

Przedewszystkiem widzimy tutaj, jak już Helmholtz zauważył, niemal naocznie, jak w najprostszym przypadku powstaje elektryzowanie przez tarcie; prawdopodobnie wytłumaczenie innych zjawisk tego rodzaju, np. w ciałach stałych, będzie analogiczne i w podobny sposób powinno postąpić zbadanie doświadczalne.

Dalej zauważmy, że teoria ta podobnie stosuje się także do gazów; wszak już Quincke spostrzegł, że drobne bańki powietrza, wodoru itp. wędrują w wodzie ku anodzie. A prawdopodobnie zjawiskiem odwrotnem jest wytwarzanie się elektryczności w cieczy uderzającej o ścianę (Lenard)¹⁾ i w wodzie, przez którą przepuszcza się bańki powietrza (Kelvin)²⁾.

Powietrze może też odgrywać rolę przewodnika, np. w rurkach Geisslerowskich; wtedy oczekiwać możnaby zjawiska elektroosmotycznego mianowicie różnicy ciśnienia między anodą a katodą³⁾.

Z drugiej strony, za zjawisko analogiczne do „transportu elektrycznego“ uważać można oczyszczanie powietrza z pyłu, dymu etc. przez wyładowanie elektryczne, w którym uwydatnia się wyraźna biegunowość zjawiska.

¹⁾ Wied. Ann. 46, str. 584 (1892).

²⁾ Proc. Roy. Soc. London 57, str. 335 (1895).

³⁾ Zjawisko tego rodzaju było obserwowane przez Séguy, Comptes Rendus 127, str. 335 (1899).

XXII. CONTRIBUTION À LA THÉORIE DE L'ENDOSMOSE ÉLECTRIQUE ET DE QUELQUES PHÉNOMÈNES CORRÉLATIFS.

(Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles 1903, pp. 182—199.)

§ 1. Nous avons été amenés à cette étude par une question concernant la stabilité des solutions colloïdales et des milieux troubles: il s'agissait notamment de savoir si la théorie¹⁾ qui explique cette stabilité par des forces semblables à celles qui produisent l'endosmose électrique et les courants diaphragmatiques, pouvait être justifiée. Dans ce but, il fallut d'abord généraliser la théorie de ces phénomènes, développée par Helmholtz²⁾ pour le cas spécial d'un liquide contenu dans un tube Poiseuille. Nous croyons que cette extension de la théorie en question, pour le cas général, présente en soi-même quelque intérêt d'autant plus que, comme nous le verrons plus loin, les expériences fondamentales de Wiedemann et de Quincke dépassaient déjà les conditions où le calcul primitif de Helmholtz est applicable.

Ce qui nous paraît aussi intéressant c'est la comparaison avec la théorie rivale de Lamb³⁾, basée sur des hypothèses simplifiées, mais un peu différentes. Toutes les deux donnent des résultats tout-à-fait analogues dans le cas des tubes Poiseuille, mais on aurait

¹⁾ Proposée par J. J. Thomson et M. Hardy: Proc. Roy. Soc. 66, p. 123 (1900).

²⁾ Wied. Ann. 7, p. 337 (1879); Ges. Abhandlg. I, p. 855.

³⁾ Philos. Mag. 25, p. 52 (1888); elle n'est pas mentionnée dans le résumé, assez bon, des phénomènes analogues dans Winkelmann Handb. III, 1, p. 493, et je n'en ai eu connaissance qu'après avoir trouvé les résultats exposés ci-dessus.

pu croire que le cas général présenterait une différence qui permettrait d'arriver à une conclusion. Les résultats définitifs démentent pourtant cet espoir, car l'analogie subsiste toujours; au point de vue mathématique, on pourrait même considérer la théorie de Lamb comme une spécialisation de notre calcul.

Tel est l'objet principal de ce travail. Nous y ajouterons quelques considérations sur le problème mentionné au début, et sur quelques autres phénomènes connexes.

§ 2. On désigne par endosmose électrique un phénomène connu depuis longtemps, étudié surtout par Wiedemann et Freund¹⁾: le passage d'un liquide par un diaphragme, ou bien par des tubes étroits, des fentes etc., par suite d'un courant électrique qui circule dans la même direction²⁾ ou dans la direction inverse.

