

Gaz, liquides, déplacements moléculaires

1

- **Introduction**
- **Gaz**
- **Liquides : eau et solutions aqueuses**
- **Déplacements moléculaires**

Hervé Saint-Jalmes
PRISM Villejean, Faculté de Médecine
Université Rennes 1
herve.saint-jalmes@univ-rennes1.fr

2009/V3

Gaz, liquides, déplacements moléculaires (GLD)

2

Correspond dans l'emploi du temps aux cours :

GAZ

CL (Compartiment liquidien...)

DM (Déplacement moléculaire dans les solutions...)

2009/V2

Gaz et liquides :

- Deux états de la matière indispensables à la vie
- Gaz : théorie simple, élégante, thermodynamique
- Liquides : eau et solutions aqueuses

Déplacements moléculaires

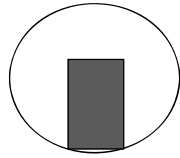
- Migration, convection, diffusion

Une théorie est d'autant plus impressionnante que les principes sur lesquels elle repose sont simples, qu'elle relie toutes sortes de choses différentes et que son champ d'application est vaste. Par conséquent, la **thermodynamique classique** m'a fait une très grande impression. C'est la seule théorie physique à caractère universel dont je suis convaincu, compte tenu de l'application de ses concepts de base, qu'elle ne sera jamais contestée..

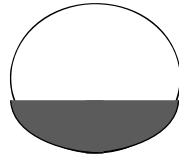
A. Einstein, dans 'Philosopher-Scientist', P. A. Schlipp, ed., Open-Court publ., LaSalle, IL. (1973)

GAZ : thermodynamique

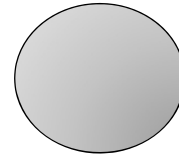
5



Etat: solide



liquide



gazeux

Volume: propre

propre

xxxxxx

Forme: propre

xxxxxx

xxxxxx

**Interactions entre atomes, molécules :
fortes**

oui

non

GAZ : thermodynamique

6

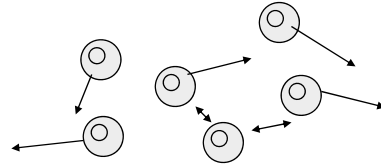
- **Comportement macroscopique**
 - Relations particulières entre variables d'état**
 - Equation d'état des gaz parfaits**
 - Pressions partielles**
 - Conditions de mesure d'un gaz**
 - Travail, chaleur, capacité calorifique**
- **Comportement microscopique**
 - Energie cinétique moyenne**
 - Capacités calorifiques des gaz parfaits**
 - Gaz réel**
- **Gaz $\leftrightarrow$ liquide**

GAZ : notion de gaz parfait

7

Population d'atomes ou de molécules indépendants les uns des autres, dont l'énergie d'agitation thermique est bien supérieure aux énergies de liaison intermoléculaire.

● GAZ PARFAITS



Molécules assimilables à des points immatériels (sans volume propre).

Molécules très éloignées les unes des autres, sans force d'interaction (parfaitement indépendantes).

Les forces de répulsion ne se manifestent que lors de chocs élastiques, sans perte d'énergie cinétique totale entre deux molécules :
($E_1 + E_2 = E_1' + E_2'$)

GAZ : variables d'états

8

- États microscopiques d'un système :
état (coordonnées, vitesses...) des molécules qui le composent.

➡ Théorie cinétique des gaz
(comportement des molécules réelles lors des collisions)

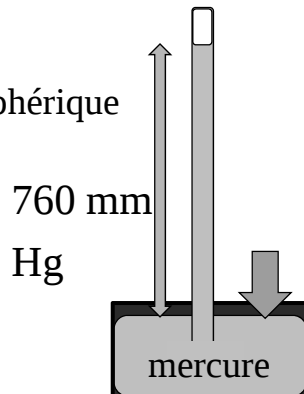
- États macroscopiques d'un système :
état du système décrit par un petit nombre de propriétés moyennes :
variables thermodynamiques (P, T, V, n, ...)

➡ Lois observables traduisant la dépendance entre les variables d'état du gaz parfait :

- ⇒ pression
- ⇒ température
- ⇒ volume
- ⇒ quantité de matière

- Les unités: pression = force [N] / surface [m²]
 - P en Pa (SI) ou en bar ou en atm ou en Torr
 - 1 atm=101325 Pa, 1 bar= 10⁵ Pa, 1 Torr=1/760 atm

Exemple:
pression atmosphérique



Densité du mercure : 13,6
→ colonne de 10,3 m d'eau



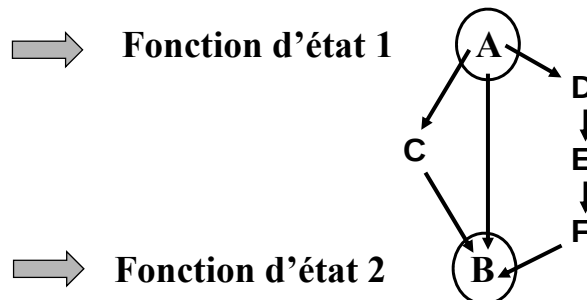
- Les unités (suite):
 - **T en K** (kelvin de Lord Kelvin)
 - 0 °C (celsius) = 273,15 K
 - **V en m³ (SI) ou en l = L** (notation: exception)
 - 1 L = 1 dm³ = 10⁻³ m³
 - **n en mol**
 - une mole d'atomes = 6,022 10²³ atomes

GAZ : fonctions d'état

11

- Une variable d'état est une variable mesurable qui définit l'état du système et qui ne dépend que de l'état macroscopique de ce système : (P, T, V, n, ...)
- Une équation d'état est une équation qui relie entre elles plusieurs variables d'état.

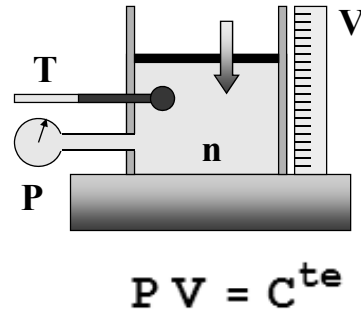
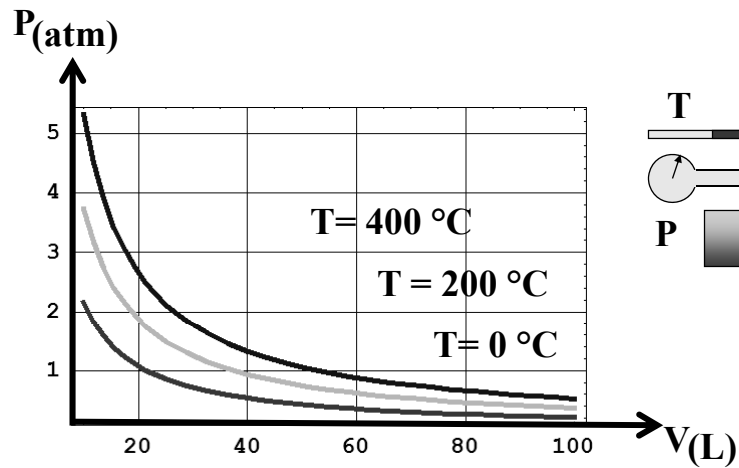
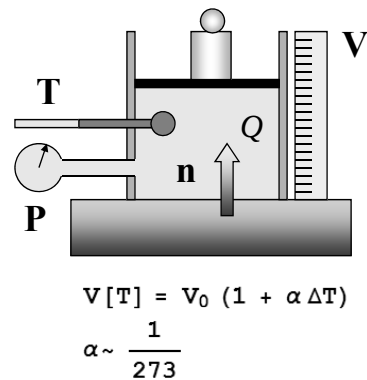
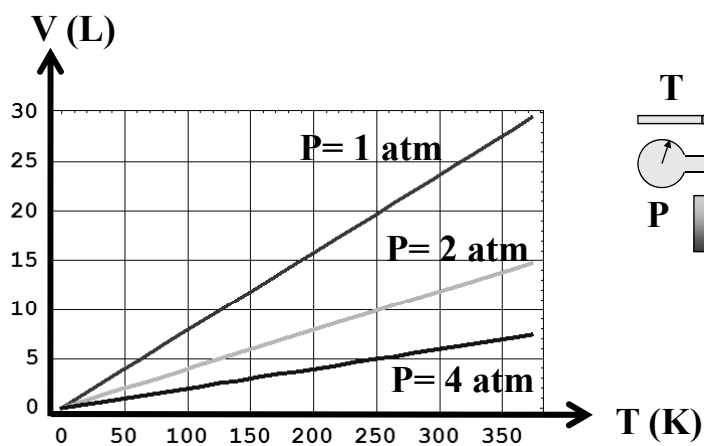
Les fonctions d'état sont indépendantes du chemin suivi:

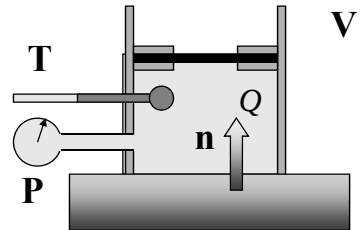
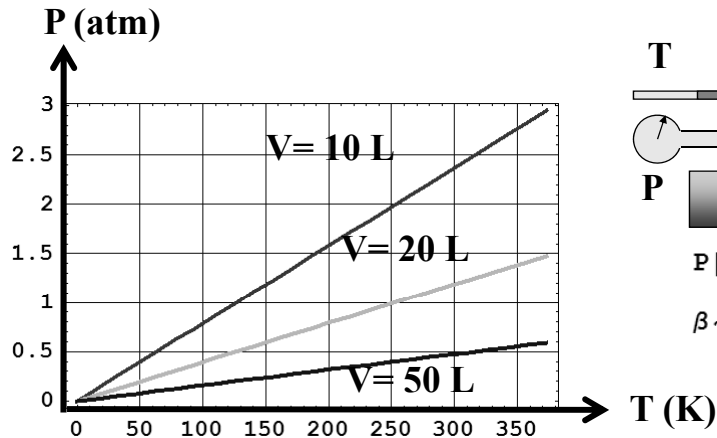


GAZ : relations

12

- Relation **PRESSION-VOLUME** (n et T constants)
ou loi de Boyle-Mariotte
- Relation **VOLUME-TEMPÉRATURE** (n et P constants)
ou loi de Gay-Lussac
- Relation **PRESSION-TEMPÉRATURE** (n et V constants)
ou loi de Charles
- EQUATION D'ÉTAT du gaz parfait $PV = n R T$

RELATION PRESSION-VOLUME (n et T fixés)**COURBES ISOTHERMES ($PV = C^{ste}$)****RELATION VOLUME-TEMPERATURE (n et P constants)****COURBES ISOBARES ($V / T = C^{ste}$)**

RELATION PRESSION-TEMPERATURE (n et V constants)

$$P[T] = P_0 (1 + \beta \Delta T)$$

$$\beta \sim \frac{1}{273}$$

COURBES ISOCHORES ($P / T = C^{ste}$)**Volume et pression = $f(T)$ / application**● **Démontrer les relations**

à pression constante et à volume constant :

$$V[T] = V_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

$$\alpha \sim \frac{1}{273}$$

$$P[T] = P_0 (1 + \beta \Delta T)$$

$$\beta \sim \frac{1}{273}$$

● **Pour les valeurs de α et β données, dans quelles conditions sont mesurées V_0 et P_0 ?****Données:**

$$V = a T, a = Cte$$

$$P = b T, b = Cte$$

$$0^\circ \text{C (celsius)} = 273,15 \text{ K}$$

● Démontrer les relations

à pression constante :

$$\frac{dV}{dT} = a, \quad V = V_0 + \frac{dV}{dT} \Delta T = V_0 + a \Delta T \text{ avec } V_0 = a T_0$$

$$\text{soit } V = V_0 + \frac{V_0}{T_0} \Delta T = V_0 \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right) \text{ donc } \alpha = \frac{1}{T_0}$$

Pour les valeurs de α et β données (1/273),
dans quelles conditions sont mesurées V_0 et P_0 ?

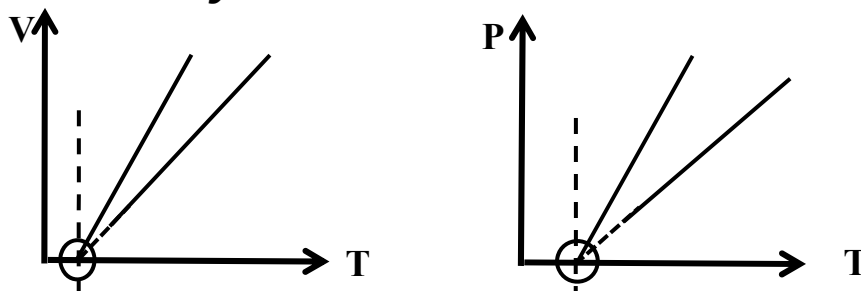
Données:

$$V = a T, \quad a = \text{Cte} \quad P = b T, \quad b = \text{Cte}$$

$$0^\circ \text{C (celsius)} = 273,15 \text{ K}$$

● Retour sur les unités: la température

loi de Gay-Lussac et loi de Charles :



V, P et n sont des quantités ≥ 0

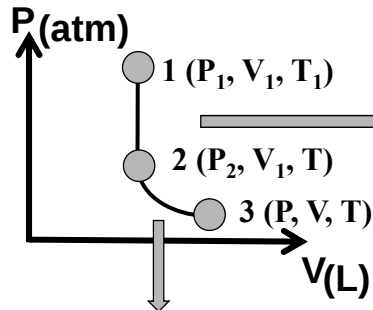
→ il existe une température minimale

→ définie par $0 \text{ K} = -273,15^\circ \text{C}$.

