d'autres termes, une forte viscosité est le signe d'une certaine difficulté pour les molécules à se déplacer, à glisser les unes par rapport aux autres. On peut ainsi dire que la viscosité d'un fluide est la résistance que ce fluide oppose à l'écoulement.

La viscosité diminue lorsque la température augmente parce que, aux températures plus élevées, les molécules possèdent une énergie cinétique accrue, ce qui leur permet de vaincre plus facilement leurs interactions intermoléculaires.

La viscosité se mesure expérimentalement en chronométrant le laps de temps nécessaire pour qu'un volume donné d'un liquide s'écoule au travers d'un tube étroit. Les viscosités de divers composés sont répertoriées dans le tableau 11.1. Le temps qu'il faut pour qu'un volume donné d'un liquide s'écoule au travers d'un tube capillaire est directement proportionnel à la viscosité dudit liquide et inversement proportionnel à sa masse volumique. La relation fondamentale est :

$$\text{Temps} = \frac{\text{Viscosité}}{\text{Masse volumique}}$$

ou encore : $\text{Viscosité} = \text{Temps} \times \text{masse volumique}$

Si on symbolise la viscosité par η (la lettre grecque êta), on peut alors écrire :

$$\eta = k.t.d$$

où k , t et d représentent respectivement la constante de proportionnalité, le temps et la densité du liquide.

k est une constante qui dépend des dimensions de l'appareil. On peut la mesurer en faisant la mesure avec un liquide de viscosité connue; on l'élimine ensuite en comparant la viscosité de chacun des liquides (viscosité relative). Si l'on connaît la viscosité d'un liquide de densité d_0 et le temps de parcours t_0 , la viscosité du liquide que l'on compare est :

$$\text{On a pour le liquide de référence} \quad \eta_0 = k.t_0.d_0$$

et pour le liquide dont on veut mesurer la viscosité : $\eta = k.t.d$

En faisant le rapport entre les deux équations, on obtient :

$$\eta = \eta_0 \frac{t.d}{t_0.d_0}$$

Les viscosités répertoriées dans le tableau 11.1. ont été déterminé par rapport à l'eau comme liquide de référence.

Exemple :

Supposons que le temps nécessaire pour qu'un certain volume d'eau s'écoule, à 20°C, au travers d'un tube capillaire déterminé soit 37 sec. Le temps requis pour qu'un volume identique de tétrachlorure de carbone s'écoule au travers du même tube capillaire est 56 sec. Sachant qu'à 20°C, les masses volumiques de l'eau et du tétrachlorure de carbone valent, respectivement, 1,00 g.ml⁻¹ et 1,58 g.ml⁻¹. Calculer la viscosité du tétrachlorure de carbone par rapport à celle de l'eau.

Solution

On applique la relation :

$$t.d$$

$$\eta = \eta_0 \frac{t_0 \cdot d_0}{t \cdot d}$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \cdot d}{t_0 \cdot d_0}$$

$$= \frac{(56 \text{ sec}) \times (1,58 \text{ g.ml}^{-1})}{(37 \text{ ses}) \times (1,00 \text{ g.ml}^{-1})} = 2,39$$

Il faut remarquer que les relations ci-dessus ne sont valables que si l'écoulement dans le tube capillaire est laminaire. En outre, elles sont vérifiées seulement si la vitesse et l'énergie cinétique du liquide qui s'écoule dans le tube capillaire sont nulles ou du moins négligeables.

En général, la viscosité varie de manière inverse avec la température. En effet, une augmentation de la température augmente l'agitation moléculaire, et permet de la sorte aux molécules de se dégager et au liquide de pouvoir couler moins lentement. Ainsi, les huiles de graissage utilisées dans les moteurs n'ont pas les mêmes propriétés lubrifiantes, selon que le moteur est froid ou chaud.

11.3. L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

11.3.1. Vaporisation et condensation

Le terme "*vapeur*" désigne communément l'état gazeux de l'eau. Mais ce terme est très généralement employé pour désigner tout gaz en équilibre avec son liquide, quel que soit le corps dont il s'agit. Du reste le passage de l'état liquide à l'état gazeux s'appelle "*vaporisation*".

A la surface d'un liquide et à la température ordinaire, les molécules possédant des énergies cinétiques suffisamment en excès par rapport à la moyenne peuvent vaincre les forces attractives des molécules voisines et s'échapper dans l'état gazeux. La transformation lente d'un liquide en vapeur par sa surface libre est appelée "*évaporation*" ou "*volatilisation*". Très souvent, les termes "évaporation" et "vaporisation" sont indistinctement utilisés pour désigner le passage de l'état liquide à l'état gazeux.

La perte de molécules plus énergétiques d'un liquide par évaporation, réduit l'énergie cinétique moyenne des molécules restantes : la température du liquide baisse. C'est la cause de l'effet de refroidissement ressenti lorsqu'on laisse de l'éther ou de l'acétone s'évaporer à partir de la peau. Aussi, la température d'un liquide ne peut demeurer constante durant l'évaporation, que si de la chaleur est absorbée de l'environnement pour remplacer l'énergie emportée par les molécules évaporées.

D'une manière générale, la vaporisation d'un liquide à température constante, nécessite un apport d'énergie. Celle-ci correspond au travail nécessaire pour vaincre les forces de cohésion et séparer les molécules. On appelle "*chaleur latente de vaporisation*" λ_v , l'énergie nécessaire pour vaporiser une mole de liquide à une température donnée.

La chaleur de vaporisation spécifique est la quantité de chaleur (en kJ.kg^{-1}) nécessaire à faire passer 1 kg d'une substance donnée de l'état liquide à l'état gazeux, à la température d'ébullition concernée.

Lorsque l'évaporation d'un liquide a lieu dans un volume de vapeur vaste et illimité (atmosphère), le processus peut se poursuivre jusqu'à ce que tout le liquide soit évaporé. Par exemple, lorsque les habits humides sont placés à l'air, la vitesse de séchage augmente si la température augmente et si l'habit est bien étalé (pour augmenter la surface d'évaporation) et si le vent souffle. Si l'air est très calme et humide, le séchage a lieu difficilement.

