

Parmi les procédés d'épuration des eaux, on peut citer l'emploi de l'éponge de fer qui a été proposé par M. Bischoff; d'après celui-ci on arriverait ainsi à détruire les 0,9 des matières organiques contenues dans l'eau : il y aurait alors combustion lente, oxydation de ces matières par l'oxygène occlus dans l'éponge de fer.

C'est d'une manière analogue qu'on expliquerait l'action désinfectante du charbon de bois qui est utilisée dans un grand nombre de circonstances. Le charbon mis en contact avec des matières qui subissent un commencement de putréfaction absorberait d'abord les gaz résultant de cette action; puis ces gaz occlus seraient ultérieurement brûlés, oxydés par l'action de l'air.

141. — Ce sont, sans doute, à des actions complexes de ce genre, élévation de température et combinaison chimique, qu'on doit attribuer certains effets de combustion spontanée qui sont observés surtout dans le cas de corps très divisés.

C'est ainsi qu'on a signalé des bois chauffés à 25° seulement, mais pendant un temps assez long, s'enflammant spontanément; ces bois se sont d'abord desséchés, ils sont devenus poreux, ont absorbé, occlus, de l'oxygène et la température s'est élevée suffisamment pour provoquer l'inflammation, d'autant plus facile d'ailleurs que les bois étaient desséchés.

D'une manière analogue, on peut se rendre compte des incendies spontanés, observés dans des balles de coton entassées dans des navires ou dans des magasins. Des effets du même genre ont été observés dans des poudreries, pour des provisions de charbon réduit à l'état de poudre très fine.

Un effet analogue, mais peut-être plus complexe, peut se manifester dans des chiffons qui ont été entassés après avoir servi à l'essuyage des huiles dans les machines. M. A. Renouard a fait, à ce sujet, des expériences intéressantes : il a reconnu, par exemple, que du coton imbibé d'huile bouillie et maintenu dans une étuve à 76° pendant 4 h. 1/4 atteint une température de 173°. Dans les mêmes conditions, la combustion se produit après 5 à 6 heures pour l'huile de lin crue, après 10 heures avec l'huile de navette, etc.

Des phénomènes d'occlusion doivent se produire toutes les fois que des poussières fines sont en suspension dans l'atmosphère; ces poussières seraient alors dans des conditions qui expliqueraient une facile inflammation. On se rend compte ainsi de la gravité des combustions, des explosions même, provoquées ou spontanées, qui ont été signalées dans un certain nombre de circonstances, notamment dans des moulins à farine (États-Unis), dans des fabriques de garancine (à Sorgues, Vaucluse), dans des mines de houille où les poussières fines de charbon viennent compliquer les effets du grisou, etc.

ART. IV. — ACTIONS RÉCIPROQUES DES LIQUIDES

142. **Mélange, dissolution des liquides.** — Lorsqu'on réunit dans un vase, en les agitant, deux liquides qui sont sans action chimique l'un sur l'autre, et qu'on les abandonne au repos, il peut arriver, comme nous l'avons dit (LXIV), qu'ils se séparent en deux couches superposées par ordre de poids spécifique; mais il peut arriver aussi qu'il subsiste un liquide homogène, mixte, provenant du mélange des deux liquides primitifs dont aucun n'apparaît plus à l'état de liberté et qu'on ne peut séparer par aucun moyen mécanique. Dans ce cas on dit qu'il y a *mélange parfait*, que les deux liquides se sont dissous réciproquement : les liquides sont alors dits *miscibles*.

L'eau et le mercure, l'eau et l'huile ne sont pas miscibles; mais l'eau et l'alcool, l'huile et l'alcool sont miscibles.

Nous avons à peine besoin d'indiquer qu'il ne faut pas confondre le mélange de deux liquides avec l'émulsion dont nous avons précédemment parlé (47).

Comme dans tous les cas où deux substances agissent l'une sur l'autre, le mélange des liquides peut être étudié relativement aux conditions dans lesquelles ce mélange s'effectue, ou aux résultats produits par l'action lorsque celle-ci est terminée. Nous nous occuperons d'abord de ces derniers effets. On a peu de renseignements précis sur la miscibilité des liquides, en général, sur les proportions dans lesquelles ils peuvent se mélanger complètement. Le plus souvent lorsque deux liquides sont miscibles, ils le sont en toutes proportions; tel est par exemple le cas de l'eau et de l'alcool, de l'huile et de l'alcool.