GAZ : relations

19

ÉQUATION D'ÉTAT : $f(P, V, T) = C^{ste}$ (n fixé)



Appliquons les différentes relations :

Passage "état 1 → état 2"

à volume constant V_1 : isochore

$$\frac{P_2}{T} = \frac{P_1}{T_1} \text{ soit : } P_2 = P_1 \frac{T}{T_1}$$

Passage "état 2 → état 3"

à température constante T :

isotherme

$$P_2 V_1 = P V \text{ soit : } \left(P_1 \frac{T}{T_1} \right) V_1 = P V$$

$$\text{d'où : } \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P V}{T}$$

$$\boxed{\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}}$$

GAZ : comportement macroscopique

20

● Constante des gaz parfaits (R)

● Equation d'état d'une quantité n de gaz parfait

$$\boxed{PV / T = C^{ste}}$$

D'après la loi d'Avogadro, pour une mole de gaz, le volume molaire gazeux normal est de 22,414 litres ($0,022414 \text{ m}^3$) à 0°C ($273,15 \text{ K}$) sous une atmosphère ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), soit :

$$\frac{0,022414 \times 1,013 \cdot 10^5}{273,15} = R = 8,3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

en unités internationales ($\text{Pa} = \text{N/m}^2$ et $\text{J} = \text{N.m}$)

● Equation d'état pour n moles de gaz parfait:

$$\boxed{PV = n RT}$$

seul intervient le nombre de molécules et non leur nature...

Equation des gaz parfaits / application

21

- Exemple :
Calculer le volume (litres) occupé par
2 moles de monoxyde d'azote à 100°C et sous 4 atm.

Données:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$0 \text{ °C (celsius)} = 273,15 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Equation des gaz parfaits / application

22

- Exemple :
Calculer le volume (litres) occupé par
2 moles de monoxyde d'azote à 100°C et sous 4 atm.

Unités → SI

$$T = 273,15 + 100 = 373,15 \text{ K}$$

$$P = 4 * 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Données:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$0 \text{ °C (celsius)} = 273,15 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$V = n R T / P = 2 * 8,314 * 373,15 / (4,052 \cdot 10^5) \quad [\text{m}^3]$$

$$V = 0,0153 \text{ m}^3 \quad \text{soit } 15,3 \text{ L}$$

Equation des gaz parfaits / application

23

● Exemple :

Quel volume occupe 50 g d'air dans les conditions normales de température et pression.

Données:

1 atm=101325 Pa

0 °C (celsius) = 273,15 K

Air : 80% N₂ (N=14g/mol), 20% O₂ (O=16g/mol)

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Equation des gaz parfaits / application

24

● Exemple :

Quel volume occupe 50 g d'air dans les conditions normales de température et pression.

Masse molaire de l'air

=0,8 28 + 0,2 32

=28,8 g/mol

$n = 50/28,8 = 1,74 \text{ moles}$

Données: 1 atm=101325 Pa

0 °C (celsius) = 273,15 K

Air : 80% N₂ (N=14g/mol),

20% O₂ (O=16g/mol)

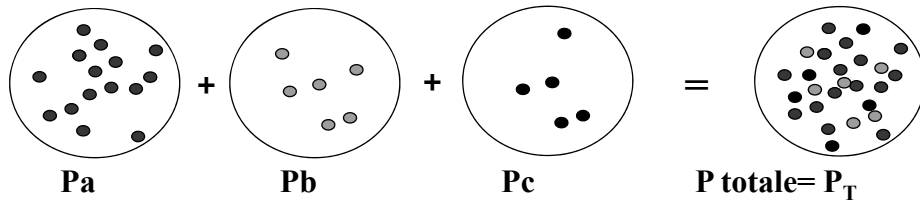
$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$V = n R T/P = 1,74 * 8,314 * 273,15 / (1,013 \cdot 10^5) \quad [\text{m}^3]$

$V = 0,039 \text{ m}^3 \quad \text{soit } 39,0 \text{ L}$

Mélange de gaz : PRESSION PARTIELLE

- Chaque gaz composant le mélange a une pression partielle (P_i) qui est égale à celle qu'il aurait s'il occupait le volume tout seul.



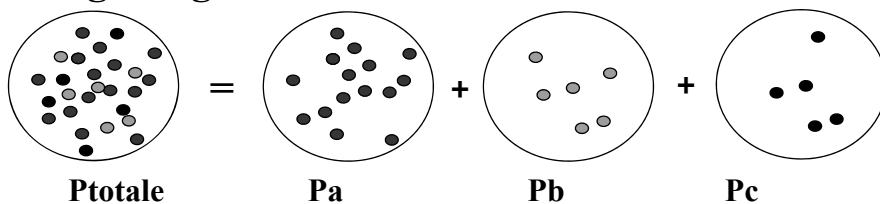
$$P_a V = n_a R T, \quad P_b V = n_b R T, \dots \quad \text{et} \quad P_T V = (n_a + n_b + n_c) R T$$

$$\text{D'où : } (P_a + P_b + P_c) V = (n_a + n_b + n_c) R T = P_T V$$

Soit :

- $P_T = P_a + P_b + P_c = \Sigma \text{ pressions partielles}$

- Mélange de gaz : loi de Dalton:



$$P_a V = n_a R T, \quad P_b V = n_b R T, \quad \text{et} \quad P_T V = (n_a + n_b + n_c) R T$$

$$P_T V = n_T R T$$

- Chaque gaz apporte une contribution proportionnelle à sa fraction molaire et la pression totale du mélange est la somme des pressions partielles:

John Dalton, chimiste et physicien britannique
(1766-1844).

$$P_i = P_T \frac{n_i}{n_T}$$

- Un échantillon de gaz naturel contient:
 8,24 mol de CH₄ (méthane),
 0,421 mol de C₂H₆ (éthane)
 et 0,116 mol de C₃H₈ (propane).

Si la pression totale est de 1 atm,
 quelle est la pression partielle (P_i) de chacun des gaz ?

Données:

1 atm=101325 Pa

- Un échantillon de gaz naturel contient
 8,24 mol de CH₄, 0,421 mol de C₂H₆
 et 0,116 mol de C₃H₈.

Si la pression totale est de 1 atm,
 quelle est la pression partielle de chacun des gaz?

- Nombre total de moles:

$$N_t = 8,24 + 0,421 + 0,116 = 8,78 \text{ moles}$$

$$X_{CH_4} = 8,24 / 8,78 = 0,938$$

$$P_{CH_4} = 1 * 0,938 = 0,938 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = 0,95 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

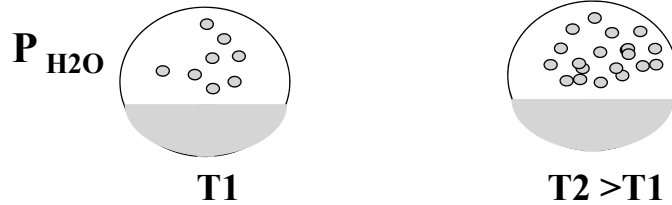
$$X_{C_2H_6} = 0,421 / 8,78 = 0,048 \text{ soit } P_{C_2H_6} = 4,85 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$X_{C_3H_8} = 0,116 / 8,78 = 0,013 \text{ soit } P_{C_3H_8} = 1,34 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Données:

1 atm=101325 Pa

● Equilibre gaz-liquide

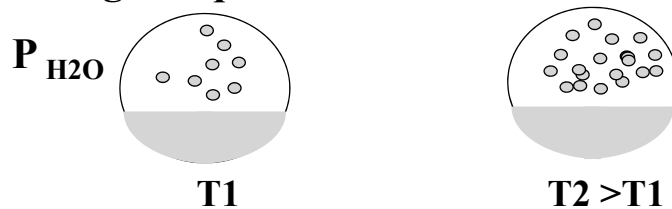


- La pression de vapeur saturante est la pression à laquelle la phase gazeuse est en équilibre avec sa phase liquide = $f(T)$

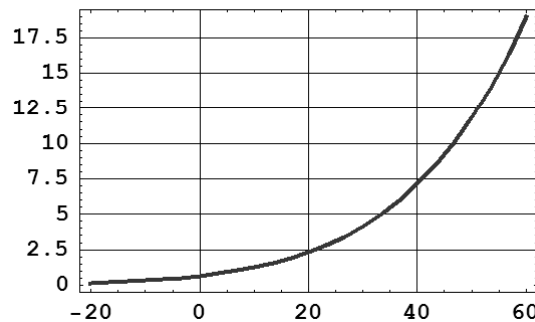
Degré d'hygrométrie:

$P_{H_2O \text{ ambiante}} / P_{H_2O \text{ saturante}}$ à la même température

● Equilibre gaz-liquide



$P_{\text{sat}} [\text{kPa}] = f(T [^{\circ}\text{C}])$



équilibre gaz-liquide / application

31

- Quelle masse d'eau maximum peut être contenue dans un kg d'air à 20 °C et 0°C à la pression atmosphérique ?

Données:

1 atm=101325 Pa

Masses molaires :29 g/mol (air), 18 g/mol (eau)

Psat eau : 2,3 kPa (20°C), 0,65 kPa (0°C)

équilibre gaz-liquide / application

32

- Quelle masse d'eau maximum peut être contenue dans un kg d'air à 20 °C et 0°C à la pression atmosphérique P ?

- Air : $P_a V = n_a R T$
Eau(vapeur) : $P_e V = n_e R T$ (Dalton)

$P_a \gg P_{\text{sat eau}} = P_e \rightarrow P_a \sim P = 101 \text{ kPa}$

Soit : $n_e = P_e V / (R T)$ avec $(R T) = P_a V / n_a$

Données: 1 atm=101325 Pa

Masses molaires :29 g/mol (air), 18 g/mol (eau)

Psat eau : 2,3 kPa (20°C), 0,65 kPa (0°C)

équilibre gaz-liquide / application

33

- Quelle masse d'eau maximum peut être contenue dans un kg d'air à 20 °C et 0°C à la pression atmosphérique P ?

- $n_e = P_e V / (R T)$ avec $(R T) = P_a V / n_a$

$$n_e = \frac{n_a P_{sat}}{P}$$

$$n_a = 1000 / 29 = 34.5 \text{ mol}$$

$\theta = 20^\circ \text{C}$	0°C
$n_e = 0,79$	$0,22 \text{ mol}$
$m_e = 14 \text{ g}$	4 g

$$m_e = 18 n_e [\text{g}]$$

Données: 1 atm=101325 Pa

Masses molaires : 29 g/mol (air), 18 g/mol (eau)

P_{sat} eau : 2,3 kPa (20°C), 0,65 kPa (0°C)

$\theta = 20^\circ \text{C}$
 $V = 0,83 \text{ m}^3$

GAZ : mesure du volume

34

- Conditions de mesure du volume d'un gaz:

ce volume dépend de la température et de la pression, il faut donc préciser les conditions de mesure.

V ?

