

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 :

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

Soient maintenant V et V' les volumes de ces masses de gaz mesurés à une pression déterminée, invariable, et soit Δ le poids spécifique du gaz à cette pression. On a par définition :

$$V = \frac{p}{\Delta} \quad \text{et} \quad V' = \frac{p'}{\Delta}$$

La loi précédente peut donc s'écrire :

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

équation qui revient à :

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

ainsi que nous l'avons indiqué.

On peut, au contraire, convenir de mesurer les volumes de gaz à la pression sous laquelle la dissolution s'est effectuée. Soient alors v le volume du poids p de gaz mesuré à la pression h , et v' le volume du poids p' de gaz mesuré à la pression h' ; soient, d'autre part, δ et δ' les poids spécifiques du gaz aux pressions h et h' respectivement.

On a, par définition également :

$$\frac{p}{v} = \delta \quad \text{ou} \quad p = v\delta \quad \frac{p'}{v'} = \delta' \quad \text{ou} \quad p' = v'\delta'$$

La loi de Dalton peut s'écrire :

$$\frac{v\delta}{v'\delta'} = \frac{h}{h'}$$

Mais on sait que l'on a (57) :

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

On a donc alors :

$$v = v'$$

La loi de Dalton peut donc être énoncée sous cette autre forme :

A une température donnée, le volume d'un gaz dissous dans un liquide est indépendant de la pression, pourvu que ce volume soit mesuré à la pression sous laquelle la dissolution s'est effectuée.

Comme il est aisé de le comprendre, la quantité de gaz dissous est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle au volume du dissolvant. Cela revient donc à dire que le rapport entre le volume du gaz dissous et le volume du dissolvant est indépendant de la pression, pourvu que l'on mesure le volume gazeux à la pression sous laquelle s'est effectuée la dissolution.

Ce rapport constant, qui est égal encore au volume du gaz dissous par l'unité de volume du liquide, est ce qu'on appelle le *coefficient de solubilité* du gaz dans le liquide considéré pour la température considérée¹.

152. — Contrairement à ce qui arrive pour les solides, l'élévation de température diminue la solubilité des gaz dans les liquides, c'est-à-dire que le coefficient de solubilité des gaz diminue quand la température s'élève. Voici un tableau qui donne les coefficients de solubilité des principaux gaz dans l'eau et dans l'alcool à diverses températures.

NOMS DES GAZ	EAU			ALCOOL		
	0°	10°	20°	0°	10°	20°
Hydrogène	0,0193	0,0193	0,0193	0,0692	0,0679	0,0667
Azote	0,0203	0,0161	0,0140	0,1263	0,1228	0,1204
Oxyde de carbone	0,0329	0,0261	0,0231	0,2044	0,2044	0,2044
Oxygène	0,0411	0,0325	0,0284	0,2840	0,2840	0,2840
Chlore	1,44	2,60	2,15	"	"	"
Acide carbonique	1,7987	1,1347	0,9014	4,3295	3,5140	2,9465
Acide sulfhydrique	4,3706	3,5858	2,9053	17,891	11,992	7,415
Acide sulfureux	79,789	56,647	39,374	328,62	190,31	114,48
Acide chlorhydrique	509,26	461,11	445,06	"	"	"
Ammoniaque	1049,63	812,80	654,00	"	"	"

On voit d'après ce tableau que le chlore présente une exception à la règle générale : sa solubilité croît d'abord avec la température pour décroître ensuite ; le maximum de solubilité a lieu à 8° et à cette température 1 volume d'eau absorbe 3,04 volumes de chlore. On a expliqué cette exception, en admettant qu'il se forme à basse température une combinaison, un hydrate de chlore, qui se décompose lorsqu'on le chauffe.

D'une manière générale un liquide abandonne tout le gaz qu'il contient en dissolution lorsqu'on l'amène à l'ébullition ; mais dans certains cas, le liquide conserve encore une certaine proportion de gaz : c'est ainsi qu'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique distille à 110° en retenant encore une proportion notable de gaz, 20 p. 0/0 environ ; peut-être y a-t-il dans ce cas formation d'un composé chimiquement défini ?