Si le passage du liquide est interrompu, le vaisseau étant fermé, il s'y établit une différence de pression: augmentation à la cathode, diminution à l'anode, que nous appellerons pression électro-osmotique. Le phénomène inverse, qui sera appelé courant diaphragmatique, consiste dans la production d'une différence de potentiel (respectivement d'un courant électrique) par suite du passage du liquide par des diaphragmes, tubes etc., causé par la pression extérieure.

Ces phénomènes ont été expliqués par Quincke, en considérant la réaction entre le mouvement mécanique du liquide et les couches électriques étendues sur les parois du vaisseau. Dans le premier cas, la partie positive des couches, du côté de l'électrolyte liquide, mise en mouvement par l'influence du champ électrique extérieur, entraîne le liquide; dans le cas inverse, le mouvement de cette couche produit un courant électrique de convection.

En effet, le calcul de Helmholtz, qui s'applique au mécanisme de ces phénomènes dans des tubes réguliers, à section circulaire et satisfaisant à la formule d'écoulement de Poiseuille, est en accord parfait avec les mesures analogues de Quincke et Dorn³⁾, en ce qui concerne leur dépendance des dimensions des tubes, des

¹⁾ Wiedemann, Pogg. Ann. 87, p. 321 (1852); Freund, Wied. Ann. 7, p. 53 (1879).

²⁾ Les directions sont identiques pour l'eau et les électrolytes, inverses p. ex. pour l'huile de térébenthine en contact avec du soufre.

³⁾ Quincke, Pogg. Ann. 113, p. 513 (1861); 107 p. 1 (1859), 110 p. 38 (1860); Dorn, Wied. Ann. 9, p. 513 (1880); 10, p. 46 (1880).

pressions, respectivement des forces électromotrices, et de la conductibilité électrique du liquide. Cet accord, cependant, est lié à la validité de la loi de Poiseuille, et les tubes plus larges, qui n'y obéissent plus, comme ceux de Clark et de Edlund¹⁾, s'écartent tout-à-fait des formules de Helmholtz. Par conséquent, il nous semble fort risqué d'appliquer les mêmes calculs aux diaphragmes d'argile de Wiedemann (et Freund) qui sont considérés par Helmholtz comme un système de tubes Poiseuille²⁾.

Leur structure ressemble certainement plutôt à celle d'un tas de petits grains, dont les pores ont une forme très irrégulière, peu semblable aux tubes Poiseuille; et ceci s'applique d'autant plus aux diaphragmes de Quincke, formés de sable, de soufre ou de laque pulvérisés, de retaille d'ivoire, d'étoffes de soie etc. L'application à priori des résultats de Helmholtz n'est pas justifiée dans ces cas. La généralisation indispensable de sa théorie peut être effectuée de la manière suivante.

§ 3. Lorsque le liquide est à l'état normal, en repos, le potentiel électrique φ , qui correspond à l'action des couches superficielles, aura une valeur constante φ , à l'intérieur du liquide, et la valeur constante φ_n à l'intérieur des parois; il varie brusquement dans les couches de passage, d'épaisseur δ , dans la direction de la normale, mais reste constant dans la direction des tangentes. Par conséquent, la densité électrique

$$\epsilon = - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial n^2},$$

positive du côté de l'eau, négative de l'autre côté, est une grandeur de l'ordre $\frac{1}{\delta^2}$.

Lorsqu'il y aura un champ électrique extérieur, défini par le potentiel Φ , le potentiel total correspondra à la superposition:

¹⁾ Clark, Wied. Ann. 2, p. 335 (1877); Edlund, Wied. Ann. 1, p. 184 (1877).