Si les molécules d'une vapeur sont en contact avec le liquide, certaines d'entre elles peuvent retourner à l'état liquide. Ce processus qui est l'inverse de la vaporisation est appelé "*condensation*". Il s'accompagne de la perte par les molécules d'une énergie égale à l'énergie latente de vaporisation, qui est alors cédée au milieu extérieur (la *chaleur de condensation* est égale à la chaleur de vaporisation, changée de signe). Cette énergie correspond au travail produit par les forces de cohésion pour rapprocher les molécules.

On peut en conclure : à quantité de matière égale, l'état gazeux possède une énergie (cinétique et potentielle associée aux forces d'interaction et à leur travail) plus grande que l'état liquide.

La différence d'énergie entre le liquide et son gaz sert de base de fonctionnement du réfrigérateur : un fluide à l'état liquide se vaporise dans une canalisation située à l'intérieur du réfrigérateur, auquel il emprunte sa chaleur de vaporisation; le gaz qui en résulte va se condenser dans une autre partie du circuit située à l'extérieur du réfrigérateur, et rend à l'atmosphère la chaleur prise à l'intérieur. Après plusieurs cycles, l'intérieur du réfrigérateur est suffisamment froid pour permettre la conservation des aliments.

11.3.2. Tension de vapeur

Dans un espace clos (récipient), la vaporisation et la condensation ont lieu simultanément. Au début, il y a plus de molécules qui s'échappent du liquide que de molécules qui y retournent; la pression du gaz augmente. Mais plus la pression dans le gaz augmente, plus les retours à l'état liquide sont fréquents. Il arrive un moment où la pression dans le gaz est telle que le nombre de molécules quittant le liquide et y retournent, pendant un intervalle de temps donné, est le même. On atteint un équilibre stationnaire caractérisé à la température considérée, par la saturation en vapeur de l'espace au dessus du liquide, et par une pression constante dite "*pression de vapeur*" ou (*tension de vapeur*) du liquide. Cette pression est la mesure de la tendance des molécules à passer de l'état liquide à l'état gazeux.

Donc, à la température ordinaire, pour tous les liquides, l'espace libre de leur surface est toujours occupé par une quantité plus ou moins grande du gaz correspondant. La forme liquide n'existe jamais seule. La quantité de gaz à la surface est proportionnelle à la pression de vapeur du liquide. Les liquides dont la pression de vapeur est élevée sont dits "*volatils*". Dans le cas contraire ils sont dits "*non volatils*".

L'éther diéthylique et l'acétone sont des liquides très volatils. L'eau, à la température ordinaire est un liquide modérément volatil; à 25°C sa pression de vapeur est de 23,8 mm Hg. La pression de vapeur ne dépend ni du volume du liquide ni de celui de la vapeur. Elle dépend en grande approximation de la température.

Un diagramme de la tension de vapeur en fonction de la température est appelé "courbe de la tension de vapeur" (tableau 11.2).

Tableau 11.2 : Tension de vapeur de l'eau à l'équilibre

t°C	P(atm)	P(mmHg)
0	0,0060	4,6
5	0,0086	6,5
10	0,0121	9,2
15	0,0168	12,8
20	0,0230	17,4
25	0,0313	23,8
30	0,0418	31,6
35	0,0555	42,2
40	0,0728	55,3
45	0,0946	71,9
50	0,122	92,5
55	0,155	118,0
60	0,197	149,4
65	0,247	187,5
70	0,308	233,7
75	0,380	289,1
80	0,467	355,1
85	0,571	433,6
90	0,692	525,8
95	0,834	633,9
100	1,000	760,0

105	1,192	906,1
110	1,414	1074,6
120	2,00	1520

On peut obtenir une relation linéaire entre la pression de vapeur et la température si le logarithme de la pression de vapeur $\log P$ est exprimé comme une fonction de l'inverse de la température en °K.

$$\log P = -\frac{A}{T} + B$$

Exemple :

Un échantillon d'eau de 0,0896 g est placé dans une enceinte de 250 ml. Y aura-t-il de l'eau en phase liquide si la température est maintenue à 70° ?

Solution :

On calcule, dans un premier temps, la pression exercée en supposant que la totalité de l'eau se trouve à l'état gazeux. Si cette pression est supérieure à la tension de vapeur de l'eau à l'équilibre à 70°C, il en résultera une condensation d'une partie de l'eau jusqu'à ce que la pression soit égale à la tension de vapeur à l'équilibre. Si la pression est inférieure à la tension de vapeur à l'équilibre, il s'ensuit qu'aucun liquide ne sera présent. La pression se calcule comme suit :

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{et sachant que } n = \frac{0,0896 \text{ g}}{18,02 \text{ g.mol}^{-1}} \quad R = 0,0821 \text{ l.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}; \quad T = 343 \text{ °K}; \quad V = 0,250 \text{ l}$$

on obtient : $P = 0,560 \text{ atm} = 425 \text{ mmHg}$

Problème d'application

D'après le tableau 11.1, la tension de vapeur de l'eau à l'équilibre à 70°C est égale à 233,7 mmHg. Il en résulte qu'une partie de la vapeur d'eau se condensera jusqu'à ce que la pression atteigne 233,7 mmHg. Calculer la masse d'eau qui se condensera. Réponse : 0,0404 g

11.3.3. Humidité relative

La tension de vapeur dans l'atmosphère se décrit en termes d'humidité relative. L'humidité relative est le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) et la tension de vapeur de l'eau à l'équilibre à la même température ($P^{\circ}\text{H}_2\text{O}$), multiplié par 100. Cette relation peut être exprimée par l'équation :

$$\text{Humidité relative} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^{\circ}\text{H}_2\text{O}} \times 100$$

A 20°C, la tension de vapeur de l'eau vaut, à l'équilibre, 17,4 mmHg. Si la pression partielle de l'eau dans l'air est égale à 11,2 mmHg, il s'ensuit alors que l'humidité relative vaut :

$$\text{Humidité relative} = \frac{11,2 \text{ mmHg}}{17,4 \text{ mmHg}} \times 100 = 64,4 \%$$

Si la température de l'air est abaissée jusqu'à 13°C, c'est-à-dire jusqu'à la température pour laquelle la tension de vapeur de l'eau à l'équilibre vaut 11,2 mmHg, l'humidité relative vaut alors :

$$\text{Humidité relative} = \frac{11,2 \text{ mmHg}}{11,2 \text{ mmHg}} \times 100 = 100 \%$$

A 13°C, de l'air qui contient de la vapeur d'eau caractérisée par une pression partielle de 11,2 mmHg, est saturé par cette vapeur d'eau. A cette température, la vapeur d'eau commence à se condenser sous forme de rosée ou de brouillard, qui est constitué de fines gouttelettes d'eau en suspension. La température de l'air à laquelle l'humidité relative atteint 100 % est appelée *point de rosée*. La plupart des gens commencent à se sentir mal à l'aise lorsque le point de rosée dépasse 20°C, et de l'air dont le point de rosée est au-dessus de 24°C est généralement considéré comme étant extrêmement humide et lourd.

