PLEIN GAZ !

Par : André Ross
Professeur de mathématiques
Cégep de Lévis-Lauzon

Dans l'imagination populaire, l'homme de sciences observe, réfléchit, et trouve la loi ou la théorie expliquant le phénomène observé puis il passe à d'autres phénomènes. Ce « miracle » se produit tous les jours grâce à la « démarche scientifique ». Tout cela se fait, bien sûr, sans hésitation, sans erreur, sans bavure. Cette conception de la démarche scientifique est-elle conforme à la pratique? Pour tenter une réponse à cette question, nous allons raconter une histoire qui met en scène quelques scientifiques qui ont réalisé des expériences sur le comportement des gaz et nous allons voir comment ils ont interprété ce qu'ils ont observé.

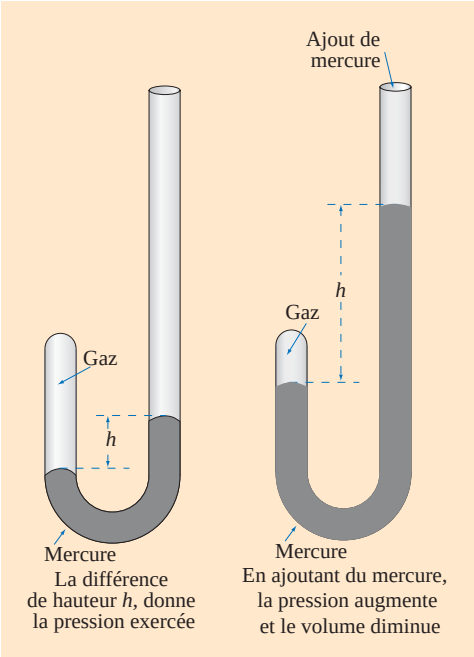
EXPÉRIENCES DE ROBERT BOYLE

En 1655, le chimiste Robert Boyle, âgé de 28 ans retient les services de Robert Hooke alors âgé de 20 ans pour l'assister dans ses recherches. Hooke savait comment construire une pompe pneumatique telle que l'avait conçue Otto Von Guericke de Magdebourg en 1650 et en construisit une pour Boyle. Celui-ci, à l'aide de cette pompe réalise un vide partiel dans un contenant de verre, ce qui lui permet de faire certaines constatations. L'air est essentiel :

– à la vie car, privées d'air, les souris meurent;
– à la combustion car, sans air, le feu s'éteint;
– et à la transmission du son.

Notre anecdote débute véritablement lorsque Boyle réalise une expérience désormais célèbre. Il emprisonne un volume de gaz dans un tube de verre en y versant du mercure. Puis il augmente la pression en ajoutant du mercure dans le tube.

Il constate alors qu'il peut faire diminuer le volume occupé par l'air dans le tube en augmentant la pression. Cette observation de nature qualitative n'est pas satisfaisante pour Boyle qui fait également des observations quantitatives, ce qui est assez rare au XVIIe siècle. Il détermine la pression exercée par le volume de gaz. Cette pression, qui se mesure en pouces de mercure, est donnée par la différence de hauteur du mercure. Puis il fait varier le pression en ajoutant du mercure et mesure la pression et le volume occupé par le gaz. Les mesures obtenues sont analogues à celles consignées dans le tableau suivant.



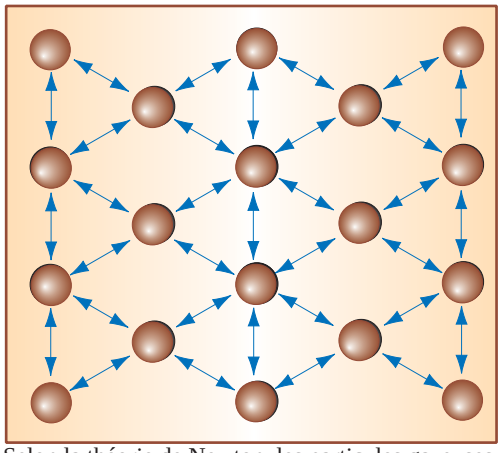
DONNÉES DE L'EXPÉRIENCE DE BOYLE

Pression (po de Hg)	Volume (po^3)
29,1	48,0
35,3	40,0
44,2	32,0
58,8	24,0
70,7	20,0
87,2	16,0
117,5	12,0