Par contre, dans certains cas, le gaz est entièrement dégagé à une température notablement inférieure à l'ébullition : une dissolution d'ammoniaque perd son gaz lorsqu'on la chauffe à la température de 60°. On

1. On peut donner du coefficient de solubilité la définition suivante, qui est quelquefois employée et que pour cette raison nous croyons devoir reproduire :

Le coefficient de solubilité est égal au rapport de la pression qu'aurait le gaz dissous, s'il occupait le volume du liquide dissolvant, à la pression sous laquelle la dissolution s'est effectuée.

On peut aisément démontrer que ces deux définitions sont équivalentes : la première nous semble d'un emploi plus commode dans les applications.

utilise souvent cette propriété dans les laboratoires pour obtenir de l'ammoniaque gazeuse.

153. — Les indications données précédemment montrent comment on peut opérer pour extraire d'un liquide le ou les gaz qui y sont dissous, opération qui est souvent nécessaire pour faire l'analyse de ces gaz. On peut, en effet, produire le dégagement d'un gaz dissous, soit en diminuant la pression de l'atmosphère qui le surmonte, soit en élevant la température.

Dans certains cas, on se propose seulement de recueillir une partie du gaz dissous pour déterminer sa nature; mais souvent on veut déterminer non seulement la composition de ces gaz mais encore leur quantité. Dans ce cas, il faut, si l'on emploie l'action de la chaleur, amener le liquide jusqu'à l'ébullition; si on utilise la diminution de pression, il faut faire le vide aussi complet que possible au-dessus du liquide.

Il se produit quelquefois, lorsqu'on agit par diminution de pression, un effet particulier qui mérite d'être signalé et qui présente quelque analogie avec la sursaturation (127). Il arrive souvent que, après saturation à une certaine pression, un liquide conserve, lorsqu'on diminue cette pression, une quantité de gaz en dissolution plus grande que celle qui correspondrait à la pression finale. Il y a là une sorte d'équilibre instable que peuvent modifier des circonstances dont le rôle ne s'explique pas complètement. Il suffit, par exemple, de projeter dans un liquide en cet état, un corps solide, surtout s'il présente des parties anguleuses pour voir un dégagement de gaz se produire sur les parties pointues. Le phénomène peut être observé facilement pour des dissolutions d'acide carbonique dans l'eau (eau de Seltz) ou dans le vin (vins mousseux, vins de Champagne), etc.

154. — Le dégagement du gaz dissous dans un liquide lorsque la pression vient à diminuer rend compte des accidents qui, dans les travaux à l'air comprimé, se produisent lors de la décompression (66). Sous l'influence d'une pression supérieure à la pression normale, les gaz de l'air, oxygène, azote et acide carbonique se dissolvent en proportion plus considérable qu'à l'air libre. En vertu des lois de Dalton, lorsque la pression extérieure diminue, ces gaz ne devraient pas rester dissous en totalité et une partie devrait repasser à l'état gazeux; en réalité, l'oxygène et l'acide carbonique, vraisemblablement à cause des combinaisons chimiques dans lesquelles ils sont engagés, n'obéissent pas complètement à la loi et restent en grande partie dissous. Il n'en est pas de même de l'azote qui paraît obéir absolument à la loi de Dalton et qui, dans les vaisseaux, se dégage du sang sous forme de bulles, fines d'abord, puis croissant de diamètre. C'est à l'existence de ces bulles gazeuses qu'on attribue les sensations particulières de fourmillement qui sont désignées par les ouvriers sous le nom de *puces*. D'autre part, la présence

de ces chapelets de bulles dans les vaisseaux est, comme nous l'avons dit (103), un obstacle à l'écoulement du sang, obstacle qui peut même amener l'arrêt absolu; enfin, si le mouvement continue, les gaz sont entraînés par le sang et s'accumulent dans le cœur droit dont ils troubent complètement le fonctionnement: des accidents graves, la mort même peuvent en résulter.