P, T

- Standard Temperature, Pressure, Dry (STPD):
 $T = 273 \text{ K}$ $P = 101,3 \text{ kPa}$ (760 mmHg)
- Body Temperature, Pressure, Saturated (BTPS)
- Ambient Temperature, Pressure, Saturated (ATPS)

GAZ : mesure du volume

35

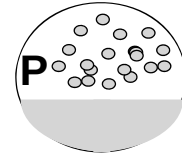
● Conditions de mesure du volume d'un gaz (suite):

● Body Temperature, Pressure, Saturated (BTPS):

T = 310 K (37°C), à cette température :

PH₂O saturante à 37°C = 47 mmHg = 6,27 kPa

Soit P = P - PH₂O saturante à 37°C = 101,3 - 6,27 = 95 kPa



● Ambient Temperature, Pressure, Saturated (ATPS)

T = Tambiante, P = Pambiante, sinon idem BTPS

Exemple : T = 25°C → 298 K, P = 740 mmHg = 98,6 kPa

PH₂O sat. à 25°C = 25 mmHg = 3,3 kPa → P = 98,6 - 3,3 = 95,3 kPa

GAZ : gaz respiratoires

36

● Pressions partielles des gaz respiratoires

AIR ATMOSPHERIQUE				AIR V. AERIENNES SUPERIEURES				AIR ALVEOLAIRE				AIR EXPIRE	
Froid, non saturé en Vapeur d'eau						37°C, saturé en vapeur d'eau							
		mmHg	%		mmHg	%		mmHg	%		mmHg	%	
N2		597	78,6		563	75,0		569	75,0		566	74,5	
O2		159	20,8		149,7	19,7		104	13,6		120	15,7	
CO2		0,3	0,04		0,3	0,04		40	5,2		27	3,6	
H2O		3,7	0,5		47	6,2		47	6,2		47	6,2	
Total		760	100		760	100		760	100		760	100	

$$PO_2 + PCO_2 + PN_2 = Patm - PH_2O$$

Mesure du volume d'un gaz / application 37

● Conditions de mesure du volume d'un gaz:

- $V_{ATPS} = 2 \text{ L} \rightarrow V_{STPD} ?$
 $T = 15^\circ\text{C}, P = 103 \text{ kPa}$
 $P_{H_2O} = 1,7 \text{ kPa}$

STPD:

T_0, P_0

ATPS :

T_a, P_a, P_{H_2O}

BTPS :

$T_b = 37^\circ\text{C}$

$P_b,$

$P_{H_2O} = 6,3 \text{ kPa}$

Mesure du volume d'un gaz / application 38

● Conditions de mesure du volume d'un gaz:

- $V_{ATPS} = 2 \text{ L} \rightarrow V_{STPD} ?$
 $T = 15^\circ\text{C}, P = 103 \text{ kPa}$
 $P_{H_2O} = 1,7 \text{ kPa}$

$$P V = n R T, n R = C^{te} \rightarrow P V / T = C^{te}$$

STPD:

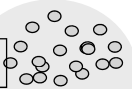
T_0, P_0

ATPS :

T_a, P_a, P_{H_2O}

$$\frac{P_{stpd} V_{stpd}}{T_{stpd}} = \frac{(P_{atps} - P_{H_2O}) V_{atps}}{T_{atps}}$$

P



Mesure du volume d'un gaz / application 39

● Conditions de mesure du volume d'un gaz:

● $V_{ATPS} = 2 \text{ L}$ → $V_{STPD} ?$

$T = 15^\circ\text{C}$, $P = 103 \text{ kPa}$

$P_{H_2O} = 1,7 \text{ kPa}$

$$\frac{P_{STPD} V_{STPD}}{T_{STPD}} = \frac{(P_{ATPS} - P_{H_2O}) V_{ATPS}}{T_{ATPS}}$$

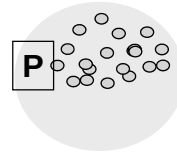
$$V_{STPD} = \frac{T_{STPD}}{P_{STPD}} \frac{(P_{ATPS} - P_{H_2O})}{T_{ATPS}} V_{ATPS}$$

STPD:

T_0, P_0

ATPS :

T_a, P_a, P_{H_2O}



● $T_{STPD} = 273$; $P_{STPD} = 101.3 \cdot 10^3$; $P_{ATPS} = 103 \cdot 10^3$; $P_{H_2O} = 1.7 \cdot 10^3$;
 $T_{ATPS} = 273 + 15$;
 $V_{ATPS} = 2 \text{ L}$;

→ $V_{STPD} = 1,89 \text{ L}$

Mesure du volume d'un gaz / application 40

● Conditions de mesure du volume d'un gaz:

● $V_{STPD} = 3 \text{ L}$

→ $V_{BTPS} ?$

$T = 25^\circ\text{C}$, $P = 100 \text{ kPa}$

$P_{H_2O} = 3,3 \text{ kPa}$

STPD:

T_0, P_0

ATPS :

T_a, P_a, P_{H_2O}

BTPS :

$T_b = 37^\circ\text{C}$

P_b ,

$P_{H_2O} = 6,3 \text{ kPa}$

Mesure du volume d'un gaz / application 41

● Conditions de mesure du volume d'un gaz:

● V STPD = 3 L

→ V APTS ?

T = 25 °C, P = 100 k Pa

P_{H2O} = 3,3 kPa

STPD:

T₀, P₀

ATPS :

T_a, P_a, P_{H2O}

● $P V = n R T, n R = C^{te} \rightarrow P V / T = C^{te}$

$$V_{atps} = \frac{T_{atps}}{(P_{atps} - P_{H_2O})} \frac{P_{stpd}}{T_{stpd}} V_{stpd}$$

Mesure du volume d'un gaz / application 42

● Conditions de mesure du volume d'un gaz:

● V STPD = 3 L

→ V APTS ?

T = 25 °C, P = 100 k Pa

P_{H2O} = 3,3 kPa

STPD:

T₀, P₀

ATPS :

T_a, P_a, P_{H2O}

●
$$V_{atps} = \frac{T_{atps}}{(P_{atps} - P_{H_2O})} \frac{P_{stpd}}{T_{stpd}} V_{stpd}$$

● T_{stpd} = 273; P_{stpd} = 101.3 10³; P_{atps} = 100 10³; P_{H2O} = 3.3 10³;
T_{atps} = 273 + 25;
V_{stpd} = 3 L;

→ V_{atps} = 3,43 L

Mesure du volume d'un gaz / application 43

● Conditions de mesure du volume d'un gaz:

STPD:

T_0, P_0

ATPS :

T_a, P_a, P_{H_2O}

BTPS :

$T_b=37^\circ\text{C}$

$P_b,$

$P_{H_2O}=6,3 \text{ kPa}$

- $V_{ATPS} = 4 \text{ L}$ $\rightarrow V_{BTPS} ?$
 $T = 0^\circ\text{C}, P = 101 \text{ kPa}$ $P = 101 \text{ kPa}$
 $P_{H_2O} = 0,65 \text{ kPa}$

Mesure du volume d'un gaz / application 44

● Conditions de mesure du volume d'un gaz:

- $V_{ATPS} = 4 \text{ L}$ $\rightarrow V_{BTPS} ?$
 $T = 0^\circ\text{C}, P = 101 \text{ kPa}$ $P = 101 \text{ kPa}$
 $P_{H_2O} = 0,65 \text{ kPa}$

ATPS :

T_a, P_a, P_{H_2O}

BTPS :

$T_b=37^\circ\text{C}$

$P_b,$

$P_{H_2O}=6,3 \text{ kPa}$

- $$\frac{(P_{btps} - P_{H_2O B}) V_{btps}}{T_{btps}} = \frac{(P_{atps} - P_{H_2O A}) V_{atps}}{T_{atps}}$$

- $$V_{btps} = \frac{(P_{atps} - P_{H_2O A}) V_{atps}}{(P_{btps} - P_{H_2O B}) T_{atps}} T_{btps}$$

Mesure du volume d'un gaz / application 45

● Conditions de mesure du volume d'un gaz:

- $V_{ATPS} = 4 \text{ L}$ $\rightarrow V_{BTPS} ?$
 $T = 0^\circ\text{C}, P = 101 \text{ kPa}$ $P = 101 \text{ kPa}$
 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,65 \text{ kPa}$

ATPS :
 $T_a, P_a, P_{\text{H}_2\text{O}}$

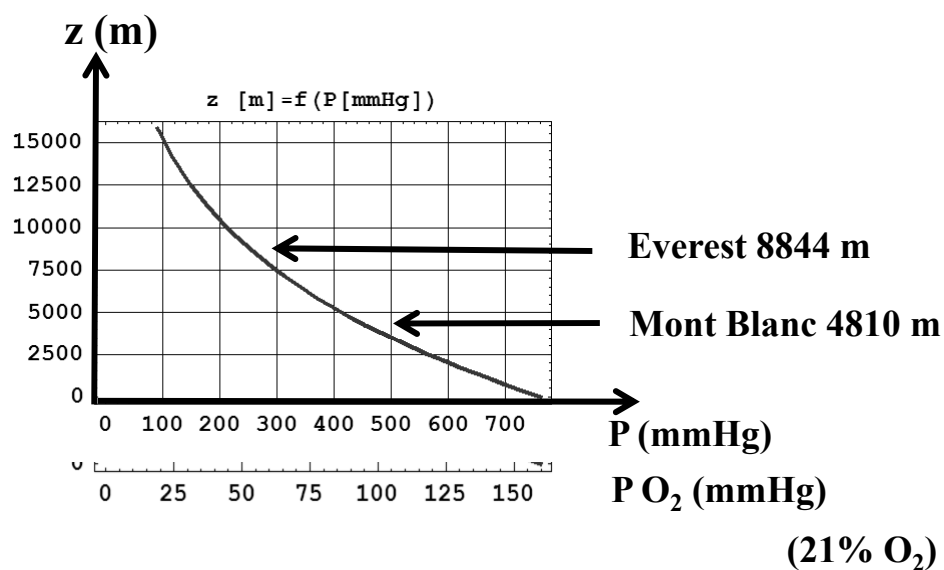
BTPS :
 $T_b = 37^\circ\text{C}$
 $P_b,$
 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6,3 \text{ kPa}$

- $$V_{btps} = \frac{(P_{atps} - P_{h_2oA}) V_{atps}}{(P_{btps} - P_{h_2oB}) T_{atps}} T_{btps}$$

- $T_{btps} = 273 + 37; P_{btps} = 101 \cdot 10^3; P_{h_2oB} = 6,3 \cdot 10^3$
 $P_{atps} = 101 \cdot 10^3; P_{h_2oA} = 0,65 \cdot 10^3; T_{atps} = 273 + 0;$
 $V_{atps} = 4 \text{ L};$ $\rightarrow V_{btps} = 4,81 \text{ L}$

GAZ : altitude! 46

● Relation altitude-pression

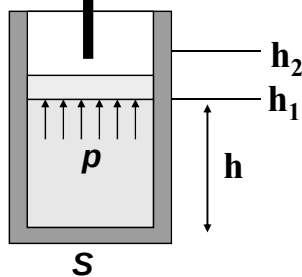


● Échange d'énergie sous forme de travail
(compression, détente) :

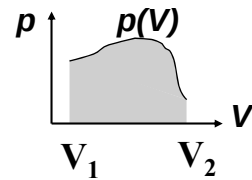
Piston : petits déplacements infinitésimaux

→ force (donc pression) constante, le travail est :

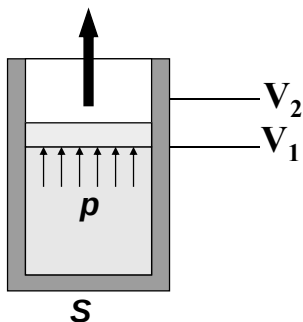
$$F = P S \quad [\text{N/m}^2 \text{ m}^2] \quad dW = - F dh = - P S \frac{dV}{S} = - P dV = - P(V) dV$$



$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$



● Échange d'énergie sous forme de travail
(compression, détente) :



$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

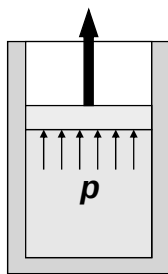
Convention « égoïste » (pour le système) :

Expansion : $V_2 > V_1 \Rightarrow W < 0$,

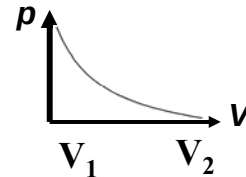
compression : $V_2 < V_1 \Rightarrow W > 0$

Le signe (-) correspond au fait qu'une augmentation de volume
($V_2 > V_1$) correspond à un travail fourni par le gaz, donc négatif par
convention en thermodynamique.

● Travail : application à une transformation isotherme



$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

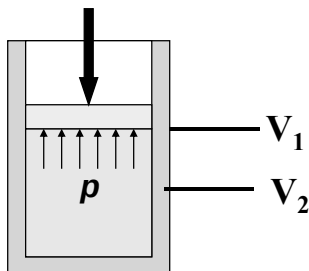


Isotherme et n constant : $PV = nRT \rightarrow P = nRT/V$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \ln \left[\frac{V_1}{V_2} \right]$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT \rightarrow W = nRT \ln \left[\frac{P_2}{P_1} \right]$$

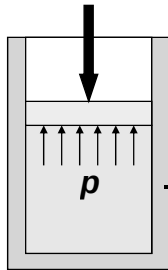
● Compression isotherme ($T=300\text{ K}$) d'une mole d'air de V_1 à $V_2=V_1/2$, W reçu ?



Données:

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- Compression isotherme ($T=300\text{ K}$) d'une mole d'air de V_1 à $V_2=V_1/2$, W reçu ?



$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n R T}{V} dV = -n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = n R T \ln \left[\frac{V_1}{V_2} \right]$$

$$W = n R T \ln[2]$$

$$W = 1 R 300 \ln[2]$$

$$W = 1728 \text{ J}$$

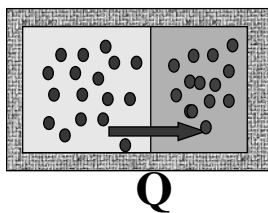
Données:

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- Échange d'énergie sous forme de chaleur

Gaz chaud

$$T_2 > T_1$$



Historiquement, l'unité de chaleur est la calorie (cal), quantité nécessaire pour élever d'un degré (entre 14,5°C et 15,5°C) un gramme d'eau.

Mais une quantité de chaleur pouvant donner naissance à du travail, on utilise une même unité, le **joule (J)** pour Q et W .