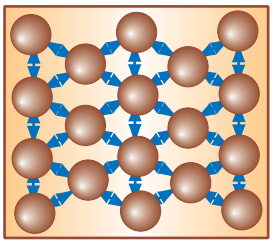
Boyle, cherchant une explication au comportement des gaz a fait remarquer que les gaz sont constitués de poils fins et flexibles comme une toison de mouton, chacun agissant comme un petit ressort qui peut être plié et enroulé. Malheureusement, cette description est une analogie qui n'explique rien et il n'est nul besoin d'être en sciences pour faire une telle analogie.

Le grand Newton, a échafaudé une théorie pour expliquer le phénomène observé et mesuré par Boyle. Selon cette théorie, les particules gazeuses sont immobiles

dans l'espace et se repoussent mutuellement. Ainsi, la compression d'un gaz est analogue à la compression d'un ressort. Newton complète cette explication qualitative par une description quantitative en supposant que la force de répulsion est inversement proportionnelle à la distance entre les particules gazeuses. Ainsi, en diminuant de moitié la distance entre les particules gazeuses, la force exercée par les particules l'une sur l'autre est doublée. La pression est également doublée lorsque le volume est réduit de moitié. De la même façon, si la distance entre les particules est réduite au quart de la distance initiale, le force que les particules exercent l'une sur l'autre est quadruplée. Cette théorie est intéressante, car on peut en déduire la Loi de Boyle. Elle constitue une explication théorique satisfaisante du phénomène observé par Boyle.



Selon la théorie de Newton, les particules gazeuses sont immobiles et se repoussent mutuellement. La force est inversement proportionnelle à la distance



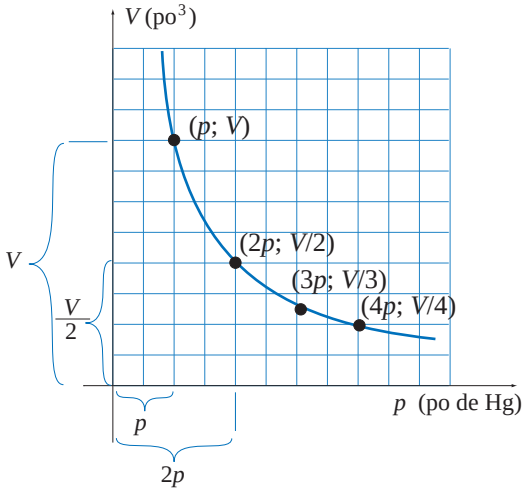
En confinant la même quantité de gaz dans un contenant deux fois plus petit, la pression est doublée

C'est le physicien anglais Richard Towneley qui a été le premier à concevoir et à énoncer la loi décrivant les résultats de Boyle. Il a constaté que le produit de la pression et du volume est constant.

DONNÉES DE L'EXPÉRIENCE DE BOYLE

Pression (po de Hg)	Volume (po^3)	Pression × volume (po de Hg) × (po^3)
29,1	48,0	$14{,}0 \times 10^2$
35,3	40,0	$14{,}1 \times 10^2$
44,2	32,0	$14{,}1 \times 10^2$
58,8	24,0	$14{,}1 \times 10^2$
70,7	20,0	$14{,}1 \times 10^2$
87,2	16,0	$14{,}0 \times 10^2$
117,5	12,0	$14{,}1 \times 10^2$

La représentation graphique suivante aide à bien saisir toute la signification de cette constatation.



Puisque les expériences de Boyle avaient été réalisées à température constante, celle du laboratoire, il en conclut qu'à température constante, le volume d'un gaz est inversement proportionnel à la pression. Ce résultat est représenté par :

$$pV = k$$

ou par :

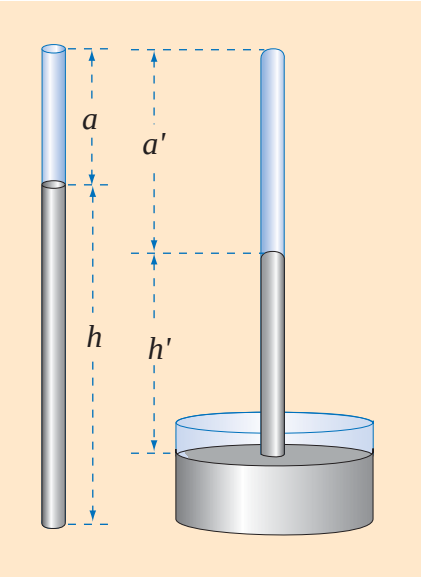
$$V = \frac{k}{p}$$

où p est la pression exercée, V, le volume occupé et k, une constante.