Exemple :

Calculer l'humidité relative ainsi que le point de rosée pour un jour au cours duquel la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air valait 22,2 mmHg, la température étant égale à 30°C. La tension de vapeur de l'eau à l'équilibre correspond à 31,6 mmHg à 30°C (tableau 11.1).

Solution :

En appliquant la relation

$$\text{Humidité relative} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^{\circ}\text{H}_2\text{O}} \times 100$$

on obtient:

$$\text{Humidité relative} = \frac{22,2 \text{ mmHg}}{31,6 \text{ mmHg}} \times 100 = 70,3 \%$$

Le point de rosée est la température à laquelle la tension de vapeur de l'eau à l'équilibre est égale à 22,2 mmHg. D'après le tableau 11.1, ce point se situe aux alentours de 24°C. Ce devrait être une journée fort lourde, où on se sentait sûrement mal à l'aise.

Problème d'application

Calculer le point de rosée correspondant à une journée au cours de laquelle l'humidité relative valait 78% à 20°C. Réponse : environ 17°C.

11.3.4. Ebullition

Aussi longtemps que la tension de vapeur d'un liquide est inférieure à la pression extérieure, seules les molécules de la surface du liquide peuvent s'évaporer. Lorsque la pression de vapeur, par élévation de température ou par diminution de la pression ambiante, devient égale à cette dernière, les

molécules de tout le liquide commencent à bouillir. Le phénomène s'appelle "ébullition". La température à laquelle la pression de vapeur du liquide devient égale à la pression ambiante, est appelée "*point d'ébullition*" (T_E) du liquide. L'ébullition provient du fait que lorsqu'un liquide est chauffé dans un récipient ouvert à l'atmosphère, la vaporisation a lieu à travers le liquide au lieu de la surface tout simplement. Les bulles (poches) de vapeur se forment à l'intérieur de la masse du liquide et sortent à la surface en s'échappant.

On peut constater, si l'on a mis un thermomètre dans le liquide que la température reste constante pendant toute la durée de l'ébullition. La dernière goutte de liquide est à la température où l'ébullition a commencé.

Le point d'ébullition d'un liquide varie avec la pression ambiante. Cette dépendance de la pression est utilisée pour des substances à haut point d'ébullition ou sensibles à la température; on abaisse leur température d'ébullition en diminuant la pression extérieure.

Le point d'ébullition normal (sous exactement 1 atm) de l'eau est 100°C. Si la pression extérieure est inférieure à 1,00 atm, la température à laquelle la tension de vapeur de l'eau liquide égalera cette pression sera inférieure à 100°C. Ainsi par exemple, la ville de Mexico se situe à 2260 m d'altitude. A cette altitude, la pression atmosphérique est de l'ordre de 0,75 atm, de sorte que l'eau y bout à 92°C. Dans une casserole à pression, par contre, lorsque la pression y atteint 2,0 atm, l'eau bout à 120 °C. Etant donné que la pression atmosphérique diminue lorsque l'altitude augmente et parce que la vitesse de cuisson des aliments dépend de la température, il faut manifestement plus de temps pour cuire un aliment dans de l'eau bouillante contenue dans un récipient à ciel ouvert aux hautes altitudes par rapport au temps requis au niveau de la mer. Pour cuire un oeuf à près de 3000 mètres d'altitude, il faut compter environ 5 minutes pour qu'il soit au même point qu'un autre qui a été bouilli durant 3 minutes au niveau de la mer.

11.3.5. Distillation

Une grande application de l'ébullition des liquides est la séparation de composants différents d'un mélange, lesquels composés bouillissent à des températures suffisamment différentes. Cette méthode de séparation s'appelle "*distillation*". Le mélange à résoudre est placé dans un ballon raccordé à un réfrigérant descendant, au moyen d'une tête à distiller, dans laquelle est plongé un thermomètre, dont la douille s'arrête au niveau de l'ouverture du réfrigérant. Lorsque la différence de température d'ébullition des composants du mélange est faible, il peut être nécessaire d'utiliser une colonne à distiller. C'est une colonne verticale (remplie par exemple de billes de verres), fixée sur le ballon entre la tête à distiller et le réfrigérant. L'eau coule à contre courant dans le réfrigérant. Les vapeurs de composants passent à travers la colonne où s'opère la séparation; c'est la vapeur du liquide le plus volatil qui arrive en premier dans le réfrigérant, où elle se condense. Le condensat est recueilli dans un récipient au bas du réfrigérant (pour les détails voir manuel de travaux pratiques).

Lorsque le produit à distiller se décompose avant sont point d'ébullition, où si ce point est très élevé, il sera plus commode d'opérer la distillation sous pression réduite, en vidant l'air de l'appareil, au moyen d'une trompe à eau ou d'une pompe à vide.

Sous certaines conditions (chauffage lent, mauvais mélange), un liquide peut être chauffé sans bouillir au-dessus de sa température d'ébullition. Une vaporisation soudaine peut alors être provoquée par la moindre secousse ou par l'addition d'un auxiliaire d'ébullition. Cette ébullition est en général si violente qu'une grande partie du liquide gicle hors du récipient.

Un phénomène analogue est le "choc". Les petites bulles de vapeur ne montent pas régulièrement à la surface du liquide, mais se rassemblent au fond du récipient en grosses bulles de vapeur qui, soudain, remontent à la surface par chocs puissants. Ce phénomène est souvent observé avec les liquides qui contiennent un dépôt solide.