Echange désordonné
d'énergie mécanique
moléculaire

$$\text{cal} = 4,184 \text{ J}$$

● Notion de capacité calorifique

La *capacité calorifique massique* est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un kilogramme de substance de 1 degré ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$):

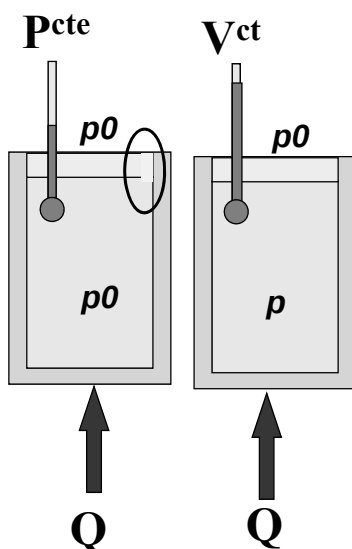
$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m C dT$$

Pour l'eau (et d'autres liquides), la chaleur massique varie peu avec la température $C = 4,184 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ à 37°C :

$$Q = m C (T_2 - T_1)$$

La *capacité calorifique molaire* est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une *mole* de substance de 1 degré ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

● Capacités calorifiques des gaz parfaits



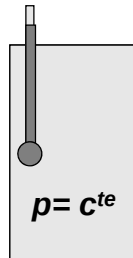
Selon que l'on chauffe à pression ou à volume constants, la même quantité de chaleur Q ne permet pas d'atteindre la même température :

($T_{\text{volume cst}} > T_{\text{pression cst}}$)

■ Pour l'air à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$
 $c_p = 1,006 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
 $c_v = 0,720 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

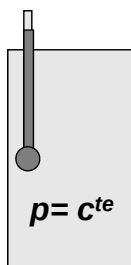
Capacités calorifiques molaires :

C_p et C_v , capacités calorifiques à pression et volume constants : $Q = n C(p \text{ ou } v) dT$



- Quelle est la quantité de chaleur Q nécessaire pour élever la température de 30 m^3 d'air à pression atmosphérique de 0 à 20°C ?

Air : 29 g/mol
 $c_p = 1,00 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
 $c_v = 0,72 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
 $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$



- Quelle est la quantité de chaleur Q nécessaire pour élever la température de 30 m^3 d'air à pression atmosphérique de 0 à 20°C ?

$$n = \frac{P V}{R T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 30}{8,314 \cdot 273} = 1339 \text{ moles}$$

$$m = 1339 \cdot 29 \cdot 10^{-3} = 38,8 \text{ kg}$$

$$Q = m(C_p) \Delta T = 38,8 \cdot 10^3 \cdot 20 = 776 \text{ kJ}$$

Air : 29 g/mol
 $c_p = 1,00 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
 $c_v = 0,72 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
 $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

GAZ : comportement microscopique 57

Comportement microscopique : théorie cinétique des gaz parfaits

- **Energie cinétique moyenne**
- **Capacités calorifiques des gaz parfaits**

GAZ : comportement microscopique 58

Théorie cinétique des gaz

Description microscopique à partir d'une théorie considérant que les effets macroscopiques observés sont la résultante statistique des comportements individuels d'un grand nombre de molécules (mole).

Hypothèses :

- **molécules ponctuelles, en mouvement incessant et désordonné, sans interaction,**
- **déplacement en ligne droite entre chaque collision,**
- **chocs élastiques: conservation de l'énergie cinétique (EC),**
- **les molécules n'ont pas toutes la même vitesse, la même direction, ni la même EC individuelle, mais l'EC totale est constante.**

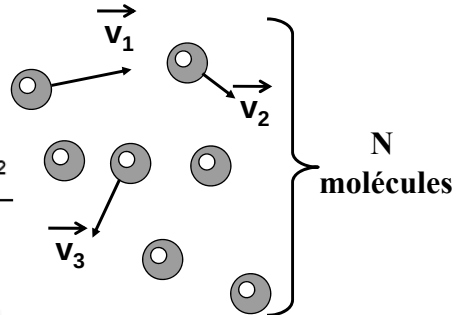
GAZ : comportement microscopique

59

● Energie cinétique: $E_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$

● vitesse quadratique moyenne
(N molécules) : $\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}$

Soit : $E_c = N \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$



Le système dispose ainsi d'une réserve d'énergie (notée U), appelée l'énergie interne, que l'on modifie par les échanges de chaleur ou de travail :

$$\Delta U = Q + W$$

GAZ : comportement microscopique

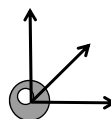
60

- Si une molécule possède d degrés de liberté, son énergie moyenne (agitation thermique) est :

$$\epsilon = d \left(\frac{1}{2} k T \right)$$

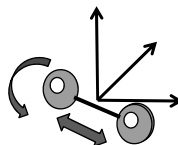
k : constante de Boltzman
($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)

pour un gaz mono-atomique,
3 translations (x, y, z) :



$$\epsilon = \frac{3}{2} k T$$

pour un gaz di-atomique, 3 translations, 1 rotation, 1 vibration :



$$\epsilon = \frac{5}{2} k T$$

GAZ : comportement microscopique

61

- Egalisation des deux expressions de l'énergie interne pour n moles d'un gaz mono-atomique :

$$U = n \mathcal{N} \left(\frac{1}{2} m \overline{V^2} \right) = n \frac{3}{2} \mathcal{N} k T = n \frac{3}{2} R T$$



k : constante de Boltzmann ($1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)

$\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)

$R = \mathcal{N}k = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- Vitesse quadratique moyenne des molécules ($M = m \mathcal{N}$: masse molaire)

$$\mathcal{N} \left(\frac{1}{2} m \overline{V^2} \right) = \frac{3}{2} R T = \frac{1}{2} \mathcal{N} m \overline{V^2} = \frac{1}{2} M \overline{V^2} \Rightarrow \sqrt{\overline{V^2}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$$

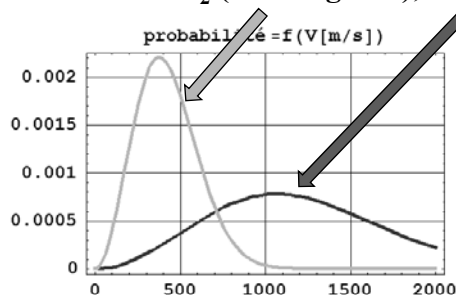
- Vitesse ↗ avec T et ↘ avec M

GAZ : comportement microscopique

62

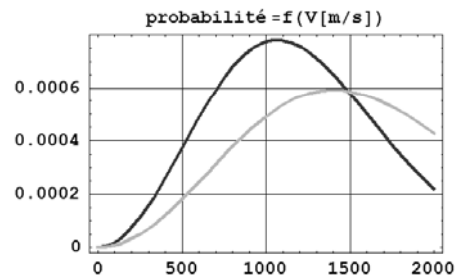
- Répartition des vitesses en fonction de la masse molaire:

O_2 ($M = 32 \text{ g/mol}$), He (4 g/mol) à 273 K



$$\sqrt{\overline{V^2}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}} = 1304 \text{ m/s}$$

- Répartition des vitesses en fonction de la température:



He (4 g/mol) à 273 K et 473 K

GAZ : microscopique → macroscopique

63

- Energie interne pour n moles d'un gaz mono-atomique :



$$U = n \frac{3}{2} R T$$

k : constante de Boltzmann ($1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)

$\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)

$R = \mathcal{N}k = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- Pour une transformation isochore :

$W=0$ et C_v capacité calorifique à volume constant :

$$\Delta U = n \frac{3}{2} R \Delta T = Q + W = n C_v \Delta T + 0 \quad \Rightarrow \quad C_v = \frac{3}{2} R$$

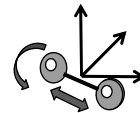
- Pour une transformation isobare : Relation de Mayer → $C_p - C_v = R$

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

GAZ : microscopique → macroscopique

64

- Energie interne pour n moles d'un gaz di-atomique :



$$U = n \frac{5}{2} R T$$

k : constante de Boltzmann ($1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)

$\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)

$R = \mathcal{N}k = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- Pour une transformation isochore :

$W=0$ et C_v capacité calorifique à volume constant :

$$\Delta U = n \frac{5}{2} R \Delta T = Q + W = n C_v \Delta T + 0 \quad \Rightarrow \quad C_v = \frac{5}{2} R$$

- Pour une transformation isobare : Relation de Mayer → $C_p - C_v = R$

$$C_p = \frac{7}{2} R$$

GAZ : microscopique → macroscopique

65

● Capacités molaires à volume constant ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

Gaz	Température (K)					
	173	273	373	673	873	
He, Ne, Ar	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	→ $C_v = \frac{3}{2} R$ 12,47
H ₂	17,49	20,59	20,80	20,88	20,93	
N ₂	20,72	20,72	20,76	22,18	22,68	→ $C_v = \frac{5}{2} R$ 20,78
O ₂	20,84	20,93	21,55	24,48	25,91	
Cl ₂		24,48	24,61	26,11	26,78	
H ₂ O			26,66	28,54	31,81	
CO ₂		28,25	32,98	41,26	45,62	

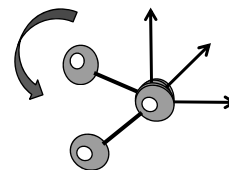
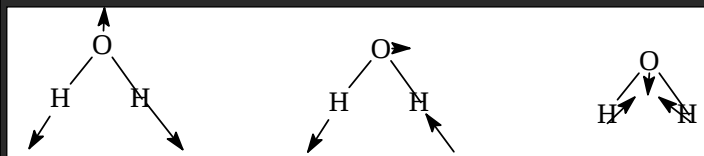
$$R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

GAZ : microscopique → macroscopique

66

● Capacités molaires à volume constant ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

● Pour H₂O:
 3 translations, 1 rotation,
 3 modes de vibration
 (élongation symétrique, élongation asymétrique
 ouverture de l'angle): 7



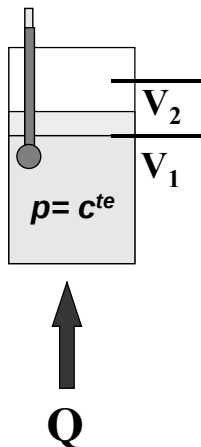
29,10

$$C_v = \frac{7}{2} R$$

$$R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

GAZ : Cp, Cv / application

67



- V1= 2L d'un gaz parfait mono-atomique à la température de T1=288K sous une pression de P1=120 kPa.

- Quel est le nombre de moles de ce gaz ?

On apporte en chauffant ce gaz à pression constante une quantité de chaleur de 40 J.

- Quelle est la température T2 gaz à l'état " 2 " ?
- Quel est le volume V2 du gaz ?
- Quelle quantité de travail en valeur algébrique a pu être fournie par le gaz lors du passage de l'état " 1 " à l'état " 2 " ?

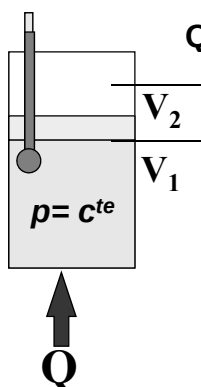
Données
R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

GAZ : Cp, Cv / application

68

- V1= 2L d'un gaz parfait mono-atomique à la température de T1=288K sous une pression de P1=120 kPa.

Quel est le nombre de moles de ce gaz ?



$$n = \frac{P V}{R T} = \frac{120 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 288} = 0,1 \text{ mole}$$

- On apporte en chauffant ce gaz à pression constante une quantité de chaleur de 40 J. Quelle est la température T2 gaz à l'état " 2 " ?

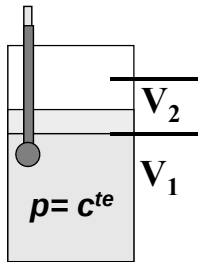
$$\Delta Q = n \text{Cp} \Delta T \quad \Delta T = \frac{\Delta Q}{n \text{Cp}} = \frac{40}{0,1 \cdot (5/2) R} = 19,24 \text{ K}$$

$$T2 \text{ gaz} = 288 + 19,24 = 307,24 \text{ K}$$

Données
R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

- Quel est le volume V2 du gaz ?

$$V_2 = \frac{n R T_2}{P_2} = \frac{n R T_2}{P} = \frac{0,1 \times 8,314 \times 307,24}{120 \cdot 10^3} = 2,129 \text{ L}$$

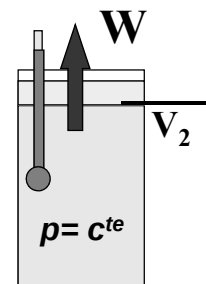
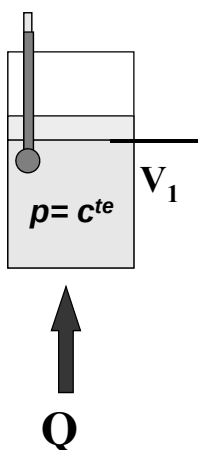


- Quelle quantité de travail a pu être fournie par le gaz lors du passage de l'état " 1 " à l'état " 2 " ?