Telles sont les causes physiques des désordres organiques qui sont observés dans la décompression brusque.

155. — Les conditions de rapidité de la dissolution d'un gaz sont mal connues: Mariotte cependant a commencé à les étudier.

On sait que, toutes choses égales d'ailleurs, une dissolution se fait d'autant plus rapidement que le liquide présente une plus grande surface en contact avec le gaz. De là, l'explication du procédé employé pour aérer l'eau distillée et qui consiste à l'agiter, à la battre ou à la faire tomber en cascade d'un vase dans un autre.

D'autre part, on peut prévoir, et l'observation semble justifier cette prévision quoiqu'on n'en ait pas donné la démonstration rigoureuse, que la quantité de gaz dissous dans un temps donné sera d'autant plus grande que le liquide sera plus éloigné de la saturation. De là, la nécessité, lorsqu'on prépare une dissolution gazeuse, d'amener l'extrémité du tube adducteur au fond du liquide si la dissolution est moins dense que celui-ci (ammoniaque); cette condition n'est pas nécessaire si la dissolution est plus dense que le liquide.

156. — Les nombres que nous avons donnés ci-dessus montrent qu'il existe entre les gaz des différences considérables relativement à leur solubilité: c'est ainsi que, à 0°, l'ammoniaque est environ 50 000 fois plus soluble dans l'eau que l'hydrogène. On ignore d'ailleurs absolument la cause de ces différences et tout au plus peut-on remarquer le parallélisme qui existe, pour les différents gaz, entre leur solubilité dans l'eau, leur facilité à être absorbés par le charbon de bois, et leur propriété d'être odorants (139).

Pour un même gaz, la nature du dissolvant joue aussi un rôle important: le tableau précédent montre, par exemple, les différences considérables qui existent entre les solubilités dans l'eau et dans l'alcool.

Ajoutons que, comme on peut le prévoir, la solubilité se modifie souvent si le liquide contient certains corps en dissolution ou s'il est mélangé d'un autre liquide: ces solutions et ces mélanges sont, en somme, de nouveaux corps ayant leurs caractères propres. Cette action est manifeste, par exemple, pour le chlore qui est beaucoup moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau pure; il y a également lieu d'en tenir compte dans l'étude de la dissolution des gaz dans le sang.

157. — La dissolution des gaz présente un intérêt considérable en physiologie, à cause du rôle des gaz du sang, gaz de l'atmosphère dissous

dans ce liquide. Mais nous ne pouvons étudier la question que lorsque nous aurons parlé du mélange des gaz.

Les dissolutions gazeuses sont fréquemment employées dans les laboratoires, parce qu'il est plus commode de se servir d'un liquide que d'un gaz. Les eaux gazeuses, naturelles ou artificielles, permettent l'ingestion dans l'estomac de gaz tels que l'acide carbonique qu'il serait malaisé d'y introduire directement.

158. **Vaporisation.** — Lorsqu'on répète avec un liquide volatil les expériences que nous avons indiquées précédemment (68) en employant, non un tube faisant baromètre, mais un tube dans lequel un gaz existe dans l'espace au-dessus du mercure, on reconnaît que, comme dans cette expérience, le liquide passe à l'état de vapeur; seulement l'action est moins rapide. Ce changement d'état constitue la *vaporisation*. En même temps la pression croît.

On reconnaît également que l'espace se sature si on introduit une quantité suffisante de liquide; cette quantité dépend de la grandeur de l'espace.

Si l'on opère à l'air libre, on reconnaît, par la diminution du liquide, que celui-ci passe progressivement à l'état de vapeur; si l'expérience se prolonge assez longtemps, tout le liquide disparaît, parce que l'espace ne peut alors se saturer.

Les questions relatives à la vaporisation exigent la connaissance de la tension d'une vapeur dans un mélange gazeux, ce que nous étudierons plus loin; d'autre part elles sont liées intimement aux phénomènes calorifiques. Aussi ne les examinerons-nous en détail que dans le chapitre consacré à la chaleur.