Mais il n'en est pas toujours ainsi et quelquefois le mélange de deux liquides ne peut exister à l'état parfait que pour des proportions déterminées de ces liquides. Ainsi l'eau peut dissoudre au maximum 0,1 de son poids d'éther, et d'autre part l'éther peut dissoudre environ 0,03 de son poids d'eau; l'eau dissout seulement 0,01 de son poids de chloroforme, etc.

Il y aurait évidemment, pour le cas où la miscibilité n'est pas complète, à déterminer la valeur d'un coefficient qui serait l'analogue du coefficient de solubilité pour les solides, à rechercher quelle est l'influence de la température. Pour les corps qui, comme l'eau et l'éther, sont susceptibles de se dissoudre réciproquement en proportions différentes, il serait intéressant de rechercher ce qui se produit lorsqu'on réunit ces corps dans des rapports intermédiaires aux valeurs limites, etc., mais ces questions n'ont pas été étudiées jusqu'à présent.

143. — Un mélange de deux liquides qui n'ont pas d'action chimique l'un sur l'autre possède des propriétés qui sont, en général, intermédiaires aux propriétés des liquides mélangés.

Il en est ainsi, notamment, du poids spécifique; comme nous l'avons dit (122), on peut calculer à l'aide d'une formule le poids spécifique d'un mélange de deux corps, en admettant que le volume du corps résultant soit la somme des volumes des corps composant le mélange.

En appliquant cette formule aux mélanges des liquides, on reconnaît que le poids spécifique ainsi calculé est rarement égal au poids spécifique déterminé directement par l'expérience, ce dernier ayant une plus grande valeur. On conclut de cette observation que le volume du mélange est plus petit que la somme des volumes des corps mélangés, le mélange s'est accompagné d'une contraction. La valeur de la contraction dépend des proportions du mélange.

Le fait se présente, notamment pour le mélange d'alcool et d'eau pour lequel la contraction existe dans tous les cas; mais on reconnaît que lorsqu'on considère des mélanges de plus en plus riches en alcool la contraction commence par augmenter d'abord, passe par un maximum et décroît ensuite. A la température de 15° la contraction n'est que de 0,72 p. 100 pour un mélange contenant 10 p. 100 de son volume d'alcool, elle devient 1,73 pour un mélange à 20 p. 100...; le maximum se produit quand on mélange 52,3 d'alcool en volume avec 47,7 d'eau, la valeur de la contraction est alors 3,65 p. 100; elle décroît ensuite moins rapidement, car elle est encore 1,94 p. 100 pour un mélange à 90 p. 100 d'alcool. Des faits analogues ont été observés pour des mélanges d'acide sulfurique et d'eau; mais la question est plus complexe, parce qu'il se produit alors des actions chimiques.

144. Diffusion des liquides. — En général on obtient le mélange de deux liquides en les versant dans un vase et en les agitant, comme nous l'avons dit. Dans ce cas le résultat est immédiatement définitif, et il n'y a rien à déterminer relativement à la manière dont se fait le mélange.

Mais la question se présente différemment et donne lieu à des remarques importantes, quand on dispose l'expérience de la façon suivante :

Dans un vase on verse un liquide, puis lorsqu'il a pris sa position d'équilibre, on introduit au-dessus de lui, à l'aide d'un artifice quelconque, un liquide moins dense. Nous savons que, au point de vue de l'hydrostatique, cette disposition correspond à un état d'équilibre, la surface de séparation étant plane et horizontale. L'équilibre subsiste, en effet, si les liquides ne sont pas miscibles; mais il n'en est pas de même si les liquides sont susceptibles de se mélanger. On reconnaît en effet, alors même que le vase est soustrait à toute perturbation quelconque, que le liquide supérieur pénètre peu à peu dans le liquide inférieur et que, d'autre part, celui-ci s'élève aussi progressivement dans le liquide supérieur; ces déplacements, qui sont lents d'ailleurs, mais qu'on peut rendre visibles en employant des liquides diversement colorés, se produisent

évidemment malgré l'action de la pesanteur dont l'effet serait naturellement de maintenir l'état primitif.