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = -P (V_2 - V_1)$$

$$W = -120 \cdot 10^3 (0,129 \cdot 10^{-3}) = -15,5 \text{ J}$$

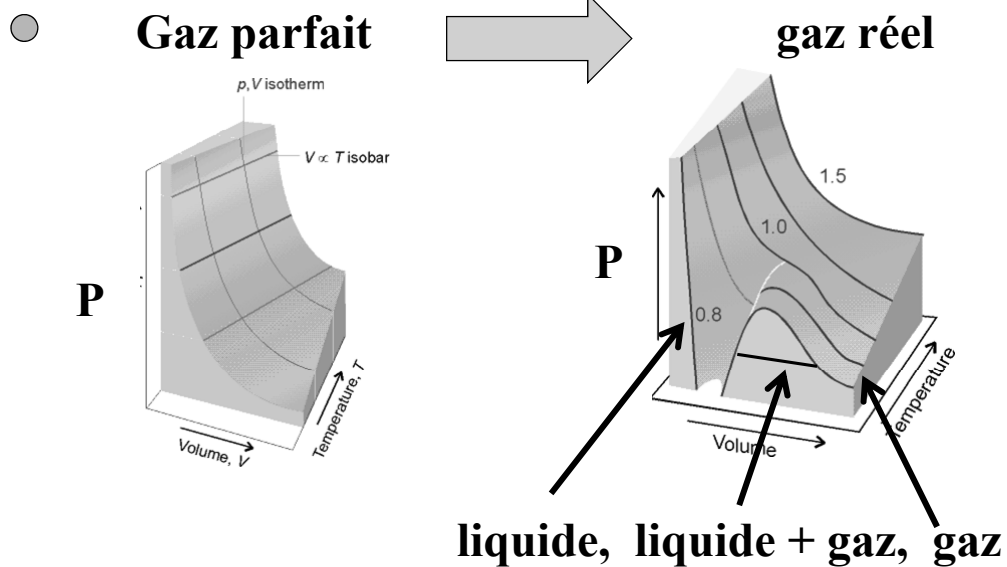
- Variation d'énergie interne ?



$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = 40 - 15,5 = 24,5 \text{ J}$$

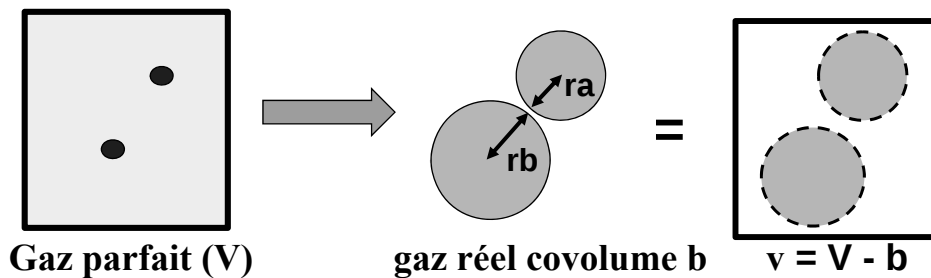
- Dans les conditions usuelles, lorsque la pression est voisine de la pression atmosphérique, les écarts entre l'équation d'état théorique et l'expérience sont faibles (de l'ordre de 1 %).
- Lorsque la température diminue et que la pression augmente, c'est à dire lorsqu'on se rapproche des conditions de changement d'état, les relations de proportionnalité entre les variables d'état ne sont plus vérifiées.
- Les courbes isothermes et isobares des gaz réels ont des allures très différentes de celles des gaz parfaits.
- Les gaz réels peuvent se liquéfier par compression et/ou refroidissement.



● Correction de Van der Waals

Les molécules ne sont plus "ponctuelles".

Elles ont un volume propre et le volume dont elles disposent (v) est donc inférieur au volume apparent (V) : $v = V - b$ avec b , covolume.

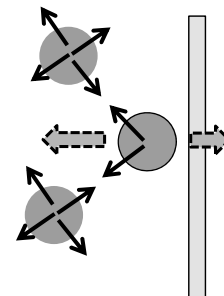


● Correction de Van der Waals

Les molécules ne sont plus indépendantes les unes des autres et, en raison de densités plus élevées, les forces d'interactions de Van der Waals cessent d'être négligeables

A l'intérieur du volume gazeux, les forces d'attraction s'équilibrent.

Au contact de la paroi, la résultante des forces d'attraction est dirigée vers l'intérieur. La pression exercée est moindre que celle qu'exercerait un gaz parfait.



● Correction de Van der Waals

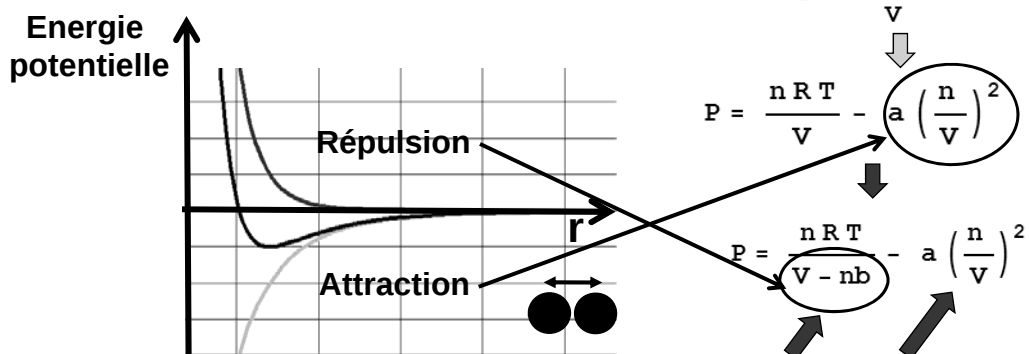
La pression mesurée p diffère donc de la pression théorique (P , thermique ou cinétique) par une "pression interne" (π):

$$p = P - \pi$$

La pression interne π dépend du nombre de molécules par unité de volume avec la loi :

$$= a / V^2 \quad (V : \text{volume})$$

● Correction de Van der Waals



dépend du nombre de molécules par unité de volume = n/V !!

L'énergie d'attraction en r^{-6} diminue la pression exercée.

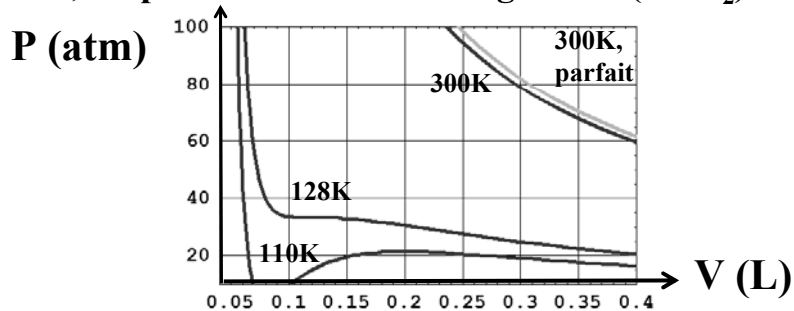
L'énergie de répulsion en r^{-12} impose un volume minimal (interactions d'origine électriques).

● Correction de Van der Waals

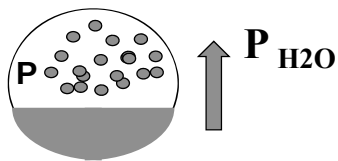
En prenant en compte les deux termes correctifs pour n moles:

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

avec P et V, les pression et volume du gaz réel (ex. N₂):



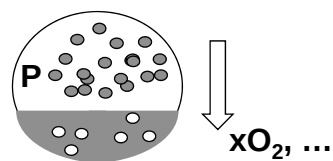
● Correction de Van der Waals : conséquences 1. existence liquide, 2. coexistence gaz-liquide



$P_{\text{saturante}} \nearrow = f(T) \nearrow$

Dalton :

$$P_i = P_T \frac{n_i}{n_T}$$

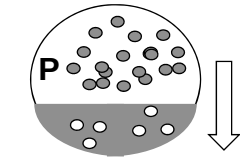


$\text{Gaz dissous} \searrow = f(T) \nearrow$

Fraction de gaz dissous x_i :

$$P_i = x_i H_i$$

● Loi de Henry:

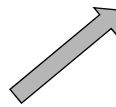
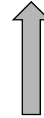


Gaz dissous

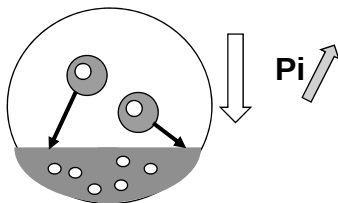
Pression partielle du gaz i



$$P_i = x_i H_i$$

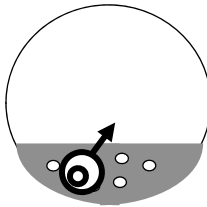
Fraction molaire de gaz
dissous dans le solvantConstante de Henry
 $H = f(\text{gaz, liquide, } T)$ *Williams Henry, Physicien anglais (1774-1836)*

● Gaz dissous:

*La quantité de gaz dissous est
proportionnelle à la pression
partielle du gaz (P_i).*

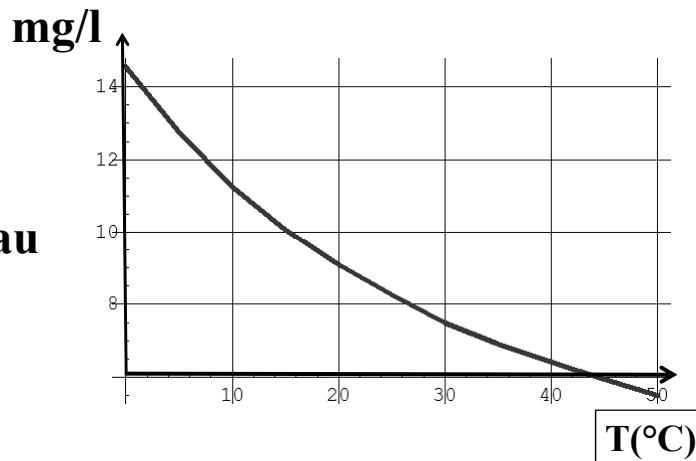
$$P_i = x_i H_i$$

● Gaz dissous:

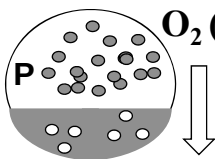
 $T \nearrow$

Le coefficient de solubilité diminue lorsque la température augmente.

**Exemple:
O₂ dans l'eau**

 $T(^{\circ}\text{C})$

● Loi de Henry: exemple oxygène dans l'eau



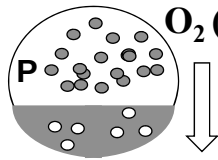
O₂ (32 g/mol, 20%),

Pression atmosphérique : 1,013 10⁵ Pa

**Gaz dissous
dans l'eau**

à 25 °C : quantité d'oxygène dissous par litre d'eau ?

● Loi de Henry: exemple oxygène dans l'eau



Gaz dissous

O₂ (32 g/mol, 20%)

Pression partielle du gaz : O₂

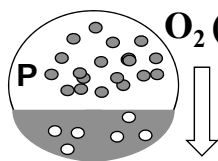
$$P_i = x_i H_i$$

Constante de Henry
 $H = f(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})$
 à 25 °C : $4,4 \cdot 10^9 \text{ Pa}$

Fraction molaire d'O₂:

$$x_i = P_i / H = 0,2 (1,013 \cdot 10^5) / 4,4 \cdot 10^9 = 4,6 \cdot 10^{-6}$$

● Loi de Henry: exemple oxygène dans l'eau



Gaz dissous

O₂ (32 g/mol, 20%)

Pression partielle du gaz : O₂

$$P_i = x_i H_i$$

Eau : 18 g/mol soit pour 1 litre d'eau
 1000 g $\rightarrow$ $1000/18 = 55,6 \text{ mol}$

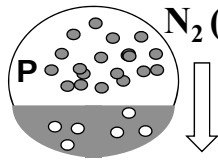
$$x_i = 4,6 \cdot 10^{-6} = N_{\text{O}_2} / N_{\text{total}} \sim N_{\text{O}_2} / N_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{moles de O}_2 : x_i \cdot 55,6 = 0,0025 \text{ mol}$$

$$\text{soit } 0,0025 \cdot 32 \text{ g} = 8,2 \text{ mg}$$

à 25 °C : 8,2 mg d'O₂ dissous par litre d'eau

● **Azote et plongée sous-marine**



Gaz dissous

Quelle est la quantité d'azote dans le sang (5 L) d'un plongeur à la pression atmosphérique?
 Quelle est la pression à 30 m de profondeur?
 Quelle est la quantité d'azote dans le sang à cette profondeur ?
 Quel est la volume occupé par cet azote au retour à la pression atmosphérique ?

$P_{atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$,

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Henry $H = f(N_2, H_2O)$

à 37°C : $1 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$

Eau : $55,6 \text{ mol/L}$

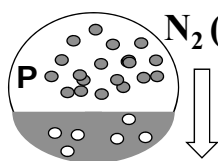


Masse d'une colonne d'eau de mer ?

densité : $1,026$

$g = 9,81 \text{ N/kg}$

● **Azote et plongée sous-marine**



Gaz dissous

Quelle est la quantité d'azote dans le sang (5 L) d'un plongeur à la pression atmosphérique?

$$x_i = P_i / H = 0,8 (1,013 \cdot 10^5) / 1 \cdot 10^{10} = 8,1 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{moles de } N_2 : x_i \cdot 55,6 = 0,00045 \text{ mol}$$

$$\text{soit } 0,00045 \cdot 28 \text{ g} = 12,6 \text{ mg/L et } 63 \text{ mg pour 5L de sang.}$$

$P_{atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Constante de Henry $H = f(N_2, H_2O)$ à 37°C : $1 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$

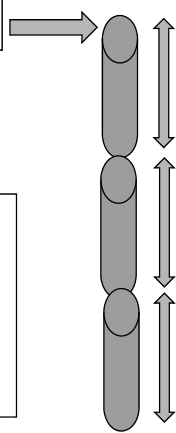
Eau : $55,6 \text{ mol/L}$

● Azote et plongée sous-marine

Quelle est la pression à 30 m de profondeur?