On peut éviter les retards d'ébullition en ajoutant un auxiliaire d'ébullition. Les auxiliaires d'ébullition suivants sont couramment employés :

- Pierres à distiller (pierre poreuse de la grandeur d'un grain de riz). Elles n'agissent qu'à pression normale. En chauffant le liquide, une partie de l'air contenu dans les pores se dégage par dilatation sous la forme de petites bulles de gaz. A la température d'ébullition, la formation de vapeur est facilitée par les bulles d'air restantes et les arêtes vives de l'auxiliaire d'ébullition. Une fois refroidies, ces pierres ne sont plus efficaces. Cette méthode empêche une surchauffe

du liquide par effet de mélange.

- Capillaires d'ébullition. Ces tubes de verre aussi fins qu'un cheveu sont fermés à une extrémité s'ils sont employés à pression normale et ouverts des deux côtés s'ils sont utilisés à pression réduite. Les petites bulles qui s'en échappent facilitent l'ébullition.

11.3.6. Point critique

Si un liquide est chauffé dans un récipient fermé, l'ébullition n'a pas lieu. Au lieu de cela, la température et la pression de vapeur augmentent continuellement. Dans certains cas, des pressions plusieurs fois élevées que la pression normale peuvent être atteintes.

Lorsqu'on chauffe un volume normal d'un liquide dans un tube scellé, on peut faire les deux observations suivantes :

- la masse volumique du liquide diminue et celle de la vapeur augmente; et éventuellement elles deviennent identiques;
- le ménisque entre le liquide et la vapeur devient moins distinct et peut disparaître.

Le point auquel les deux conditions sont réalisées est appelé "*point critique*". La température ainsi que la pression à ce point sont également appelées "*température critique*" et "*pression critique*". Au delà de cette température, le liquide ne peut pas exister, quelle que soit la pression.

On peut définir le point critique autrement :

- c'est la condition de température et de pression où le liquide et sa vapeur deviennent identiques et ne peuvent être distingués;

- c'est la plus haute température à laquelle l'état liquide d'une substance peut exister;
- c'est la plus haute température à laquelle il est possible d'obtenir un liquide à partir d'un gaz en appliquant tout simplement la pression;
- c'est le point le plus élevé (température et pression) dans la courbe de la pression de vapeur.

Les substances qui ont une température critique au dessus de la température ambiante, peuvent être liquéfiées à cette température en appliquant une pression suffisante à l'état gazeux. Celles qui ont des températures critiques en dessous de la température ambiante requièrent pour être liquéfiées, l'augmentation de la pression et la diminution de la température simultanément.

12. L'ETAT SOLIDE

12.1. STRUCTURE DES SOLIDES

Dans les solides, les forces de cohésion entre les molécules sont supérieures aux forces dues à l'agitation thermique. Chaque particule est logée dans une case dans laquelle les seuls mouvements possibles sont des mouvements de vibration d'amplitude restreinte autour d'une position moyenne. Les particules sont organisées en une structure régulière.

Les *solides* peuvent être soit *amorphes*, sans organisation régulière comme le verre ou les matières plastiques, soit *cristallisés*. La forme solide la plus stable est la forme cristalline qui se caractérise par une grande régularité dans la disposition des particules constitutives : atomes, ions ou molécules. Dans ce cours, l'étude de la phase solide sera limitée à celle de cristaux. Suivant la nature des forces qui retiennent entre elles les particules constitutives du cristal, on distingue quatre types de solides cristallins : les *solides métalliques*, les *solides ioniques*, les *solides moléculaires* et les *solides covalents*.

Lorsque les électronégativités des atomes liés sont suffisamment différentes, il se produit un transfert d'électrons de l'élément le moins électronégatif vers le plus électronégatif; ceci se réalise souvent lorsqu'un métal est lié à un non-métal. Le solide formé est alors un solide ionique, constitué d'ions répartis de manière régulière. Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

Les solides métalliques sont formés par des éléments (éventuellement des mélanges d'éléments) dont les atomes s'arrangent en une structure régulière. Forment des solides métalliques, les éléments, qui dans la classification périodique des éléments, se trouvent en dessous ou à gauche d'une ligne définie par B, Si, As, Te, At. Les métaux sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

Lorsque les éléments liés ont des électronégativités voisines, le solide correspondant est formé de molécules dont l'arrangement régulier détermine la structure. Dans ces solides moléculaires, les forces qui existent entre les molécules sont faibles, ils fondent et s'évaporent à des températures relativement basses. Ils sont mauvais conducteurs. Outre de nombreux corps composés, certains éléments forment des cristaux moléculaires; ce sont ceux qui, dans la classification périodique se situent au dessus ou à droite de la ligne B, Si, As, Te, At.

On appelle solides covalents des solides dans lesquels les particules élémentaires sont des atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes. De tels solides sont doués d'une grande dureté, d'une faible volatilité et sont des mauvais conducteurs.

12.1.1. La maille cristalline

Dans un solide cristallin, les particules élémentaires (ions, atomes, molécules) se répartissent de façon régulière faisant apparaître des motifs élémentaires qui se répètent dans l'espace. La *maille* est le motif fondamental à partir duquel le cristal peut être reproduit par une simple juxtaposition.

Cette structure peut être décrite par la maille représentée en pointillé. Il suffit en effet, pour reproduire la structure cristalline de juxtaposer les motifs élémentaires ainsi obtenus.

La figure ci-dessous représente une structure cristalline imaginaire à deux dimensions.

Un cristal réel s'étend dans les trois dimensions et la maille élémentaire sera l'élément de volume représentatif de la structure cristalline. La figure ci-dessous représente la maille du cristal de chlorure de sodium.

Dans ce schéma, les ions Cl^- sont représentés par des sphères blanches et les ions Na^+ par des cercles hachurés. Chaque ion occupant un sommet, appartient en commun à huit mailles. Huit ions chlorures sont dans le cas. Les ions qui occupent le centre d'une face appartiennent chacun à deux mailles. Ce cas est réalisé pour 6 ions chlorures.

Il faut noter que dans tout cristal, existent des défauts de périodicité.