Cette loi des gaz est appelée *Loi de Boyle-Mariotte* parce que le Français Edmée Mariotte, en 1661, a réalisé des expériences qui vont mener aux mêmes conclusions. Cependant, l'approche de Mariotte est différente de celle de Boyle. Dans son *Discours sur la nature de l'air* publié en 1676, il se propose d'étudier l'influence de la pression sur le volume de l'air.

La première question est de savoir si l'air se condense précisément selon la proportion des poids dont il est chargé ou si cette condensation suit d'autres lois et d'autres proportions.

L'expérience de Mariotte consiste à verser du mercure dans un tube tout en laissant une partie emplie d'air. Le tube est d'abord bouché, renversé dans une cuve de mercure puis débouché.



Les hauteurs d'air et de mercure sont mesurées avant de renverser le tube (h et a) puis après l'avoir débouché dans la cuve (h' et a'). Il obtient alors :

$$Ha = (H - h')a',$$

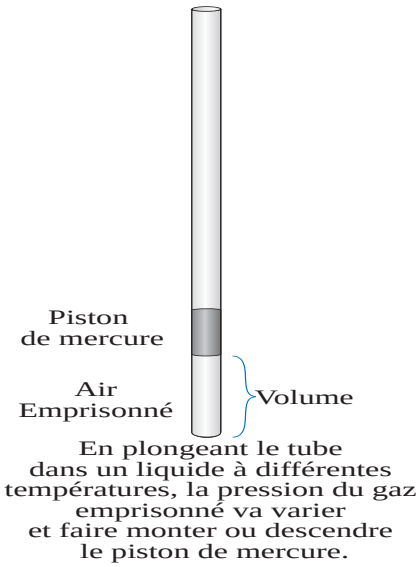
où H est le poids de l'atmosphère (po de Hg).

DE L'OBSERVATION À LA THÉORIE

Il n'est pas suffisant d'observer un phénomène, de mesurer les valeurs des variables en cause, de représenter mathématiquement et de décrire algébriquement le lien entre les variables. Il faut encore se questionner. Qu'est-ce que cette observation nous révèle sur les gaz et comment expliquer ce comportement par une théorie des gaz?

La cohérence est un élément important en sciences et pour adopter une théorie expliquant une propriété des gaz, il faut se demander : « Est-ce que cette théorie tient compte des autres caractéristiques des gaz? » La découverte de Boyle a bien sûr suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques qui ont poussé plus loin l'étude des propriétés des gaz.

En 1787, le physicien français Joseph Charles a étudié les effets quantitatifs de la température sur les gaz. Il a constaté que tous les gaz se dilatent d'une même fraction de leurs volumes originaux, lorsqu'on élève leur température d'un même nombre de degrés. Cette expérience peut être réalisée de la façon suivante. On verse une goutte de mercure dans un tube capillaire. La goutte tombe et emprisonne un échantillon d'air au fond du tube.

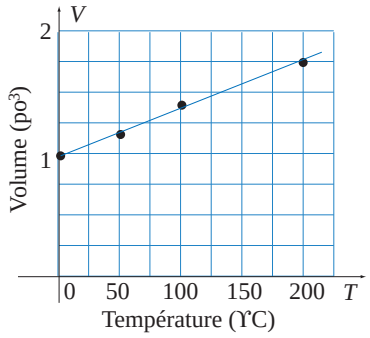


Puisque le diamètre intérieur est uniforme, la longueur de l'échantillon d'air donne la mesure du volume. En plongeant le tube capillaire dans des liquides à différentes températures, le piston de mercure monte ou descend pour conserver une pression constante. Ce qui permet de constater qu'à pression constante, le volume de gaz augmente avec la température. Le tableau suivant donne les longueurs d'échantillon d'air à différentes températures.