$P_{\text{atm}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$P_{\text{atm}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa},$
 $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 Constante de Henry H
 à 37°C : $1 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$
 Eau : $55,6 \text{ mol/L}$



Masse d'une colonne d'eau de mer
 de 10 m de haut et $1 \text{ m}^2 = 10\,260 \text{ kg}$
 $\text{Poids} = 10260 \cdot 9,81 = 107 \cdot 10^3 \text{ N}$
 $P = N/m^2 = 1,07 \cdot 10^5 \text{ Pa} \sim P_{\text{atm}}$

$P \sim (1 + 3) P_{\text{atm}} = 4 P_{\text{atm}}$

● Azote et plongée sous-marine

Quelle est la quantité d'azote dans le sang à cette profondeur ?

$x_i = P_i / H = 0,8 (4 \cdot 1,013 \cdot 10^5) / 1 \cdot 10^{10} = 32 \cdot 10^{-6}$

moles de N_2 : $x_i \cdot 55,6 = 0,0018 \text{ mol/L}$

et 0,009 mol dans 5L.

$P_{\text{atm}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}, R = 8,31 \text{ J/mol/K}$
 Constante de Henry $H = f(\text{N}_2, \text{H}_2\text{O})$ à 37°C : $1 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$
 Eau : $55,6 \text{ mol/L}, \text{N}_2 (28 \text{ g/mol}, 80\%)$

● Azote et plongée sous-marine

Quel est la volume occupé par cet azote au retour à la pression atmosphérique ?

moles de N_2 : 0,009 mol dans 5L

$$P V = n R T \Rightarrow V = 0,009 * 8,31 * (273 + 37) / (1,013 \cdot 10^5)$$

Soit environ 0,2 L!

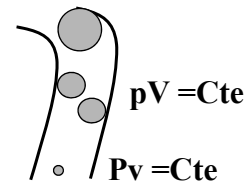
(+ N_2 dans le reste des tissus [80% d'eau, ...] $\Rightarrow$ plusieurs L)

Accident de décompression !

$P_{atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $R = 8,31 \text{ J/mol/K}$

Constante de Henry $H = f(N_2, H_2O)$ à 37°C : $1 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$

Eau : 55,6 mol/L, N_2 (28 g/mol, 80%)



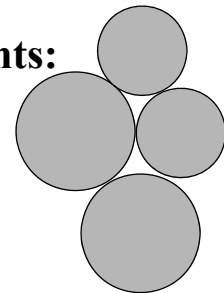
Liquides : eau et solutions aqueuses

- Etat liquide
- L'eau dans l'organisme
- Propriétés de l'eau
- Solutions

Liquides : eau et solutions aqueuses

91

- **Etat liquide par rapport à celui d'un gaz**
gaz réel → compression → liquide:
- les molécules sont « jointives » (covolume b ) mais restent mobiles.
Les chocs entre molécules sont très fréquents:
libre parcours moyen:
qq 1/10 nm contre qq 100 nm dans les gaz.
- Pression interne π .



Liquides : eau dans l'organisme

92

- **Eau dans l'organisme**
- vie $\leftrightarrow$ eau
Lichens résistent avec seulement 2% d'eau.
Méduses : 97% d'eau!
- Homme : l'eau totale représente environ 65-70 % de la masse corporelle:
20 à 30 % des os, tissus adipeux,
75% muscles, cerveau,
83% sang.

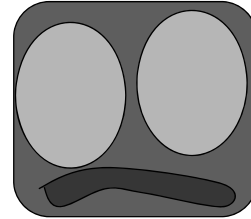
Liquides : eau dans l'organisme

93

● Eau dans l'organisme humain

- Eau intracellulaire ~ 40% (30 L)
- Eau extracellulaire ~ 15% (12 L)
- Eau plasmatique ~ 5% (3 L)

de la masse corporelle. (/70 kg)



Liquides : eau dans l'organisme

94

● Eau dans l'organisme humain

Pour un individu donné, l'eau totale est remarquablement constante (apport rapidement et précisément éliminé).

● Bilan quotidien de l'eau (en L):

● Apports :

endogène * = 0,3

exogène ** = 2,5

● Sorties:

respiration = 0,9

transpiration = 0,6

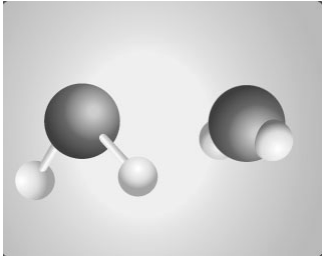
urines et fèces = 1,3

*Glucides : $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{E}$
le glucose :
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \Rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 2840 \text{ kJ}$

** eau des aliments (1/2)
et des boissons (1/2)

Liquides : structure et propriétés de l'eau 95

● Structure de la molécule d'eau



Longueur de la liaison O-H : 0,1 nm
Energie de liaison : 450 kJ/mole

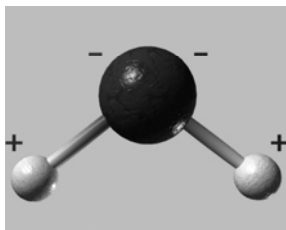
Angle entre les liaisons O-H : 104,5°
(tétraèdre: 109,5°)

-les molécules d'eau sont fortement dipolaire.

-Chaque molécule de H₂O offre deux liaisons H et peut en accepter deux autres.

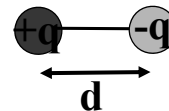
Liquides : structure et propriétés de l'eau 96

● Structure de la molécule d'eau : molécule polaire



Molécule polaire :
barycentre des charges + ~~≠~~ barycentre des charges -.
La molécule est donc assimilable à un dipôle.
(ex. O-H, N-H, H-Cl mais pas C-H).

Moment dipolaire : $\mu = q d$ [C.m]
ou debye, D= 0,33 10^{-29} C.m



Les doublets électroniques des deux liaisons O-H sont beaucoup plus attirés par l'oxygène que par les atomes d'hydrogènes → $\mu = 1,84$ D.

● Structure de la molécule d'eau

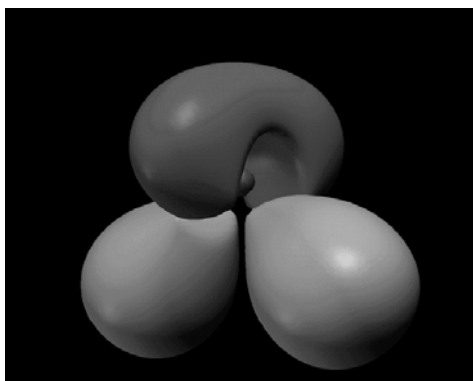
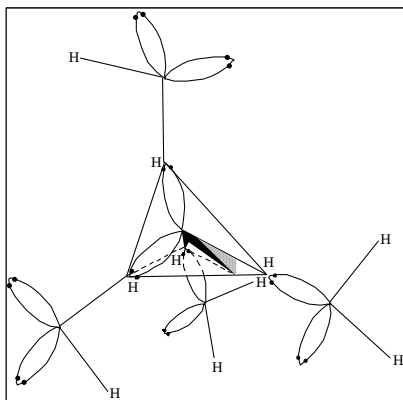


Image réalisée par Bernard Silvi et Andreas Savin,
Laboratoire de chimie théorique, CNRS, Paris

H₂O : 10 e⁻ au total dont 8 accessibles
O : 8-2 = 6, H:1, H:1 → 8.

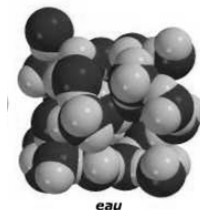
- domaines où se situent préférentiellement les paires d'électrons des liaisons O - H (2x2 e⁻)
- domaine correspondant aux 4 e⁻ des O groupés par paires. Ces électrons " libres ", permettent la formation des liaisons hydrogène dans un plan perpendiculaire à celui de la molécule.

● Structure de la molécule d'eau : liaisons hydrogène



Les liaisons O-H et les orbitales des doublets étant rigidement orientées, les liaisons hydrogène sont dans des directions privilégiées.

Chaque molécule d'eau est entourée de 4 voisines et l'énergie de liaison est élevée, même à l'état liquide : structure pseudo-cristalline.



Liquides : structure et propriétés de l'eau 99

● Structure de la molécule d'eau : liaisons hydrogène

➔ Propriétés inhabituelles / des liquides comparables

- Augmentation du volume à la fusion ($\sim 9\%$; $\rho_{\text{glace } 0^\circ} = 0,917$)
- Température de fusion, de vaporisation anormalement élevés.
- Très grandes chaleurs latentes et capacité calorifique
- Très grande tension de surface ($7,5 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$)
- Constante diélectrique très élevée ($\epsilon_r = 80$)

Faible pression de vapeur ($\sim 6 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ à 0°C)

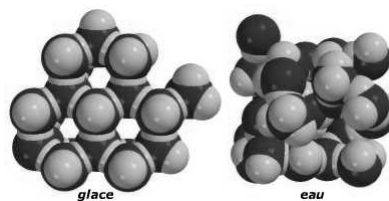
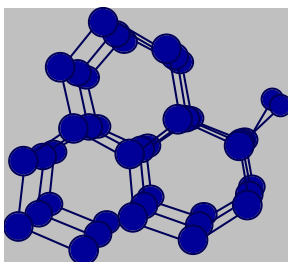
Faible viscosité ($\eta \sim 10^{-3}$).

<http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/proprie/MenuProprie.html>

Liquides : structure et propriétés de l'eau 100

● Structure de la molécule d'eau : glace

A pression atmosphérique, la glace est de structure hexagonale (1 atome d'oxygène par sommet) :

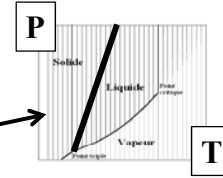


Conséquences :

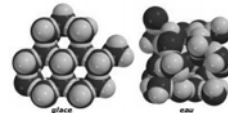
Structure cristalline "très aérée",
d'encombrement supérieur à l'eau liquide
(1 L d'eau $\rightarrow$ 1,098 L de glace à 0°C)
et donc la glace est un solide de densité inférieure
à celle de sa forme liquide.

Liquides : structure et propriétés de l'eau 101

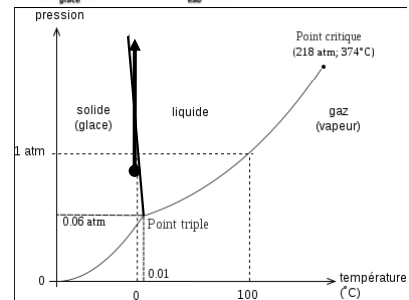
- Structure de la molécule d'eau :
changement de phase solide → liquide



- contrairement à tous les autres corps, la température de fusion de la glace diminue quand la pression augmente.



Conséquence : patineurs!



Liquides : structure et propriétés de l'eau 102

- Structure de la molécule d'eau

L'eau est le seul composé naturel qui existe sous les 3 états dans les conditions rencontrées à la surface de la terre.

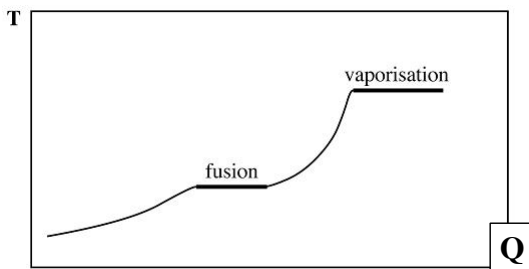
Tableau Périodique des Éléments - STRASBOURG 2004

Élément	Symbole	Molécule	Point de fusion °C	Point ébullition °C
Tellure	Te	H ₂ Te	-53	-5
Sélénium	Se	H ₂ Se	-65	-45
Soufre	S	H ₂ S	-83	-63
Oxygène	O	H ₂ O	0 au lieu de -110	+100 au lieu de -80

Liquides : structure et propriétés de l'eau 103

● Structure de la molécule d'eau : chaleurs latentes élevées

une grande quantité d'énergie est nécessaire pour désorganiser partiellement la structure cristalline de la glace
(chaleur latente de fusion : $L_f = 333 \text{ kJ/kg}$)
et pour rompre totalement les liaisons hydrogène = passage à l'état gazeux
(chaleur latente de vaporisation : $L_v = 2400 \text{ kJ/kg}$).



Conséquence:

Inertie thermique élevée.

L'évaporation de 600 à 800 mL d'eau par jour par perspiration insensible et respiration permet d'éliminer environ 1/5 de la chaleur produite.