12.1.2. Les cristaux métalliques

Dans la plupart de métaux, la structure réalisée est une structure en empilement compact. Dans une telle structure, les atomes se disposent de manière à occuper un minimum de place. Considérons le métal nickel, et assimilons les ions Ni^{++} à des sphères que dans une première couche, nous disposons en rangées décalées d'un demi diamètre. Cet arrangement réalise la compacité maximale de la première couche. Les sphères sont dessinées en trait plein.

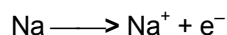
Les ions de la couche supérieure vont alors se placer dans les creux de la première couche. Ces sphères sont représentées en pointillé. Les ions de la troisième couche se placent dans les creux de la deuxième couche. Deux dispositions sont possibles: les sphères de la troisième couche peuvent se superposer à celles de la première couche (positions 1, 2, 3, 4 par exemple) ou bien correspondre à des creux non seulement de la deuxième couche, mais aussi de la première couche. Dans le premier

cas, les sphères de la troisième couche se superposent exactement à celles de la première couche, des dispositions identiques des sphères dans le plan se retrouvent toutes les deux couches. L'arrangement correspondant est appelé *assemblage hexagonal compact*. Dans le deuxième cas, des dispositions identiques ne se retrouvent que toutes les trois couches: *assemblage cubique compact*. La maille élémentaire dans ce dernier assemblage est la maille cubique à faces centrées, analogue à celle du chlorure de sodium. Dans certains métaux, au lieu de l'empilement compact, on trouve parfois une structure dans laquelle la maille élémentaire est un cube dont les sommets et le centre sont occupés par des atomes: *maille cubique centrée*. Cette structure est réalisée dans le cristal de fer à température normale. Les métaux alcalins présentent également la structure cubique centrée.

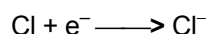
12.1.3 Les cristaux ioniques

La formation d'un cristal ionique de chlorure de sodium implique les étapes suivantes:

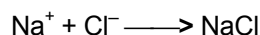
1) L'ionisation dans le vide des atomes métalliques, qui exige par atome une énergie égale à l'énergie d'ionisation:



2) La fixation de l'électron sur l'atome du non-métal libère une quantité d'énergie égale à l'affinité électronique. Cette étape se réalise également dans le vide.



3) Le rapprochement des cations et anions qui libère une énergie correspondant à l'énergie d'attraction des ions des signes contraires, diminuée de l'énergie de répulsion des ions de même signe.



L'énergie réticulaire est déterminée par l'arrangement des anions et des cations au sein du cristal. La différence essentielle entre la structure des solides métalliques et des solides ioniques est due au fait que les premiers sont dus à l'arrangement d'ions de même signe et même propriétés, tandis que dans les seconds, chaque ion est entouré d'ions de signe contraire.

La structure des cristaux ioniques est réglée par des considérations géométriques; les diamètres des cations et anions mis en présence sont déterminants. On constate que dans une famille, la taille des ions augmente avec le poids atomique et que les cations sont pratiquement tous plus petits que les anions.

Les nombres de coordination les plus fréquents dans les cristaux ioniques sont 8, 6 et 4. Dans le cas d'une coordinence 8, le cation est au centre d'un cube dont chacun des sommets est occupé par un anion. Dans le cas d'une coordinence 6, le cation occupe le centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des anions. Lorsque le nombre de coordination est 4, le cation est entouré de 4 anions disposés aux sommets d'un tétraèdre dont il occupe le centre. Chacune de ces configurations réalise un compromis entre les forces de répulsion qui existent entre ions de même charge et les forces d'attraction qui se réalisent entre ions de charges opposées. La coordinence est imposée par les dimensions relatives des ions liés.

Soient r_+ et r_- respectivement les rayons du cation et de l'anion. Pour chaque arrangement; il existe une valeur critique du rapport r_+/r_- en dessous duquel la coordination envisagée n'est plus possible. Il a été montré que lorsque le rapport r_+/r_- devient inférieur à 0,414, la coordination octaédrique n'est plus possible et les ions adoptent la coordination tétraédrique. On sait en effet que dans un triangle rectangle, le carré de l'hypoténuse est égal à la somme des carrés des deux autres côtés:

$$(2r_-)^2 + (2r_-)^2 = (2r_- + 2r_+)^2$$

r_- et r_+ n'étant pas connus, cette équation ne peut pas être résolue en fonction des valeurs de r_-

et r_+ . Elle peut cependant être résolue en fonction du rapport r_+/r_- .

On a :

$$8r_-^2 = 4r_-^2 + 4r_+^2 + 8r_+ \cdot r_-$$

$$4r_+^2 + 8r_+ \cdot r_- - 4r_-^2 = 0$$

$$\frac{r_+^2}{r_-^2} + 2\frac{r_+}{r_-} - 1 = 0$$

On est en présence d'une équation du second degré dont les solutions sont:

$$r_+/r_- = -1 \pm \sqrt{2}$$

La solution négative n'ayant pas de signification physique, on a :

$$r_+/r_- = -1 + 1,414 = 0,414$$

Dès que la valeur du rapport r_+/r_- devient inférieure à la valeur critique 0,414, la coordination octaédrique n'est plus possible.

Les valeurs critiques ont été calculées également pour les autres configurations; les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 12.1 : Valeurs critiques de quelques configurations cristallines.

Nombre de coordination du cristal	Configuration	r_+/r_- critique
3	trigonale	0,155
4	tétraédrique	0,225
6	octaédrique	0,414
8	cubique	0,732

Les valeurs des rayons de quelques cations et anions sont groupées dans le tableau suivant :

Tableau 12.2 : Rayons ioniques (en Å) de quelques cations et anions.

Li ⁺ 0,6	Be ⁺⁺ 0,31	Al ⁺⁺⁺ 0,50	Zn ⁺⁺ 0,74
Na ⁺ 0,95	Mg ⁺⁺ 0,65	Cu ⁺ 0,96	Cd ⁺⁺ 0,97
K ⁺ 1,33	Ca ⁺⁺ 0,99	Ag ⁺ 1,26	Hg ⁺⁺ 1,10
Rb ⁺ 1,48	Sr ⁺⁺ 1,13	Au ⁺ 1,37	Fe ⁺⁺ 0,75
Cs ⁺ 1,69	Ba ⁺⁺ 1,35		Fe ⁺⁺⁺ 0,60
Co ⁺⁺ 0,72	H ⁻ 2,08	Br ⁻ 1,95	
Ni ⁺⁺ 0,70	F ⁻ 1,36	Sc ²⁻ 1,98	
Cr ⁺⁺⁺ 0,64	O ²⁻ 1,40	I ⁻ 2,16	
Mn ⁺⁺ 0,62	Cl ⁻ 1,81	Te ²⁻ 2,21	
NH ₄ ⁺ 1,48	S ²⁻ 1,84		

12.1.4. Les cristaux moléculaires

Un cristal moléculaire n'est plus composé d'atomes ou d'ions, mais bien de molécules nettement distinctes.