DONNÉES DE L'EXPÉRIENCE DE CHARLES

Température (°C)	Volume relatif (mesure de la longueur de l'échantillon)
200°C	1,73
100°C	1,37
50°C	1,18
0°C	1,00

Pour visualiser le comportement des variables, représentons-les graphiquement.



Les points représentés forment un nuage de points qui suggèrent une droite. On peut donc s'en assurer en calculant le rapport des variations $\Delta V / \Delta t$.

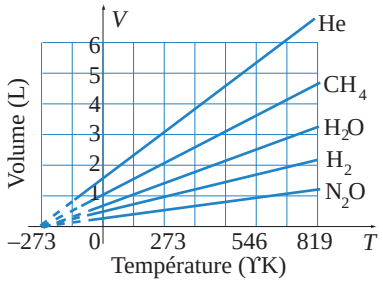
TABLEAU DES RAPPORTS EXPÉRIENCE DE CHARLES

Température	Volume relatif	Rapports $\Delta V/\Delta T$
0°C	1,00	
50°C	1,18	0,0036
100°C	1,37	0,0038
200°C	1,73	0,0036

La pente de la droite serait, approximativement, 0,0036 et puisque le volume à 0° est considéré comme volume unitaire, le lien entre les variables est alors décrit par :

$$V = 0{,}0036t + 1$$

On remarque qu'à 0 °C, on a $V = 1$ et, en cherchant l'abscisse à l'origine, on trouve $V = 0$ lorsque $T = -277{,}78$ °C. Les expériences sur la relation entre la température et le volume d'un gaz ont été réalisées par plusieurs scientifiques, avec différents gaz et avec de meilleurs instruments de mesure que dans la simulation qui vient d'être présentée, ce qui a permis d'obtenir des résultats d'une meilleure exactitude.



Le zéro absolu est une valeur bien particulière. Théoriquement, le volume d'un gaz serait nul à cette température, mais cette valeur n'est pas atteignable, tout comme le vide absolu. En laboratoire, il a été possible d'obtenir des températures de l'ordre de 0,0001 K.

Ces expériences ont permis de constater que la variation du volume relatif d'un gaz en fonction de la température donne toujours une droite comme graphique et que ces droites ont toutes la même abscisse à l'origine, soit –273,15°. C'est donc dire que le volume d'un gaz est *directement proportionnel* à sa température en kelvins, ce qui s'exprime par :

$$V = bT$$

où V est le volume en litres (L), T est la température en kelvins (K) et b est une constante de proportionnalité. La loi de Boyle et la loi de Charles peuvent être combinées en une seule équation qui s'écrit :

$$V = c\left(\frac{T}{p}\right)$$

où c est une constante qui regroupe la constante de la loi de Boyle et celle de la loi de Charles. On a donc une *variation mixte* impliquant le volume, la pression et la température. En gardant la température constante, on retrouve la loi de Boyle et en gardant la pression constante, on retrouve la loi de Charles.

On peut maintenant se demander : « Est-ce que la théorie de Newton selon laquelle les gaz seraient composés de particules immobiles se repoussant mutuellement avec une force inversement proportionnelle à la distance explique la relation entre la température et le volume d'un gaz? Est-ce qu'elle explique la relation mixte qui vient d'être décrite? » Il faut bien constater que la théorie de Newton est muette sur cette propriété des gaz. La seule conclusion possible, c'est que la théorie de Newton n'est pas une bonne théorie des gaz et elle ne peut être retenue. Une théorie qui n'explique qu'un aspect des phénomènes ne peut être admise scientifiquement.

Il y a d'autres caractéristiques des gaz, découverts depuis, qui sont incompatibles avec la théorie de Newton. Tout d'abord l'expérimentation avec les gaz montre que les molécules ne sont pas immobiles. De plus, elles ne se repoussent pas, elles s'attirent sauf lorsqu'elle se touchent. Si nos seules connaissances sur les gaz étaient les expériences de Boyle, il serait difficile de critiquer la théorie de Newton, elle pourrait être plausible, mais l'ensemble du dossier nous convainc de la rejeter.