Ces phénomènes de pénétration réciproque de deux liquides, en dehors de toute action mécanique qui expliquerait le déplacement, constituent ce qu'on appelle la *diffusion* des liquides. Cette question a été étudiée d'abord par Graham, puis par divers autres physiciens.

145. — Pour réaliser l'expérience, on peut employer deux procédés différents : on peut, par exemple, verser dans un vase d'un assez grand diamètre le liquide le plus lourd, puis introduire ensuite avec précaution le liquide le moins dense à l'aide d'une pipette dont l'extrémité a été effilée et recourbée à angle droit de manière que le jet qui s'en échappe arrive tangentiellement à la surface du premier liquide.

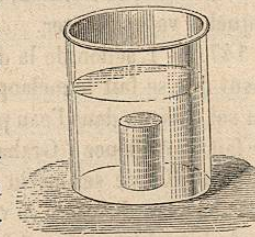


Fig. 86.

On peut encore introduire dans un vase contenant le liquide le moins dense (fig. 86) un flacon rempli du liquide le plus dense, l'ouverture de ce flacon étant bouchée par une mince lame de verre servant d'obturateur. Lorsque les mouvements du liquide ont cessé, on enlève cet obturateur en le faisant glisser lentement et sans secousse.

Pour pouvoir observer le phénomène de la diffusion seul, débarrassé de toute action qui serait due à des causes étrangères, il faut, non seulement maintenir le vase à l'abri de tout mouvement, choc ou vibration, mais encore le conserver dans une enceinte à température absolument invariable; toute variation de température aurait pour effet de provoquer dans les liquides des courants (voir CHALEUR) dont l'existence amènerait un mélange par action mécanique.

Pour observer la marche du phénomène, marche qui est lente comme nous l'avons dit, on peut se baser sur les variations de poids spécifiques qui sont la conséquence même du mélange. A cet effet, on introduit dans le flacon une série de petites boules de verre lestées diversement; chacune de ces boules s'arrête en équilibre dans la couche dont le poids spécifique est tel que le poids du volume de liquide déplacé soit égal au poids de la boule. La répartition de ces boules à différentes hauteurs montre comment varie le poids spécifique du liquide, et, de cette variation, on peut déduire la proportion des deux liquides dans cette couche.

Un autre procédé consiste à plonger lentement une pipette effilée à diverses profondeurs, à retirer un volume déterminé de liquide de la couche où se trouve la pointe et à faire l'analyse chimique du mélange. On peut remplacer la pipette par un siphon.

146. — L'étude de la miscibilité proprement dite consisterait à étudier la rapidité plus ou moins grande avec laquelle se fait le mélange de deux

liquides chimiquement définis, l'eau et l'alcool, par exemple, le temps nécessaire pour que l'un des liquides commence à apparaître dans l'autre à une distance déterminée de la surface de séparation, le temps pour que, à cette distance, la proportion des deux liquides atteigne une certaine valeur.

Cette étude n'a pas été faite, et les expériences ont porté sur un cas un peu différent : étant donnée une solution aqueuse d'un solide recouverte d'une couche d'eau pure, on a étudié les conditions du passage du solide dissous de la couche inférieure à la couche supérieure. Il s'agit bien encore de la diffusion d'un liquide, car c'est à cet état que se trouve le solide dans la solution, mais il existe déjà mélangé avec le liquide dans lequel il va se diffuser.

147. — L'action de la diffusion est lente et ce n'est que progressivement que se fait le mélange des deux liquides superposés et le passage du sel dissous dans l'eau pure. Voici quelques nombres qui mettent bien ce fait en évidence : Graham plaçait au fond d'un vase une dissolution à 10 pour 100 de sel marin et versait par-dessus une quantité 7 fois plus grande d'eau distillée ; le vase était abandonné pendant un temps variable après lequel on analysait le liquide en le subdivisant en 16 couches.

Dans une expérience, on obtint, entre autres, les résultats suivants :

Ordre des couches.	Action produite après			
	4 jours.	5 jours.	7 jours.	14 jours.
1.....	0,004	0,004	0,013	0,104
4.....	0,011	0,020	0,051	0,198
8.....	0,443	0,233	0,318	0,535
12.....	1,031	1,090	1,057	0,991
15 et 16.....	4,023	3,613	3,294	2,266

On voit que, même après un temps assez long, à la température de 10°, la répartition du sel est fort loin d'être uniforme.