Au fur et à mesure que la différence, d'électronégativité entre les éléments liés diminue, le

caractère covalent de la liaison augmente. La distance entre les atomes joints par ce lien de covalence est inférieure à celle qui existe entre chacun de ces atomes et tout autre atome du cristal. L'entité moléculaire devient réelle et sert de base à l'édification du cristal. Le schéma suivant illustre la différence existant entre un cristal ionique et un cristal moléculaire.

Tout comme il est difficile de faire une distinction nette entre la liaison ionique et la liaison covalente polaire, il est difficile de tracer une frontière entre les solides ioniques et les solides moléculaires. Si l'on considère les oxydes des éléments de la deuxième période, on constate que Li_2O est parfaitement ionique alors que BeO montre des écarts par rapport au cristal ionique idéal. Dans la troisième période, Na_2O et MgO sont des cristaux ioniques; des écarts se manifestent pour Al_2O_3 . Ces comparaisons mettent en évidence l'influence de l'électronégativité sur le type de solide obtenu; des écarts par rapport au cristal ionique idéal se manifestent dès que la différence d'électronégativité entre les atomes liés devient inférieure à 2.

12.1.5 Les cristaux à infrastructures covalentes

Le motif élémentaire d'un solide covalent est l'atome. Les divers atomes constitutifs du solide sont reliés entre eux par des liens de covalence qui font du cristal une molécule géante. Cette propriété confère au cristal une solidité remarquable qui se traduit par des points de fusion et d'ébullition particulièrement élevés, une dureté et une insolubilité exceptionnelles. Dans le cas du carbone par exemple, chaque atome peut former quatre liaisons dirigées suivant les sommets d'un tétraèdre dont il occupe le centre. Il se forme ainsi un réseau tridimensionnel d'atomes de carbone liés les uns aux autres: c'est le diamant.

D'autres solides covalents sont le carbure de silicium SiC ou carborundum (remplacement d'un atome de carbone sur deux par un atome de silicium) et l'azoture de bore BN ou borazon. Ces solides sont des mauvais conducteurs de l'électricité; contrairement à ce qui se passe dans les métaux, les électrons externes engagés dans des liaisons sont localisés.

Tableau 12.3 : Les diverses variétés de solides

Type de solide	Particules constitutives	Type des d'attraction	Propriétés générales	Exemples
Cristal métallique	Cations localisés constituant un réseau et électrons délocalisés	Orbitales moléculaires	Bon conducteur de l'électricité	Na, Ag, Cu
Cristal ionique	Cations et anions	Electrostatique	Durs et cassants point de fusion élevés, médiocre conducteur de	NaCl, KCl, CaO

Cristal	Molécules	Van der Waals	l'électricité Tendre, point de fusion bas, médium conducteur de l'électricité	CO ₂ , I ₂ ,
Cristal à infrastructure covalente	Atomes	Canevas étendu de liaisons covalentes	Très dur, point de fusion élevé	C, SiC, SiO ₂
Amorphe	Groupes de molécules	Variable	Absence d'un point de fusion net	Verres, plastiques

12.2. L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE

Lorsqu'on augmente la température d'une substance solide (cristallin), les atomes, ions ou molécules constitutifs subissent de plus en plus des vibrations ou oscillations vigoureuses, susceptibles de détruire le réseau cristallin. Les atomes, ions ou molécules constitutifs gagnent un volume libre supplémentaire dans lequel ils se déplacent. La substance solide passe ainsi à l'état liquide. Ce processus est appelé "*fusion*". Le processus inverse, c'est-à-dire la conversion d'un liquide en un solide s'appelle "*congélation*". La température à laquelle un liquide pur congèle et celle où le solide pur correspondant fond est normalement identique. A cette température, appelée aussi *point de fusion* du solide ou *point de congélation* du liquide, le solide et le liquide sont en équilibre dynamique.

Lorsqu'on fournit de la chaleur à un mélange de solide et de liquide en équilibre, le solide se convertit graduellement en liquide, alors que la température reste constante. Lorsque tout le solide a fondu, la température commence à l'élever.

Par contre, le refroidissement d'un mélange de solide et de liquide en équilibre provoque la conversion complète du liquide en solide.

La quantité de chaleur requise pour convertir une quantité donnée de solide en liquide (sans provoquer une augmentation de la température) est appelée "*chaleur latente de fusion*". Quand un liquide congèle, il libère de la chaleur de fusion (λ_f).

Un exemple bien connu de la fusion est celui de la glace à 0°C. A cette température, la glace et l'eau liquide en contact avec l'air sous la pression atmosphérique normale, sont en équilibre. La chaleur de fusion de la glace est de 79,8 cal/g.

Une méthode simple pour déterminer le point de congélation d'un liquide est de mesurer la température d'un échantillon de liquide continuellement au fur et à mesure qu'il est refroidi. La température décroît avec le temps jusqu'à ce que le point de congélation est atteint. Dès que le solide commence à se former, la température reste constante jusqu'à ce que tout le liquide ait congelé. Ensuite elle se remet à diminuer.

Le graphique qui représente la variation de la température en fonction du temps est dit *courbe de refroidissement*.

Le passage de l'état désordonné du liquide à l'état ordonné du solide cristallin s'accompagne généralement d'une réduction de volume puisque les molécules se serrent davantage dans le solide. Le solide a donc une masse volumique plus grande que celle du liquide. Cependant cette contraction est faible étant donné que les molécules sont déjà proches dans le liquide.