L'étude des gaz s'est poursuivie et, en 1811, le chimiste italien Amadeo Avogadro a postulé, en analysant les travaux de Joseph Gay-Lussac, que des volumes de gaz égaux, maintenus à la même température et à la même pression contenaient le même nombre de particules. C'est la *Loi d'Avogadro* qui, mathématiquement, s'écrit :

$$V = an$$

où V est le volume de gaz en litres (L), a est une constante de proportionnalité et n est le nombre de moles. Cette équation indique qu'à température et pression constante, le volume d'un gaz est directement proportionnel au nombre de moles de gaz.

En combinant les trois lois, on a :

$$V = R\left(\frac{Tn}{p}\right)$$

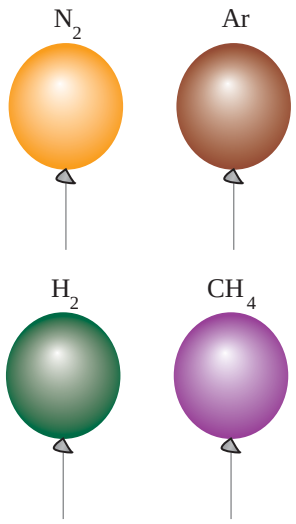
où R est une constante de proportionnalité qui regroupe les trois autres et qu'on appelle *constante molaire des gaz*. Lorsque la pression est en kilopascals (kPa) et le volume en litres, R vaut 8,314 510 kPa·L/K·mol. On écrit la plupart du temps cette relation sous la forme

$$pV = nRT$$

que l'on appelle *Loi des gaz parfaits*.

À l'origine, l'idée d'Avogadro était appelée *l'hypothèse d'Avogadro*, À l'époque, les poids atomiques et les poids moléculaires n'étaient pas très bien connus et il n'était pas possible d'infirmer ou de confirmer l'idée d'Avogadro. Lorsque des moyens de mesure de ces poids furent développés, l'hypothèse d'Avogadro a permis de rendre compte et de prédire plusieurs faits expérimentaux. Les chimistes ont alors fait référence à cette idée comme étant la *théorie d'Avogadro*. Aujourd'hui, l'idée d'Avogadro a été confirmée expérimentalement tellement souvent que les chimistes l'appellent la *Loi d'Avogadro*. Le nombre d'Avogadro est estimé à $6{,}0221367 \times 10^{23}$. Mais on utilise la plupart du temps la valeur $6{,}022 \times 10^{23}$. Il y a maintenant, grâce aux travaux de Jean Perrin, environ 14 façons différentes de calculer le nombre d'Avogadro qui donnent toutes le même résultat.

Une mole de quelque chose est composée de 6,0221367 Une mole de quelque chose est composée de $6{,}0221367 \times 10^{23}$ fois ce quelque chose. Le volume d'un échantillon de gaz, à température et pression constante est donc directement proportionnel à son nombre de moles, donc au nombre d'atomes présents dans l'échantillon 10^{23} fois ce quelque chose. Le volume d'un échantillon de gaz, à température et pression constante est donc directement proportionnel à son nombre de moles, donc au nombre d'atomes présents dans l'échantillon.



Des ballons contenant chacun un litre de gaz différents à 25°C et à 101,3 kPa contiennent chacun 0,041 mol de gaz, soit $2{,}5 \times 10^{22}$ molécules.

La loi des gaz parfaits indique que l'état d'un gaz est complètement déterminé lorsque l'on connaît sa pression, son volume, sa température et son nombre de moles. En fait, il est suffisant de connaître trois de ces propriétés à un moment donné pour trouver la quatrième.

Il ne faut pas oublier que la loi des gaz parfaits est obtenue empiriquement, à partir de données expérimentales. Elle n'explique pas ce qu'est un gaz, elle n'est pas une théorie des gaz. De plus, elle décrit un comportement idéal des gaz. La plupart des gaz obéissent assez bien à cette loi pour des pressions inférieures à 101,3 kPa.

ET LES MOLÉCULES LIQUIDES ?