²⁾ Le fait qu'ils laissent passer un volume de liquide proportionnel à la pression active, prouve seulement qu'on a à faire à un mouvement «lent», où les équations

$$\frac{\partial p}{\partial x} = - \mu \Delta^2 u$$

etc. sont applicables.

$$U = \varphi + \Phi.$$

Puisque les forces mécaniques qui en résultent produisent un mouvement tangentiel, il faudrait ajouter encore, pour être exact, un troisième terme V , pour rendre compte de la modification des couches de passage qui se produit par ce mouvement. Nous nous bornerons cependant à l'étude des mouvements „lents“ où l'on peut négliger cette réaction du phénomène secondaire sur le phénomène primaire, en comparaison avec φ et Φ . Dans ce cas on peut négliger aussi l'inertie du liquide, et les équations de l'Hydrodynamique, ayant égard aux forces mécaniques $\varepsilon \Delta U$, seront:

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{\partial p}{\partial x} = \mu \Delta^2 u - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial x} \\ \frac{\partial p}{\partial y} = \mu \Delta^2 v - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial y} \\ \frac{\partial p}{\partial z} = \mu \Delta^2 w - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial z} \end{cases}$$

Les facteurs $\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial x}$ etc. feront naître un mouvement du liquide, tandis que les facteurs $\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ ne serviront qu'à produire une pression uniforme dans chaque couche individuelle. Pour éliminer cette partie des forces, qui ne nous intéresse pas, introduisons une grandeur définie [en désignant la distance normale par ζ] par

$$(2) \quad P = p + \int_0^{\zeta} \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} d\zeta = p + \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right)^2 \Big|_{\zeta}.$$

Par conséquent, on aura:

$$(3) \quad \frac{\partial P}{\partial \zeta} = \frac{\partial p}{\partial \zeta} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}$$

et d'autre part. en supposant ξ et η dirigés dans les directions tangentielles, p. ex. des lignes de courbure:

$$\frac{\partial P}{\partial \xi} = \frac{\partial p}{\partial \xi} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi \partial \zeta};$$

puisque partout $\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}$ est égal à zéro, à cause de l'uniformité de la couche, ce résultat se simplifie et devient:

$$(4) \quad \frac{\partial P}{\partial \xi} = \frac{\partial p}{\partial \xi}; \quad \text{et de même} \quad \frac{\partial P}{\partial \eta} = \frac{\partial p}{\partial \eta}.$$

En appliquant les équations (1) aux directions ζ, ξ, η , on aura le système:

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{\partial P}{\partial \zeta} = \mu \Delta^2 v_{\zeta} - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \\ \frac{\partial P}{\partial \xi} = \mu \Delta^2 v_{\xi} - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \\ \frac{\partial P}{\partial \eta} = \mu \Delta^2 v_{\eta} - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \end{cases}$$

Pour mettre mieux en évidence la signification de P , dérivons les équations (5) par rapport à ζ, ξ, η , ce qui donne, eu égard à la condition d'incompressibilité et à l'équation $\Delta^2 \Phi = 0$:

$$(6) \quad \Delta^2 P = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta}$$

tandis qu'en opérant de manière analogue sur les équations (1) on aurait

$$(7) \quad \Delta^2 p = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} + \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \right).$$

Puisque la dérivée $\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta}$ devient zéro à la surface des parois isolantes, le courant électrique ayant une direction tangentielle, elle aura une valeur de l'ordre δ dans la couche de passage. Nous en concluons ceci: en dehors de la couche, P est identique à la pression hydraulique p ; mais, tandis que p subit une variation brusque (de l'ordre $\frac{1}{\delta^2}$) dans ces couches, à cause de la pression électrostatique, la grandeur P en est approximativement dépourvue; restent seulement les termes d'ordre plus petit qui ne peuvent produire que des différences finies de P dans les divers points de la couche.

§ 4. Envisageons maintenant les équations (5, a), (5, b) et remarquons que les forces tangentielles $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}, \frac{\partial \Phi}{\partial \eta}$ sont finies, par conséquent les termes de droite ont une valeur de l'ordre $\frac{1}{\delta^2}$, ceux de gauche sont finis. Donc, en multipliant ces équations par ζ et en les inté-

grant entre les limites 0 et δ , on fera disparaître les termes de gauche:

$$(8) \quad \int_0^{\delta} \frac{\partial P}{\partial \xi} \zeta d\zeta = 0$$

pendant que, du côté droit, on obtiendra des quantités finies de la manière suivante:

L'opérateur Δ^2 ne peut pas être remplacé, en général, par

$$\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}$$

puisque nous avons supposé les directions des axes ξ, η, ζ variables, suivant la direction normale à la surface. Mais en tout cas, le terme de l'ordre le plus grand, qui seul entre dans ce calcul, puisque

les autres disparaissent par l'intégration, sera $\frac{\partial^2 v_{\xi}}{\partial \zeta^2}$ (ou $\frac{\partial^2 v_{\eta}}{\partial \zeta^2}$ respectivement). Lorsqu'on considère que $\frac{\partial v_{\xi}}{\partial \zeta}$ est fini dans la distance δ ,

et que v_{ξ} disparaît pour $\zeta = 0$, l'intégration partielle donne par conséquent:

$$(9) \quad \int_0^{\delta} \frac{\partial^2 v_{\xi}}{\partial \zeta^2} \zeta d\zeta = \zeta \frac{\partial v_{\xi}}{\partial \zeta} \Big|_0^{\delta} - \int_0^{\delta} \frac{\partial v_{\xi}}{\partial \zeta} d\zeta = \delta \left(\frac{\partial v_{\xi}}{\partial \zeta} \right)_{\delta} - v_{\xi} \Big|_0^{\delta} = -v_{\xi} \Big|_{\delta}$$

Dans l'intégrale

$$\int_0^{\delta} \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \zeta d\zeta,$$

on peut admettre la constance approximative de $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}$, ce qui donne lieu à un développement semblable:

$$(10) \quad \int_0^{\delta} \varepsilon \zeta d\zeta = -\frac{1}{4\pi} \int_0^{\delta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \zeta^2} \zeta d\zeta = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi}$$

Le résultat définitif est que la vitesse tangentielle, à la distance δ des parois, a une valeur finie, notamment:

$$(11) \quad v_{\xi} = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi}; \quad v_{\eta} = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta}$$

§ 5. Il est évident que les lignes de flux sont approximativement parallèles aux parois; par conséquent, les vitesses normales ne peuvent pas excéder l'ordre de grandeur δ , puisque le flux traversant la couche d'épaisseur δ suivant une direction tangente sera égal au flux passant par une partie finie de la surface suivant la direction normale. La distribution de ces vitesses et de la pression P sera définie par l'équation de continuité et par (5.1); mais nous n'en aborderons pas la discussion, puisqu'il suffit pour ce qui suit de savoir que la vitesse normale est évanescence par rapport aux vitesses tangentielles.

Il est facile maintenant de déterminer la distribution des vitesses dans l'intérieur du liquide. Elles seront définies par les équations:

$$(12) \quad \frac{\partial p}{\partial x} = \mu \Delta^2 u; \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \mu \Delta^2 v; \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \mu \Delta^2 w; \quad \Delta^2 p = 0;$$

et par les conditions de surface, correspondant, avec omission de différences infiniment petites, à:

$$v_{\xi} = 0; \quad v_{\xi} = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi}; \quad v_{\eta} = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta};$$

Eu égard aux propriétés de Φ , on en déduit la solution:

$$(13) \quad \begin{cases} u = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial x}; & v = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial y}; \\ w = -\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial z}; & p = \text{const.} \end{cases}$$

C'est à dire que les courants mécaniques seront proportionnels aux courants électriques et auront la même direction, si $\varphi_i - \varphi_a$ est positif.

Cependant, il faut restreindre ce résultat en ce qui concerne les électrodes auxquelles le calcul, qui suppose des parois isolantes, ne peut être appliqué. D'ailleurs, il mènerait à une conclusion absurde, car il exigerait qu'une quantité $\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{I}{\lambda}$ du liquide [I désignant l'intensité du courant électrique] passe à travers la surface des électrodes. On évite cette difficulté en superposant un mouvement correspondant à une source du liquide $\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{I}{\lambda}$ dans la cathode et un écoulement de la même quantité dans l'anode, avec adhésion

complète aux parois. Les vitesses et les pressions qui en résultent, conformément aux problèmes ordinaires de l'Hydrodynamique d'un fluide visqueux, seront désignées par u_0, v_0, w_0, p_0 . Donc, le mouvement caractérisé par:

$$(14) \quad \begin{cases} u = u_0 - \frac{\varphi_1 - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial\Phi}{\partial x}; & v = v_0 - \frac{\varphi_1 - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial\Phi}{\partial y}; \\ w = w_0 - \frac{\varphi_1 - \varphi_a}{4\pi\mu} \frac{\partial\Phi}{\partial z} \end{cases}$$

satisfiera aux équations fondamentales, aux conditions aux limites pour les parois isolantes, et à la condition de repos à la surface des électrodes; ce sera la solution cherchée ¹⁾.