L'eau fait exception; elle se dilate en se congelant, c'est ce qui explique que la glace flotte sur l'eau. A 0°C, sa masse volumique est 0,9168 kg par litre et celle de l'eau 0,9998 kg par litre. Ceci est dû au fait que, dans la glace, pour former des liaisons hydrogène aussi nombreuses et fortes que possible, les molécules d'eau adoptent une disposition spatiale qui comporte des cavités.

Il arrive parfois qu'un liquide soit refroidi en dessous de son point normal de congélation sans que celle-ci ne commence encore. Il s'agit de la *surfusion*. C'est un état d'équilibre métastable. Cette situation survient généralement lorsque la température est abaissée de manière assez rapide. La viscosité du milieu devient telle que les molécules n'ont plus assez de mobilité pour former des germes cristallins (îlots de molécules ordonnées). Une perturbation minime (agitation, frottement sur la paroi du récipient, introduction d'un petit cristal du solide) provoque alors une évolution rapide du système qui se transforme en solide. Le solide obtenu de la sorte est généralement dans l'*état amorphe*, ou *état vitreux*.

Ce n'est pas un état ordonné. Les molécules s'y trouvent quasi immobilisées dans l'état de désordre qui caractérisait l'état liquide.

Un exemple typique de solide vitreux est le verre. Il est obtenu par solidification de la silice fondue, qui est très visqueuse. Il subit inversement par chauffage une fusion pâteuse. Il arrive qu'il cristallise en perdant sa transparence et en devenant plus ou moins opaque.

Lorsqu'un liquide en surfusion commence à congeler, sa température s'élève de nouveau vers le point de congélation normal.

12.3 L'EQUILIBRE SOLIDE-VAPEUR

Bien qu'en général, les volatilités des solides ne sont pas aussi grandes que pour les liquides, il existe des cas de vaporisation des solides. Le passage direct des molécules de l'état solide à l'état gazeux est appelé "*sublimation*". Ce passage se caractérise par une chaleur de sublimation, une pression de sublimation et une courbe de sublimation.

Peu de solides, parmi la multitude de produits chimiques, peuvent être sublimés. Les solides sublimables présentent la plupart du temps une pression de vapeur élevée à température ambiante. Ils sont reconnaissables à leur forte odeur.

Si l'on enferme un corps sublimable dans un récipient mis sous vide, il se forme un équilibre entre le solide et la vapeur.

Si la température augmente, la pression de vapeur du corps solide va s'élever jusqu'à ce que le point de sublimation soit atteint, c'est à dire jusqu'à ce que la pression de vapeur soit égale à la pression environnante.

Si la substance fond au-dessous du point de sublimation, elle peut toutefois être sublimée, pour autant que la pression environnante soit diminuée en conséquence.

Exemples :

- la neige sublime sans fondre lors de jours d'hiver froids et secs;
- la lessive gelée, pendue dehors, va sécher.

13. LE DIAGRAMME D'ETATS DES CORPS PURS

13.1. INTRODUCTION

Dans l'étude des équilibres physico-chimiques, on fait un appel fréquent à la notion de *phase*. D'une manière générale, définie au niveau macroscopique, une phase est une portion physiquement homogène d'un système. Une phase peut être constituée d'un seul ou de plusieurs corps. De même, un corps peut, dans un système donné, se retrouver dans plusieurs phases différentes.

Dans le cas particulier du diagramme d'états, une phase désigne la partie du système correspondant à un état physique déterminé. Un corps dans chacun de ces états constitue une phase. Ainsi, dans un système eau-glace, la glace constitue la phase solide et l'eau la phase liquide.

Exemples :

- Le système dans lequel l'eau est en équilibre avec sa vapeur est composé de deux phases (liquide et vapeur) et d'un constituant (l'eau).
- Le système dans lequel une solution de chlorure de sodium dans l'eau est en équilibre avec la vapeur d'eau est composé de deux phases (liquide et vapeur) et de deux constituants : H_2O et $NaCl$;
- Le système eau-huile comporte deux phases, car ces deux liquides ne sont pas miscibles.

La plupart des corps purs peuvent exister dans les trois états physiques : solide, liquide et gazeux. L'existence simultanée de plusieurs états physiques correspond à un état d'équilibre physico-chimique. Comme nous l'avons souligné précédemment, un gaz en équilibre avec un solide ou un liquide s'appelle "vapeur". Les lois des gaz ne sont pas applicables d'une manière rigoureuse aux vapeurs : le comportement de celles-ci est réglé par des lois d'équilibre.

L'équilibre entre deux états physiques différents est réalisé lorsque le système n'est le siège d'aucune transformation. Dans le cas d'un équilibre entre l'état liquide et l'état gazeux (vapeur) d'un corps pur quelconque, le nombre de molécules qui en l'unité de temps, passent de l'état liquide à l'état gazeux est rigoureusement égal au nombre de molécules effectuant dans le même intervalle de temps, la transformation inverse. Ces considérations peuvent être étendues aux équilibres solide-liquide et solide-vapeur. L'équilibre physico-chimique est donc comme l'équilibre chimique un équilibre dynamique.

L'équilibre d'un système est stable si une légère modification d'une de ses variables entraîne un léger déplacement de l'équilibre, et si la suppression de cette modification ramène le système dans son état initial. Par contre, un système est en état d'équilibre instable ou métastable si une légère perturbation provoque une transformation nette qui ne s'inverse pas par retour aux conditions initiales.

L'équilibre physico-chimique est régie par la *loi de Lechâtelier* : tout système soumis à une modification d'une de ses variables d'état, évolue de manière à modifier cette variable dans le sens opposé.

Exemple :

Si on élève la température d'un système en équilibre, le système évolue de manière à absorber cette augmentation de température en subissant une transformation endothermique.

13.2. DIAGRAMME DES PHASES

La courbe de tension de vapeur d'une substance pure peut être combinée à deux autres courbes forts utiles, à savoir la courbe de sublimation et la courbe de fusion, de manière à obtenir un seul graphique qu'on appelle un diagramme de phases (figure 13.1).

Le diagramme d'états des corps purs couvre à la fois les trois états solide (cristallin), liquide et gazeux, et les trois équilibres de transformation auxquels ils peuvent participer deux par deux. Ce diagramme permet de déterminer dans quel(s) état(s) se trouve un corps dans des conditions déterminées, ou de prévoir les effets d'une modification de ces conditions.