Si les molécules gazeuses sont en perpétuel mouvement, qu'en est-il des molécules liquides ? En 1827, le botaniste écossais Robert Brown, observait au microscope une solution aqueuse contenant des grains de pollen et constata qu'elles étaient en mouvement continuel. Ce mouvement n'était pas régulier, les graines faisaient des sauts brusques dans toutes les directions de façon imprévisible. Il en conclut qu'il s'agissait de

cellules mâles et que ces mouvements faisaient partie du processus de reproduction. L'analogie avec le monde animal est intéressante: il y a beaucoup d'animaux dont le mâle, paré de ses plus beaux atours exécute une danse prénuptiale pour démontrer sa vigueur. C'est donc une explication plausible du comportement des graines de pollen.

Cependant, par la suite, il a constaté que le pollen de plantes mortes depuis longtemps avaient le même comportement. Il n'était pas le premier à observer ce phénomène, mais il fut le premier à l'étudier sérieusement. Il ne proposa pas d'autres explications, la danse prénuptiale avait suffi, et il s'écoula cinquante ans avant que ne soit suggérée une autre explication. Les graines de pollen sont ballotées dans tous les sens par les molécules liquides d'eau. Sur une piste de danse bondée, vous êtes bousculé par vos voisins, mais les chocs ne se produisent pas de façon symétrique. Vous n'êtes pas bousculé simultanément par tous vos voisins. Il y a une résultante nette des chocs qui vous déséquilibre dans un sens ou dans l'autre de façon imprévisible. Il en est de même pour les graines de pollen.

Ce que Brown a observé, c'est l'effet du mouvement des molécules dans un liquide. Ce mouvement des molécules, et tout mouvement de même nature, est appelé *mouvement brownien*. Ce mouvement n'arrête jamais , ce qui révèle que les molécules liquides sont en mouvement perpétuel.

CONCLUSION

Ces deux exemples d'observations ayant donné lieu à des interprétations fausses, celle par Newton et celle par Brown illustrent le fait qu'en sciences, il n'est pas suffisant d'observer puis d'interpréter pour faire une découverte scientifique. La « démarche scientifique » est quelque chose de plus complexe que cela.

L'évolution de notre compréhension des gaz illustre de façon intéressante la démarche scientifique et les limites de la science. On constate que l'analogie est importante dans la recherche d'explications aux phénomènes observés, l'analogie avec la toison du mouton et l'analogie avec la force de rappel des ressorts en sont de belles illustrations, mais l'analogie ne donne pas toujours une explication valable.

Dans la théorie des gaz actuellement acceptée, les molécules gazeuses ne sont pas immobiles, mais au contraire elles se déplacent à grande vitesse, elles s'entrechoquent, rebondissent et frappent la paroi du contenant. Chacune de ces collisions avec la paroi exerce une force sur la paroi et le rapport de la force par unité d'aire est la mesure de la pression. De plus, lorsqu'on augmente la température, la vitesse des molécules augmente et les chocs sur la paroi sont plus forts et plus fréquents, ce qui se manifeste par une augmentation de la pression.

On a réussi à décrire le comportement d'un gaz idéal et on a réussi à échafauder une théorie qui semble plausible, compte tenu des propriétés des gaz observés expérimentalement. Il ne faut pas oublier que la théorie de Newton semblait plausible après les expériences de Boyle, ce sont les découvertes subséquentes qui nous ont permis de constater que cette théorie n'était pas une bonne description des gaz, même si on pouvait en déduire la loi de Boyle. Il nous faut donc conclure que *dans l'état actuel de nos connaissances*, la théorie des gaz est une bonne théorie. Il y a peut-être des caractéristiques des gaz qui nous échappent et qui justifieraient une remise en question de la théorie actuelle. Qui sait?

EXERCICES

1. Si les molécules dans un liquide sont en mouvement perpétuel, est-ce à une vitesse constante ou doit-on parler de vitesse moyenne?

2. Si une molécule d'un liquide est animée d'une vitesse supérieure à la moyenne, peut-elle s'échapper du contenant ?

3. Si on augmente la vitesse moyenne des molécules en chauffant le liquide, est-ce qu'un plus grand nombre de molécules réussira à s'échapper du liquide ?

4. Est-ce que l'arôme ou l'odeur d'un liquide, selon le cas, pourrait être expliqué par les molécules qui s'échappent du liquide ? S'il s'en échappe!