§ 6. Supposons maintenant, afin d'introduire les conditions qui correspondent aux travaux expérimentaux: un vaisseau sous forme de deux réservoirs dans lesquels sont plongées les électrodes, avec un conduit resserré quelconque (tube ou diaphragme) qui opposerait une résistance considérable au passage du liquide.

Il faut distinguer deux cas:

α) le liquide a toute liberté d'affluer de l'extérieur dans les réservoirs ou de les quitter, de sorte qu'il n'y peut naître aucune différence de pression, ou

β) les réservoirs sont fermés et le liquide ne peut circuler que dans l'intérieur du vaisseau.

Le premier cas servira à réaliser l'endosmose électrique: la pression p_0 sera évanescence et de même les u_0, v_0, w_0 dans le conduit. Il ne reste que les expressions (13). La quantité totale du liquide passant par le diaphragme (dans le sens du courant électrique) sera: $M = \int v_n ds$ où l'intégrale s'étend sur tout un profil équipotentiel $\Phi = \text{const.}$ dans le conduit, donc:

$$(15) \quad M = \frac{\varphi_1 - \varphi_a}{4\pi\mu} \int \frac{\partial\Phi}{\partial n} ds = \frac{\varphi_1 - \varphi_a}{4\pi\mu} I\sigma.$$

Ici σ désigne la conductibilité électrique. Dans le second cas, il y

¹⁾ On pourrait se demander si les surfaces des électrodes ne pourraient pas donner naissance à des mouvements tangentiels comme les parois isolantes; mais en tout cas la modification du mouvement qui en résulterait serait limitée à la proximité des électrodes; d'ailleurs, si les électrodes sont de bons conducteurs, leur surface sera une surface équipotentielle, ce qui ne donne pas lieu à des forces tangentielles.

aura, en dehors du courant mentionné, un courant (u_0, v_0, w_0) superposé en sens inverse, animé d'une vitesse telle que la quantité totale du liquide traversant devienne égale à zéro:

$$0 = \frac{\varphi_1 - \varphi_a}{4\pi\mu} I\sigma + \int v_n ds.$$

D'autre part, le passage de cette quantité $\int v_n ds$, à travers le diaphragme, correspond à une différence de pression p_0 , proportionnelle au produit de cette quantité par le coefficient de viscosité, c'est-à-dire que la pression cathodique sera supérieure, à celle qui règne auprès de l'anode, de $p_1 - p_2$ (ce que nous appelons pression électroosmotique):

$$(16) \quad p_1 - p_2 = - C\mu \int v_n ds = \frac{\varphi_1 - \varphi_a}{4\pi} C I\sigma.$$

§ 7. Notons d'abord le fait que la formule générale pour l'endosmose électrique (15) est identique à celle qui a été déduite par Helmholtz pour le cas des tubes Poiseuille, et aussi que sa formule pour la pression électroosmotique est contenue comme cas particulier dans notre résultat général: ceci devient évident par la substitution de la loi de Poiseuille:

$$C = \frac{8l}{R^4\pi}$$

et de la loi d'Ohm:

$$\sigma I = \frac{R^2\pi(V_2 - V_1)}{l}$$

dans (16), d'où résulte l'équation de Helmholtz:

$$(17) \quad p_1 - p_2 = \frac{\varphi_1 - \varphi_a}{4\pi} \frac{8(V_2 - V_1)}{R^2}.$$

Remarquons aussi que les mesures de Wiedemann, et Freund sont en accord parfait avec la formule (15). Elles ont démontré, en effet, la proportionnalité du courant mécanique au courant électrique, indépendamment de l'épaisseur ou de la surface du diaphragme; la dépendance de σ est aussi confirmée approximativement pour des solutions de concentrations différentes. On ne peut pas s'attendre à obtenir une preuve tout à fait exacte, puisque $\varphi_1 - \varphi_a$ aussi dépend de la concentration.