Liquides : structure et propriétés de l'eau 104

● Structure de la molécule d'eau : tension superficielle : $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$

- Mesure de la force du film de la surface de l'eau

- Illustration:
Aiguille d'acier flottant sur l'eau malgré une densité 8 fois supérieure!

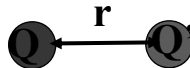


Liquides : structure et propriétés de l'eau 105

● Structure de la molécule d'eau : permittivité diélectrique

● Facteur de transmission des forces électriques :

● Force entre deux charges Q et Q' :



$$F = \frac{1}{4 \pi \cdot \epsilon_0 (\epsilon_r)} \cdot \frac{Q \cdot Q'}{r^2}$$

$$\epsilon_0 = 8,82 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$$

Permittivité diélectrique du vide

Liquides : structure et propriétés de l'eau 106

● Structure de la molécule d'eau : constante diélectrique ($\epsilon_r = 80$)

- Les forces d'attractions entre 2 charges dissoutes dans l'eau sont donc divisées par $\epsilon_r \sim 80$ à 20°C :

➡ les ions se dispersent dans l'eau =

fort pouvoir ionisant et dissolvant de l'eau.

➡ grand nombre de substances (minérales, organiques, à l'état gazeux, liquides ou solides) peuvent se dissoudre et entrer en réaction.

➡ C'est cette propriété de dissolution qui rend la vie possible sur terre: l'eau véhicule les éléments nutritifs indispensables aux animaux et aux plantes.

● Définition d'une solution

- Tout mélange homogène, en phase condensée (liquide ou solide) :

En pratique, "solution" signifie solution liquide.

- La répartition en est homogène jusqu'au stade moléculaire et s'oppose aux systèmes dispersés, avec phase dispersante et particules plus ou moins fines (phase dispersée).
- Le composé le plus abondant est appelé "solvant", les autres composés (molécules ou ions) sous forme de solide (sucre par exemple), de gaz (ammoniac par exemple), ou encore liquide (alcool pur par exemple) sont appelés corps dissous ou "solutés".

● Classification des solutions : *solutions micromoléculaires*

- Lorsque la quantité augmente, il existe une limite à partir de laquelle le solide ne se dissout plus, la solution est dite *saturée* (2 phases : solide - solution saturée).



- La solubilité du solide dépend de la nature du solide, de celle du liquide et de la température (habituellement, la solubilité augmente quand la température augmente).

● **Classification des solutions : *solutions micromoléculaires***

● **Solutions neutres (molécules)**

● **Solutions électrolytiques (ions)**

Les ions sont obtenus

**par dissociation de composés ioniques (ex : acides, bases et sels) ou
par ionisation en solution de composés polaires (ex : HCl gazeux,
CH₃COOH liquide : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$).**

Ces solutions conduisent le courant électrique.

● **Classification des solutions : *solutions macromoléculaires***

● **Les molécules contiennent entre 10³ et 10⁹ atomes
(exemple : ADN)**

● **Les solutions macromoléculaires, à l'opposé des solutions
micromoléculaires, ne traversent pas certaines membranes.**

Mais ce ne sont pas des suspensions.

**Etat dans lequel existent, dans un solvant, des amas moléculaires de
taille, et donc de masse, si faible que ceux-ci sont maintenus en
suspension à l'état dispersé de façon stable (i.e., ne sédimentent pas
en raison de l'agitation thermique des molécules du solvant qui
l'entourent).**

● **Classification des solutions : *solutions idéales***

- Une solution est dite idéale si les différentes interactions intermoléculaires sont d'intensités égales:
(solvant $\leftrightarrow$ solvant, soluté $\leftrightarrow$ solvant, soluté $\leftrightarrow$ soluté).

La présence du soluté ne modifie en aucune façon les forces intermoléculaires existant dans le solvant pur.

- Une solution tend vers l'idéalité au fur et à mesure qu'on la dilue, le nombre des interactions soluté-soluté et soluté-solvant devenant négligeable devant le nombre des interactions solvant-solvant.

● **Classification des solutions : *solutions NON idéales***

- **solutions électrolytiques non diluées ($C > 10^{-3}$ M)**
(forces ion-ion varient en $1/r^2$, les forces solvant-solvant en $1/r^7$).

- **solutions macromoléculaires**

car les volumes des molécules de macromolécules et de solvant sont très différents:

exemple, dans le plasma, 7 molécules (1 de globuline et 6 d'albumine) occupent la place de plus de 3 000 molécules d'eau.

● Composition des solutions :

- Solides : quantité dissoute très variable, mais finie (saturation).
- Gaz : quantité dissoute, fonction de la pression partielle (Loi de Henry).
- Liquides :
 - miscibles:** une seule phase, quelles que soient les quantités respectives en présence (*exemple : alcool et eau*),
 - non miscibles:** restent séparés, la phase la plus lourde restant au fond du récipient (*exemple: huile et eau*). Par agitation, formation de très fines gouttelettes (émulsion),
 - partiellement miscibles:** se mélangent jusqu'à une certaine concentration de soluté au-delà de laquelle apparaît une démixtion (équivalent de saturation) avec l'apparition de deux phases liquides, chacune ayant une proportion de soluté et de solvant différente (*exemple : eau et éther*).

● Expressions de la composition quantitative des solutions :

- Les propriétés des solutions dépendent de leur composition qualitative (réactions chimiques) et surtout quantitatives (osmose et pression osmotique, abaissement de la pression de vapeur, élévation du point d'ébullition, abaissement du point de congélation).
- Différents modes d'expression de la quantité de soluté en solution:
 - fraction molaire,
 - concentration pondérale,
 - concentration molaire et concentration molale,
 - concentration équivalente,
 - concentration osmolaire et concentration osmolale.

- Composition quantitative des solutions : fraction molaire
- Rapport du nombre de moles d'un soluté "i" au nombre total de moles (solvant n_0 + « s » solutés n_i) en solution :

$$f_i = \frac{n_i}{n_0 + \sum_{i=1}^s n_i}$$

- Signification est analogue à celle de la pression partielle d'un gaz dans un mélange.
- La notion de la fraction molaire ne fait appel à aucune distinction solvant-solutés et, indépendante des conditions de mesure (notamment de la température), est la grandeur utilisée en thermodynamique des solutions.

- Composition quantitative des solutions : fraction molaire
- Solutions biologiques, la fraction molaire de l'eau est toujours très proche de 1 et celles des solutés très proches de 0.

Exemple : solution de 36 g de glucose ($M = 180$ g/mol) dans un litre de solution ($M = 18$ g/mol pour l'eau) :

$$\begin{aligned} \bullet \quad n_{\text{glucose}} &= \frac{36}{180} = 0,2 \text{ mol} & f_{\text{glucose}} &= \frac{0,2}{53,55 + 0,2} = 0,00372 \\ \bullet \quad n_{\text{eau}} &= \frac{1000 - 36}{18} = 53,55 \text{ mol} & f_{\text{eau}} &= \frac{53,55}{53,55 + 0,2} = 0,99628 \end{aligned}$$

➡ **Mieux : utiliser la notion de concentration (quantité de soluté par unité de volume ou de masse de solution).**

● Concentration pondérale

- Rapport de la masse (m) de soluté « i » au volume (V) soit de solution, soit de solvant (plus rarement) :

$$C_i = \frac{m_i}{V} \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{] ou [mg} \cdot \text{mL}^{-1} \text{] , ...}$$

Remarques :

- La concentration pondérale est la manière habituelle de préciser la concentration en biologie.
- V dépend de la température.
- La concentration pondérale est parfois exprimée en utilisant la masse, plutôt que le volume, de solvant :

➡ exemple : glucosé à 5 % (5 g de glucose pour 100 g de solution).

● Concentration molaire, molarité

- Le nombre de moles de soluté par unité de volume de solution : (mol.m⁻³ ou, plus souvent en biologie, mmol.L⁻¹) :

$$c_i = \text{molarité} = \frac{\text{concentration pondérale}}{\text{masse molaire}} \rightarrow \frac{C_i}{M_i} \text{ [mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{]}$$

$$\text{Concentration pondérale : } C_i = \frac{m_i}{V}$$

● **Concentration molaire, molarité (2)**

- Moles de soluté par unité de volume de solution : (mol.m^{-3} ou, plus souvent, en biologie, mmol.L^{-1}).

Remarques :

- Recommandé en biologie par l'OMS, quand la masse molaire du soluté est connue. *Le suffixe « émie » indique, selon la convention OMS, une concentration par litre de plasma.*
- Solution molaire contient une mole par litre de solution (décimolaire : un dixième de mole, ...).

➡ la concentration molaire de l'eau est : $\frac{1000}{18} = 55,56 \text{ mol.L}^{-1}$

● **Concentration pondérale, molaire (molarité)**

- Exemple : solution de 36 g de glucose ($M = 180 \text{ g/mol}$) dans un litre d'eau :

➡ Concentration pondérale : $C_i = \frac{m_i}{V}$

$36/1 = 36 \text{ g/L}$ (aussi = glucosé à 3,6%, 36 g/1000g)

$$C_i = \text{molarité} = \frac{\text{concentration pondérale}}{\text{masse molaire}} = \frac{C_i}{M_i} [\text{mol.m}^{-3}]$$

➡ Concentration molaire : $\frac{36}{180} = 0,2 \text{ mol/L}$

● Concentration molale, molalité

- La molalité exprime le nombre de moles de soluté i par unité de masse du solvant (mol.kg^{-1}), directement liée à la fraction molaire (f_i) :

$$f_i = \frac{n_i}{n_0 + \sum_{i=1}^s n_i} \sim \frac{n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_i} \quad C_i = \frac{1}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{f_i}{f_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ avec } f_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$$

Remarques :

- Valeur indépendante de la température.
- Intervient directement dans les relations de Fick (diffusion), de Van't Hoff (pression osmotique) ou de Donnan (équilibre électro-diffusif).

● Concentration molale, molalité

- Nombre de moles de soluté i par unité de masse du solvant (mol.kg^{-1}), directement liée à la fraction molaire (f_i) :

$$f_i = \frac{n_i}{n_0 + \sum_{i=1}^s n_i} \sim \frac{n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_i} \quad C_i = \frac{f_i}{f_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ avec } f_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$$

Remarques :

- exprimée en mol.L^{-1} en médecine (l'eau étant le solvant et sa masse spécifique égale à 1 kg.L^{-1} à 4°C).

$$\text{C molale} = \text{C molaire} / f_{\text{H}_2\text{O}}$$

! La molarité et la molalité d'un soluté plasmatique diffèrent, car 1 litre de plasma contient 930 g d'eau et 70 g de protéines.

composition des solutions/ application 123

● *Solution de chlorure de sodium pour intraveineuses*

● Composition masse/volume: 0,92% ?

● *Taux de nitrates dans l'eau potable*

● Valeur mesurée : 40 mg/L de NO_3^- ,
en ppm (parties par million)?

composition des solutions/ application 124

● *Solution de chlorure de sodium pour intraveineuses*

● Composition masse/volume: 0,92% ?

0,92 g de NaCl par 100 mL de solution
ou
9,2 mg par mL

● *Taux de nitrates dans l'eau potable*

● Valeur mesurée : 40 mg/L de NO_3^- ,
en ppm (parties par million)?
1 L d'eau $\rightarrow$ 1000g $\rightarrow$ 40 10^{-3} / 1000 $\rightarrow$ 40 ppm

● ***Solution de glucose***

- **Dissolution de 250 mg de glucose ($C_6H_{12}O_6$) dans 5 mL d'éthanol ($\rho = 0,789 \text{ g/mL}$) : molalité de la solution ?**

C : 12g/mol, H:1g/mol, O: 16g/mol

● ***Solution de glucose***

- **Dissolution de 250 mg de glucose ($C_6H_{12}O_6$) dans 5 mL d'éthanol ($\rho = 0,789 \text{ g/mL}$) : molalité de la solution ?**

5 mL d'éthanol $\Rightarrow 5 \times 0,789 \text{ g} = 3,945 \text{ g}$

M glucose = $6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16 = 180 \text{ g/mol}$

Moles de glucose : $250 \times 10^{-3} / 180 = 1,389 \text{ mM}$

Molalité : $1,389 \times 10^{-3} / (3,945 \times 10^{-3}) = 0,352 \text{ mol/kg}$

● **Concentration équivalente**

- La dissociation des composés ioniques ou l'ionisation de composés polaires mis en solution produisent des ions, porteurs de charges positives ou négatives. La quantité d'ions formés s'expriment en *équivalents*.
- La concentration équivalente est exprimée en équivalents par litre de solution (Eq.L⁻¹, plus souvent mEq.L⁻¹) ou par kilogramme de solvant (nombres voisins pour les solutions aqueuses diluées).

● **Concentration équivalente**

- Si l'ion a une valence z et une concentration molaire C , sa concentration équivalente C_{eq} est égale à $z \cdot C$.