ART. VI. — ACTIONS RÉCIPROQUES DES GAZ

159. **Mélange des gaz.** — Nous admettrons dans toute l'étude du mélange des gaz que les corps mis en présence sont absolument sans action chimique les uns sur les autres.

Le fait capital de cette étude c'est que, lorsqu'on réunit dans un même vase deux gaz quelconques, il y a toujours, rapidement même, un mélange parfait: au bout de peu de temps, la composition de la masse gazeuse est la même dans tous les points du vase.

Rapprochant cette étude de celle que nous avons faite pour le mélange des liquides, on peut résumer ces conditions en disant que deux gaz sont toujours *miscibles* et que la *diffusion* se fait très rapidement.

Ces résultats sont en concordance avec la propriété caractéristique des gaz, l'expansibilité, qui se manifeste ainsi pour un gaz dans un espace déjà occupé par un gaz, comme elle se manifesterait dans le vide.

Il importe de remarquer, dès lors, que, dans un mélange gazeux,

chaque gaz doit être considéré comme ayant un volume égal à celui de l'espace dans lequel est placé le mélange; tous les gaz constituant le mélange ont ainsi le même volume.

La diffusibilité rapide et absolue des gaz a été mise nettement en évidence par une expérience classique due à Berthollet: deux ballons munis de garnitures à robinet furent remplis, l'un d'acide carbonique, l'autre d'hydrogène; on les réunit l'un au-dessus de l'autre de manière que ce dernier gaz, le moins dense, occupait le ballon supérieur: ils furent abandonnés pendant vingt-quatre heures dans les caves de l'Observatoire dont la température est constante; on peut admettre que, après ce temps, ils étaient l'un et l'autre à la même température, et qu'il ne put se produire aucune action mécanique, aucun mouvement dû à l'action de la chaleur. On ouvrit alors les robinets qui furent fermés après quelque temps; l'analyse chimique montra que chaque ballon contenait les deux gaz en parties égales, c'est-à-dire que, malgré son faible poids spécifique, l'hydrogène avait pénétré dans le ballon inférieur, et que, au contraire, l'acide carbonique, malgré son grand poids spécifique, s'était élevé. Il y avait eu diffusion complète, malgré l'action de la pesanteur qui s'y opposait.

160. — L'existence de la diffusion indique que si un vase contenant un gaz est abandonné ouvert dans une atmosphère gazeuse indéfinie, le gaz, après un certain temps, aura complètement disparu du vase, et cela quelle que soit la direction donnée à l'orifice du vase: la dissémination de ce gaz dans un espace *indéfini* en rend la proportion nulle en chaque point. Cette conclusion est conforme à de nombreux faits expérimentaux. Elle pourrait sembler cependant en désaccord avec quelques observations: on sait, par exemple, que pour recueillir le chlore on fait arriver l'extrémité du tube adducteur au fond d'un vase ouvert qui se remplit; on sait aussi que dans la Grotte du chien, à Naples, l'acide carbonique forme au-dessus du sol une couche d'une épaisseur limitée dans laquelle sont asphyxiés les animaux qui y respirent, tandis que les hommes dont la tête est au-dessus de cette couche respirent sans difficulté; on sait aussi que, dans les cuves de fermentation pour la fabrication du vin, le liquide est surmonté d'une couche irrespirable, alors que, à quelque distance, aucun accident n'est à craindre.

Ces faits ne sont pas en contradiction avec l'existence du phénomène de la diffusion gazeuse; dans chacun d'eux, la diffusion se produit par la partie supérieure de la couche gazeuse et si celle-ci ne disparaît pas, c'est que, dans tous les cas, il se produit un dégagement de gaz par la partie inférieure; l'épaisseur de la couche est invariable si la perte par diffusion est précisément égale à l'arrivée par le tube, par le sol ou par la matière en fermentation; elle décroît ou croît suivant que la première est plus grande ou plus petite que la seconde. Si le dégagement cesse à la