D'autre part, la pression électrosmotique est, d'après les expériences de Wiedemann¹⁾, proportionnelle à $\frac{Iad}{\Omega}$, [où d = épaisseur, Ω = surface du diaphragme], ce qui résulte aussi de la formule (16), en considérant que la constante C (définie plus haut) doit être proportionnelle, pour des diaphragmes à structure homogène, à $\frac{d}{\Omega}$.

§ 8. Mais il y a un troisième phénomène, outre ceux-ci, qui est embrassé par notre théorie: celui du transport électrique de petites particules suspendues dans un liquide, phénomène étudié surtout par Quincke²⁾.

Imaginons une sphère isolante, plongée dans un liquide, sous l'influence d'un champ électrique homogène. En acceptant la direction de celui-ci comme axe d'un système de coordonnées polaires, nous aurons l'expression suivante du potentiel extérieur Φ :

$$(18) \quad \Phi = -cx \left(1 + \frac{a^3}{2r^3}\right) = -c \cos \theta \left[r + \frac{a^3}{2r^2}\right]$$

Donc, si la sphère était fixe, elle produirait d'après (18) un mouvement potentiel du liquide environnant dans la direction des lignes de force; la vitesse à grande distance aurait la valeur constante

$$(19) \quad u = \frac{\varphi_c - \varphi_a}{4\pi\mu} c.$$

Mais si la sphère est mobile, dans un liquide sans mouvement, il est évident qu'elle sera poussée avec cette vitesse dans la direction de la cathode vers l'anode. Pour donner une idée de la valeur de cette vitesse, qui est indépendante des dimensions de la sphère, supposons:

$$\varphi_c - \varphi_a = 2 \text{ Volt}, \quad \mu = 0.018, \quad c = 1 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}};$$

ce qui donné

$$u = 0.000093 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

C'est justement l'ordre des vitesses des ions dans l'électrolyse, fait curieux qui pourrait suggérer des spéculations d'ailleurs hasardées.

¹⁾ Voir aussi Tereschin, Wied. Ann. 32, p. 333 (1887).

²⁾ Wiedem. Ann. 113, p. 546 (1861).

Les mesures de Quincke mettent en évidence la proportionnalité de u avec la force électromotrice, mais il est à regretter qu'on n'y trouve pas toutes les données nécessaires à une comparaison complète avec la théorie. Toutes les substances étudiées par ce physicien se mouvaient vers l'anode dans l'eau, pendant que dans l'huile de thérbenthine le sens du mouvement était, pour la plupart, l'inverse (c'est à dire que la différence $\varphi_c - \varphi_a$ avait le signe contraire). En outre, il y avait cette singularité dans des tubes étroits que l'intensité du courant dans l'eau étant très petite les particules situées dans la proximité des parois avaient un mouvement inverse qui faisait place cependant au mouvement régulier orsque le courant augmentait. Le premier fait est explicable par la circonstance que, dans des tubes étroits, il y a (d'après § 6^b) un courant du liquide dirigé vers la cathode près des parois, vers l'anode dans l'axe du tube, courants qui s'ajoutent au mouvement propre des particules. Ceci donnera lieu, en outre, à des mouvements rotatoires qui, en effet, ont été observés par Quincke. Mais la réversion du mouvement par augmentation du courant ne peut être expliquée ni par notre calcul, ni de la manière indiquée par Quincke (loc. cit.). Elle semble dépendre de facteurs secondaires, négligés dans le calcul, ou d'autres phénomènes qui se manifestent dans des rotations des corps mauvais conducteurs dans le champ électrique¹⁾.

Dans ces dernières années, des observations nombreuses ont été faites sur le transport électrique, à propos de recherches sur les milieux troubles, émulsions, solutions colloïdales etc. Spring²⁾ a énuméré les difficultés à vaincre pour obtenir une pureté parfaite des solutions (solutions optiquement vides); il trouve que la purification par un courant électrique en est le meilleur moyen.

§ 9. Passons maintenant à la théorie du phénomène inverse; les courants diaphragmatiques. Nous nous bornerons, comme auparavant, à une première approximation, en négligeant cette fois la réaction du champ électrique produit par le mouvement, sur celui-ci. Le calcul sera basé sur l'équation fondamentale des courants stationnaires qui exige dans ce cas que l'ensemble des courants de

¹⁾ Quincke, Wied. Ann. 59, p. 417 (1896); Schweidler, Sitzber. Wien. Akad. 106, p. 526 (1887); Wied. Ann. 69, p. 521 (1899); Graetz, Drudes Ann. 1, p. 530 (1900).