- Exemple : solution contenant initialement ($\alpha=1$)
10 mmol.L⁻¹ de CaCl₂ et 5 mmol.L⁻¹ de CaCO₃ :

		mmol.L ⁻¹	mEq.L ⁻¹
CaCl ₂ → Ca ⁺⁺ + 2 Cl ⁻	Ca ⁺⁺	10	20
	Cl ⁻	20	20
CaCO ₃ → Ca ⁺⁺ + CO ₃ ⁻⁻	Ca ⁺⁺	5	10
	CO ₃ ⁻⁻	5	10

Soit, en mEq.L⁻¹ : (Ca⁺⁺) = 30; (Cl⁻) = 20; (CO₃⁻⁻) = 10

$\Sigma(\text{anions}) \text{ Eq.L}^{-1} = \Sigma(\text{cations}) \text{ Eq.L}^{-1}$ «électroneutralité des solutions »

● Concentrations osmolaire et osmolale

- En milieu liquide, les molécules de solvant et de soluté, neutres ou ioniques, se déplacent les unes par rapport aux autres et chacune d'entre elles constitue "une entité cinétique".
- Une *osmole* (osm) représente un nombre d'entités cinétiques égal au nombre d'Avogadro. Ce nombre est rapporté soit au volume de solution (osmolarité, osm.L^{-1}), soit à la masse de solvant (osmolalité, osm.kg^{-1}).

● Concentrations osmolaire et osmolale

- L'osmolarité et l'osmolalité dépendent respectivement de la molarité (mol.L^{-1}) et de la molalité (mol.kg^{-1}) mais aussi du degré de dissociation α .
($\alpha = n \text{ dissociées} / n \text{ total}$) du soluté.

○ Exemples: en solution,

5 mmol.L ⁻¹ d'urée	→	5 mosm.L ⁻¹
10 mmol.L ⁻¹ de NaCl	→	20 mosm.L ⁻¹
5 mmol.L ⁻¹ de A ⁻ B ⁺	→	7,5 mosm.L ⁻¹ avec $\alpha = 0,5$
		↑
		2,5 mosm.L ⁻¹ pour AB
	+	2,5 mosm.L ⁻¹ pour A ⁻
	+	2,5 mosm.L ⁻¹ pour B ⁺

Concentration	Mesure	Unité SI	Sous-unités usuelles
Pondérale	La masse par unité de volume*	kg/m ³	g/l, ng/ml, etc...
Molaire	La quantité de matière par unité de volume de solution	mol/m ³	mmol/l, etc...
Molale	La quantité de matière par unité de masse de solvant	mol/kg	mmol/l d'eau
Osmolaire	Le nombre d'entités cinétiques par unité de volume de solution	osm/m ³	mosm/l, etc...
Osmolale	Le nombre d'entités cinétiques par unité de masse de solvant	osm/kg	mosm/l d'eau
Equivalente	Le nombre de charges par unité de volume*	Eq/m ³	mEq/l

* : Il s'agit le plus souvent du volume de solution

Liquides : mesure d'un compartiment **132**

● Principe de mesure du volume d'un compartiment :

méthode de dilution:

- quantité connue m de soluté ("traceur")
- volume V inconnu de solvant ("compartiment")

Prélèvement d'un échantillon après homogénéisation

$$\Rightarrow \text{Concentration } C = m/V \Rightarrow V = m/C$$

m en moles,

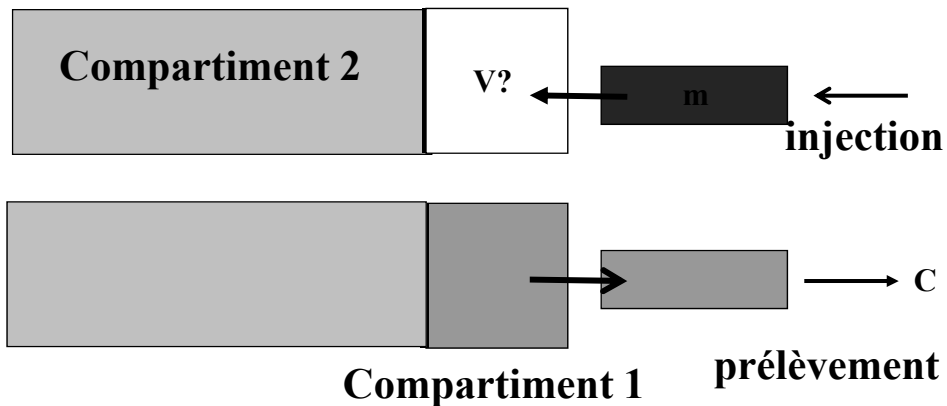
si concentration molaire $\Rightarrow$ volume V du compartiment

si concentration molale $\Rightarrow$ masse d'eau du compartiment

● Mesure du volume d'un compartiment :

méthode de dilution:

- quantité connue m de soluté ("*traceur*")
- volume V inconnu de solvant ("*compartiment*")



● Trois types de déplacements:

➡ convection

➡ migration

➡ diffusion

Liquides : Déplacements en phase liquide 135

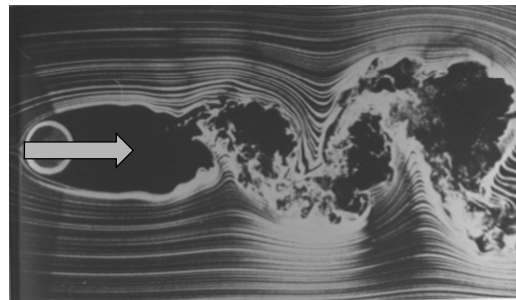
● Convection:

➡ force s'exerçant sur la molécule
(direction et sens définis),

➡ énergie apportée par l'extérieur.

exemple:

- convection liée à une différence de pression (par ex. pression artérielle ➔ déplacement sanguin)



Liquides : Déplacements en phase liquide 136

● Migration:

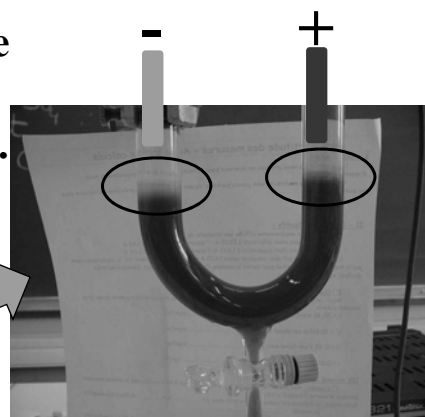
➡ force s'exerçant sur la molécule
(direction et sens définis),

➡ molécule utilise « son » énergie.

exemples:

- migration électrique sous l'influence d'un champ électrique (gradient de potentiel)

- gravitation (champs de pesanteur $\Rightarrow$ centrifugation)

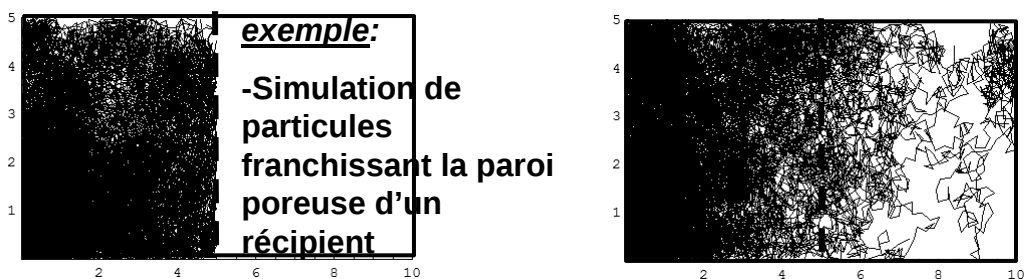


solution de sulfate de cuivre II
et de dichromate de potassium:
 Cu^{2+} : bleu, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: orange

Liquides : Déplacements en phase liquide 137

● Diffusion:

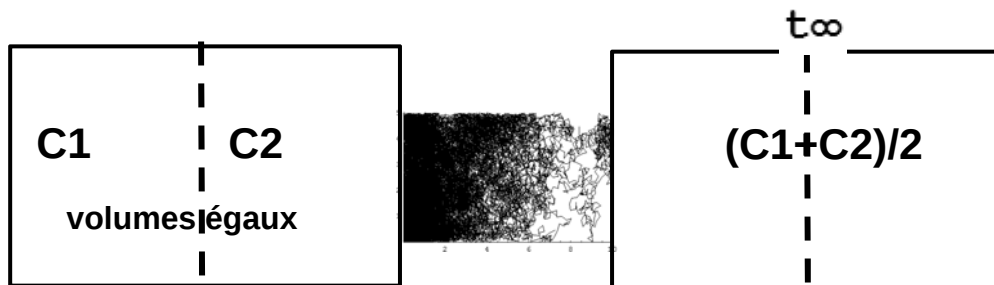
- ➡ absence de force s'exerçant sur la molécule,
- ➡ déplacement en rapport avec l'agitation thermique et l'existence d'une différence de concentration entre 2 points de l'espace.



Liquides : Déplacements en phase liquide 138

● Diffusion:

- ➡ molécules de solvant et de soluté,
- ➡ fait intervenir l'énergie cinétique et la température,
- ➡ fonction d'un gradient de concentration molaire C .



Liquides : Déplacements en phase liquide 139

● Diffusion:

1ère loi de Fick :

$$J_D (x, t) = -D S \frac{\delta C}{\delta x}$$

↑

J_D débit molaire (mole/s)
 S surface de diffusion (m²)
 C concentration (mole/m³)
 D coefficient de diffusion (m²/s)



La diffusion s'effectue dans le sens contraire du gradient de concentration dC/dx

$$D = \frac{k T}{f}$$

k : constante de Boltzmann (1,3807 10⁻²³ J/K)

T : température (K)

f : coefficient de friction= f (viscosité, taille)

Adolph Eugene Fick (1829-1901)
physiologiste et ophtalmologiste allemand.

$D_{\text{eau}} : 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ à } 25^\circ \text{C}$

Liquides : Déplacements en phase liquide 140

● Migration électrique:

forces de Coulomb (d.d.p.) $\Rightarrow$ n'intéresse que des ions

$$J_D (x, t) = -b Q_m C S \frac{\delta V}{\delta x}$$

J_D débit molaire (mole/s)

b mobilité mécanique (s/kg)

Q_m charge portée par une mole de soluté

C concentration molaire (mol/kg)

S surface de diffusion (m²)

dV/dx : gradient de potentiel (V/m)

● **Migration électrique:**

Mobilité électrique du soluté: $\mu = b \cdot Q_m$

μ tel que la vitesse $v = \mu E$ (champ électrique E)

μ est (+) pour un cation, (-) pour un anion

Migration électrique $\rightarrow$ courant

l'intensité I est égale au produit du débit molaire par la charge d'une mole:

$$I = Q_m J_D (x, t)$$

● **Gaz et liquides :**

deux états de la matière indispensables à la vie

Gaz : théorie simple, élégante :

● **Equation d'état du gaz parfait $PV = n R T$**

● **Les unités : P en Pa, V en m^3 , n en mol, T en K**

● **Mélanges de gaz : loi de Dalton $P_i = P_T \frac{n_i}{n_T}$**

● **Conditions de mesure :**

Standard Temperature, Pressure, Dry (STPD):

$T = 273 \text{ K}$ $P = 101,3 \text{ kPa}$ (760 mmHg)

Body Temperature, Pressure, Saturated (BTPS)

Ambiant Temperature, Pressure, Saturated (ATPS)

Gaz :

- Échange d'énergie sous forme de travail, de chaleur

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

- unité : le joule (J)

- Capacités calorifiques massiques

$$Q = m C (T_2 - T_1)$$

Capacités calorifiques molaires :
Cp et Cv, capacités calorifiques à
pression et volume constants :
 $Q = n C(p \text{ ou } v) dT$

Gaz :

- Energie interne et capacités calorifiques

$$\Delta U = Q + W$$

- Energie interne pour n moles d'un gaz (mono-atomique :

$$U = n \frac{3}{2} R T \quad \longrightarrow \quad C_v = \frac{3}{2} R$$

Pour une transformation isobare :
Relation de Mayer $\rightarrow C_p - C_v = R$

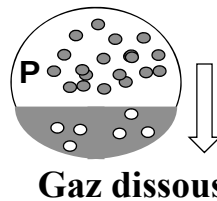
Gaz :

● Correction de Van der Waals

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

● Loi de Henry:

$$P_i = x_i H_i$$



Liquides :

● Liquides : eau et solutions aqueuses

● Eau dans l'organisme

vie $\leftrightarrow$ eau

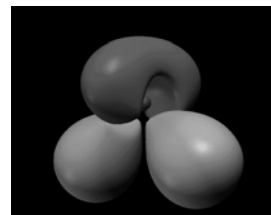
● Homme : l'eau totale représente environ 65-70 % de la masse corporelle:

- Pour un individu donné, l'eau totale est remarquablement constante (apport rapidement et précisément éliminé).

● Molécule d'eau : liaisons hydrogène

➔ Propriétés inhabituelles / des liquides comparables

- Augmentation du volume à la fusion ($\sim 9\%$; $\rho_{\text{glace } 0^\circ} = 0,917$)
- Température de fusion, de vaporisation anormalement élevés.
- Très grandes chaleurs latentes et capacité calorifique
- Très grande tension de surface ($7,5 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$)
- Constante diélectrique très élevée ($\epsilon_r = 80$)



● Classification des solutions Composition quantitative

...