En opérant avec des dissolutions de concentration variée et à des températures différentes, Graham a reconnu que, d'une part, la diffusion croît avec la concentration, qu'il y a même proportionnalité dans une certaine mesure, et que, d'autre part, la diffusion croît quand la température s'élève.

En opérant avec différentes substances, Graham a reconnu qu'il y a des différences très grandes suivant la nature du corps dissous. Les nombres suivants qui se rapportent à des expériences disposées comme nous l'avons indiqué précédemment mettent nettement en évidence cette différence, après quatorze jours :

Ordre des couches.	Sel marin.	Sucre.	Gomme.	Tannin.
1.....	0,104	0,005	0,003	0,003
4.....	0,198	0,016	0,004	0,003
8.....	0,535	0,180	0,031	0,031
12.....	0,991	1,075	0,734	0,556
15 et 16.....	1,266	3,783	5,601	6,097

A la suite d'expériences de ce genre portant sur des corps différents, Graham a donné les nombres suivants qui indiquent les rapports des temps nécessaires pour obtenir la diffusion dans une proportion déterminée, la même pour tous les corps.

Ac. chlorhydrique.....	1,00	Sulfate de magnésium.....	7,00
Sel marin.....	2,33	Albumine.....	40,00
Sucre.....	7,00	Caramel.....	98,00

Au point de vue de la diffusion, Graham a classé les corps en deux catégories : ceux qui diffusent facilement, rapidement, auxquels il a donné le nom de *cristalloïdes* ; ceux qui diffusent difficilement, lentement, qui sont appelés des *colloïdes*.

Le groupe des cristalloïdes comprend l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'alcool, l'éther et la plupart des substances cristallisables ; le groupe des colloïdes comprend la silice hydratée, l'albumine hydratée, l'amidon, la gomme, la gélatine, les matières extractives végétales et animales, etc.

Il n'y a pas de séparation nettement tranchée entre les cristalloïdes et les colloïdes, et les corps peuvent être rangés en une série où la diffusibilité varie très peu d'un corps au suivant, quoiqu'elle ait des valeurs très diverses pour des corps éloignés l'un de l'autre dans la série.

148. **Diffusion des mélanges.** — On peut faire les expériences dont nous avons parlé plus haut en employant pour liquide inférieur une solution de deux corps différents ; on reconnaît alors que chacun des corps diffuse, dans ce cas, à peu près comme s'il avait été seul en dissolution. Il arrive même que l'inégalité de diffusibilité est augmentée ; ce fait n'est pas extraordinaire ; chaque corps, au lieu de diffuser dans l'eau, diffuse, en réalité, dans une solution de l'autre corps, les conditions ne sont donc pas les mêmes et il n'est pas étonnant que les résultats soient différents.

La faible diffusibilité des matières colloïdales tient peut-être à ce que ces substances ne sont pas réellement et complètement solubles dans l'eau ; elles donnent avec ce liquide des gelées, mais non de véritables solutions.

Ces gelées participent, dans une certaine mesure, aux propriétés des liquides et, notamment, le phénomène de la diffusion s'y produit presque avec la même facilité. Graham reprit des expériences analogues à celles que nous avons citées, en ajoutant seulement 2 grammes de gélatine pour 100 grammes d'eau, quantité suffisante pour faire passer la masse à l'état de gelée : la diffusion se manifesta nettement, le sel dissous s'élevant progressivement dans la gelée, presque aussi rapidement même que dans l'eau. Voici, par exemple, les résultats obtenus pour le chlorure de sodium, à la température de 10°, après une durée de huit jours.

1 ^{re} couche.....	0,015
4 ^e	0,035
8 ^e	0,350
12 ^e	1,172
15 et 16 ^e	3,450

On observe, dans ces conditions, pour les cristalloïdes et les colloïdes, les mêmes différences que dans l'eau pure; de même, les mélanges diffusent comme nous l'avons dit pour ce dernier cas, chaque corps se comportant comme s'il était seul.