13.2.1. L'allure générale du diagramme

La figure 13.1 représente l'allure générale du diagramme d'états de la plupart des corps purs. Les coordonnées sont la pression et la température, variables responsables des changements d'état des corps.

Ce diagramme comporte :

- Trois régions du plan (I, II, III) correspondant aux domaines d'existence de chacun des trois états; le solide ne peut pas exister hors de la zone I, de même que le liquide ou le gaz ne peuvent exister hors des zones II et III.

- Trois courbes (S, F et V), correspondant chacune à la coexistence de deux états (deux phases en équilibre); ces deux états coexistent avec un échange permanent de matière entre les deux phases, dans les deux sens.

La courbe S correspond à l'équilibre solide-gaz; c'est la courbe de pression de vapeur du solide en fonction de la température, ou la courbe de sublimation.

La courbe V correspond à l'équilibre liquide-gaz. C'est la courbe de la pression de vapeur du liquide en fonction de la température, ou la courbe de vaporisation, elle s'arrête au point critique M.

La courbe F relative à l'équilibre solide-liquide, est la courbe de fusion.

Si l'on s'écarte de l'une de ces courbes, on entre dans le domaine d'existence exclusive de l'un des états, et la phase correspondant à l'autre disparaît totalement.

- Un point particulier, le point triple (O) où les trois courbes se rencontrent. En ce point, mais en ce point seulement, le solide, le liquide et le gaz coexistent en équilibre. Si l'on s'écarte de ce point en suivant l'un des courbes, l'une des trois phases disparaît et il n'en reste que deux en équilibre.

13.2.2. Comment lire un diagramme d'état ?

Il s'agit d'utiliser le diagramme pour prévoir l'état, ou l'évolution d'un système en fonction des conditions de pression et de température.

A chaque couple de valeurs de pression et de température correspond un état bien déterminé (solide, liquide, gazeux, équilibre solide-liquide, équilibre liquide-vapeur, équilibre solide-vapeur, équilibre solide-liquide-vapeur).

Pour prévoir l'évolution d'un système, il est beaucoup plus simple de faire varier l'une des variables, en maintenant l'autre constante. En faisant varier la pression à température constante, il se produit des transformations isothermes. Par contre, la variation de la température à une pression constante correspond à des transformations isobares. Mais dans les situations réelles telles que les phénomènes atmosphériques (formation des nuages, de la pluie, de la grêle, de la neige...), la pression et la température peuvent varier simultanément.

Exemple : La **lyophilisation**.

C'est un procédé de conservation de substances fragiles d'origine végétale ou animale contenant de l'eau. En faisant varier la pression à température constante, on parvient à les déshydrater. L'opération se déroule en deux temps : congélation puis sublimation de la glace formée, par abaissement de la pression vers 10^{-4} atm. On obtient un produit solide, friable qui peut à nouveau absorber de l'eau, en reprenant ses propriétés initiales.

Problèmes :

1. D'après les données suivantes relatives à l'iode, I_2 , esquisser le diagramme de phases qui concerne I_2 .

Point triple	113°C	0,12 atm
Point critique	512°C	116 atm
Point de fusion normal	114°C	1 atm
Point d'ébullition normal	184°C	1 atm

Masse volumique du solide > masse volumique du liquide.

2. Les tensions de vapeur (en mmHg) de l'argon solide et de l'argon liquide sont données par:

$$\log P = 7,506 - \frac{399,1 \text{ }^\circ\text{K}}{T} \quad (\text{argon solide})$$

$$\log P = 6,617 - \frac{304,2 \text{ }^\circ\text{K}}{T} \quad (\text{argon liquide})$$

Calculer la température et la pression du point triple de l'argon.

Solution :

Au point triple, les tensions de vapeur du solide et du liquide sont identiques, de sorte qu'on doit avoir :

$$7,506 - \frac{399,1 \text{ }^\circ\text{K}}{T} = 6,617 - \frac{304,2 \text{ }^\circ\text{K}}{T}$$

En résolvant cette égalité par rapport à T, on obtient $T = 107^\circ\text{K}$. En introduisant cette valeur dans l'une ou l'autre équation exprimant log P, on trouve :

$$\log P = 3,776$$

et $P = 5970 \text{ mmHg} = 7,86 \text{ atm}$

10. L'ETAT GAZEUX	90
10.1. INTRODUCTION	90
10.2. PRESSION DES GAZ	90
10.2.2. Mesure de la pression d'un gaz dans un récipient	91
10.3. LOIS DES GAZ	91
10.3.1. Loi de Boyle-Mariotte	91
10.3.2. Lois de Charles et de Gay-Lussac	92
10.3.3. Loi combinée des gaz	94
10.3.4. Hypothèse d'Avogadro et Ampère	95
10.3.5. L'équation des gaz parfaits	95
10.3.6. Détermination des masses molaires	96
10.3.7. Mélanges des gaz. Loi de Dalton	96
10.3.8. Loi de diffusion de Graham (1929)	97
10.3.9. Ecart aux lois	98
10.4. THEORIE CINETIQUE DES GAZ	98
10.5. LES GAZ NON-IDEAUX	99
11. L'ETAT LIQUIDE	101
11.1. STRUCTURE DES LIQUIDES	101
11.2. PROPRIETES DES LIQUIDES	101
11.2.1. La tension superficielle.....	101
11.2.4. La viscosité.....	103
11.3. L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR	105
11.3.1. Vaporisation et condensation.....	105
11.3.4. Ebullition	108
12. L'ETAT SOLIDE	111
12.1. STRUCTURE DES SOLIDES	111
12.1.1. La maille cristalline.....	111
12.1.2. Les cristaux métalliques.....	112
12.1.3 Les cristaux ioniques.....	113
12.1.4. Les cristaux moléculaires	114
12.1.5 Les cristaux à infrastructures covalentes.....	115
12.2. L'EQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE	116
12.3 L'EQUILIBRE SOLIDE-VAPEUR	117
13. LE DIAGRAMME D'ETATS DES CORPS PURS	118
13.1. INTRODUCTION	118
13.2. DIAGRAMME DE PHASES	118
13.2.1. L'allure générale du diagramme	119
13.2.2. Comment lire un diagramme d'état ?.....	119