On trouve dans les organismes vivants des conditions analogues à celles que nous venons de signaler; il est donc permis de supposer, car le fait n'est pas réellement démontré, que des phénomènes analogues à ceux que nous venons de signaler y prennent naissance.

ART. V. — ACTIONS RÉCIPROQUES DES LIQUIDES ET DES GAZ

149. **Dissolution des gaz.** — Lorsqu'un gaz et un liquide se trouvent en contact, il se produit en général une double action qui consiste en une sorte de diffusion de chacun des corps dans l'autre, cette diffusion étant accompagnée d'un changement d'état. Le liquide se vaporise, passe à l'état gazeux, et la vapeur ainsi produite se mélange au gaz préalablement existant; mais, en même temps, une partie du gaz pénètre le liquide et se mélange avec lui après avoir passé sans doute à l'état liquide.

Quoique les deux actions puissent être simultanées, elles sont indépendantes et nous les étudierons séparément.

Nous nous occuperons d'abord de l'absorption du gaz par le liquide, phénomène qui constitue la *dissolution*. Nous étudierons d'abord les changements résultant de la dissolution même, puis les lois auxquelles elle obéit.

Comme conséquence de la dissolution, le poids spécifique du liquide change; tantôt, comme il arrive pour l'acide chlorhydrique et l'acide sulfureux dissous dans l'eau, le poids spécifique augmente; tantôt comme on l'observe pour l'ammoniaque en dissolution dans l'eau, le poids spécifique diminue. Ce poids varie, d'ailleurs, comme il est aisé de le comprendre, avec la proportion de gaz dissous.

En se servant de la formule que nous avons déjà indiquée, on peut, connaissant la composition de la dissolution et son poids spécifique, calculer le poids spécifique du corps qui est mélangé à l'eau. En effectuant le calcul pour quelques corps, on trouve que le poids spécifique du corps dissous est égal ou sensiblement égal au poids spécifique du gaz liquéfié, déterminé directement. Voici par exemple les résultats obtenus pour l'ammoniaque et l'acide sulfureux :

	P. spécifique calculé.	P. spécifique observé.
Ammoniaque.....	0,596	0,591
Acide sulfureux.....	1,42	1,42

On est donc conduit à admettre que dans les solutions, les gaz existent réellement à l'état liquide, ou autrement dit qu'une solution gazeuse n'est pas autre chose qu'un mélange du liquide dissolvant et du gaz liquéfié.

150. — Comme pour le cas des solides, il y a lieu d'étudier la dissolution des gaz, soit au point de vue de la rapidité du phénomène, soit au point de vue des résultats observés lorsque l'action est terminée. Nous nous occuperons d'abord de cette dernière question.

Lorsqu'on met un gaz en contact avec un liquide, à une pression et à une température déterminées, on observe que, à partir d'un certain instant, l'action cesse : le liquide contient en dissolution toute la quantité de gaz qu'il peut absorber. On dit alors qu'il y a *saturation*, que le liquide est *saturé* de gaz.

On peut arriver à cet état de saturation, soit en mettant immédiatement un excès de gaz, soit en introduisant successivement de petites quantités de gaz; on peut également faire varier pendant l'action la température et la pression. Mais si, dans tous les cas, on ramène ces dernières données à avoir toujours la même valeur, on trouve qu'un volume déterminé d'un liquide à saturation contient toujours la même quantité de gaz en expérience : cette quantité est donc une caractéristique du gaz en contact avec le liquide.

Nous indiquerons ultérieurement quelques rares exceptions à cette règle générale.

151. **Coefficient de solubilité.** — Pour un gaz et un liquide donnés, à une température invariable, la quantité de gaz dissous varie avec la pression, croissant en même temps que celle-ci. La loi de la variation a été déterminée par Dalton et par Henry, elle peut s'énoncer ainsi :

A une température donnée, le poids du gaz dissous dans un liquide est proportionnel à la pression sous laquelle la dissolution s'est produite.

Généralement, on évalue les quantités de gaz par leur volume plutôt que par leur poids : si on convient de mesurer les volumes toujours à la même pression, on voit que les volumes ainsi mesurés sont proportionnels aux pressions. Soient en effet p et p' les poids du gaz dissous, respectivement sous les pressions h et h' . La loi de Dalton donne la relation :

$$\frac{p}{p'} = \frac{h}{h'}$$