²⁾ Bull. de Belg. (1899), p. 174, p. 300.

convection et de conductibilité ne produise pas d'accumulation d'électricité.

Puisque le premier terme du potentiel total:

$$U = \varphi + \Phi + V$$

ne produit pas de courant, et que le second est supposé nul dans ce cas, il ne reste que V pour la conduction, de sorte qu'on aura, en employant les symboles vectoriels:

$$(20) \quad \operatorname{div} \left[\frac{1}{\sigma} \Delta V + \varepsilon v \right] = 0$$

ou sous une forme explicite:

$$\frac{1}{\sigma} \Delta^2 V + \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon u) + \frac{\partial}{\partial y} (\varepsilon v) + \frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon w) = 0$$

Ceci se transforme, grâce à l'équation d'incompressibilité, en

$$(21) \quad \Delta^2 V = -\sigma \left[u \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + v \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} + w \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right].$$

Il en résulte la valeur de V , en considérant que le courant normal à la surface de l'isolateur $\frac{1}{\sigma} \frac{\partial V}{\partial n}$ doit être nul:

$$(22) \quad V = \frac{1}{4\pi} \iiint \frac{\sigma}{r} \left[u \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + v \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} + w \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right] d\omega.$$

L'expression intégrée ne diffère de zéro que dans la couche superficielle; nous pouvons donc admettre pour élément de volume une couche de surface dS et d'épaisseur $d\zeta$; $d\omega = dS \cdot d\zeta$, et puisque ε varie dans la direction normale à la surface, on peut écrire:

$$V = \frac{\sigma}{4\pi} \iint \int \frac{v_\zeta}{\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} d\zeta dS.$$

Pour des points situés à une distance assez grande en comparaison de δ , l'intégrale peut être développée de la façon suivante:

$$(23) \quad V = \frac{\sigma}{4\pi} \iint \frac{dS}{r} \int v_\zeta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} d\zeta$$

où l'intégration de $d\zeta$ peut être effectuée par opération partielle répétée, en considérant que $v_\zeta \cdot \frac{\partial v_\zeta}{\partial \zeta}$ deviennent zéro à la surface,

de même $\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}$ et $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2}$ à des distances supérieures à δ :

$$(24) \quad 4\pi \int_0^\delta v_\zeta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} d\zeta = - \int_0^\delta v_\zeta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} d\zeta = \int_0^\delta \frac{\partial^2 v_\zeta}{\partial \zeta^2} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} d\zeta.$$

Considérons maintenant l'équation mécanique formée d'après (5), mais avec Φ égal à zéro:

$$(25) \quad \frac{\partial P}{\partial \zeta} = \mu \Delta^2 v_\zeta$$

où P satisfait à l'équation $\Delta^2 P = 0$ et, à la surface de la couche, se transforme d'une façon continue en la pression hydraulique ordinaire p . Par conséquent, on peut considérer P comme constant dans l'étendue de la couche δ ; d'autre part, en négligeant les termes plus petits, on aura:

$$\Delta^2 v_\zeta = \frac{\partial^2 v_\zeta}{\partial \zeta^2}.$$

Donc, la valeur de l'intégrale (24) sera:

$$\frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial \zeta} \int_0^\delta \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} d\zeta = \frac{\varphi_1 - \varphi_0}{\mu} \frac{\partial P}{\partial \zeta}.$$

Nous aurons:

$$(26) \quad V = \frac{\sigma}{4\pi} \frac{\varphi_1 - \varphi_0}{4\pi\mu} \iint \frac{\partial P}{\partial \zeta} \frac{dS}{r}$$

et par suite de $\Delta^2 P = 0$:

$$(27) \quad V = \sigma \frac{\varphi_1 - \varphi_0}{4\pi\mu} P + \text{const.}$$

Donc, la différence de potentiel en deux points de l'intérieur du liquide sera:

$$(28) \quad V_2 - V_1 = \frac{\varphi_1 - \varphi_0}{4\pi\mu} \sigma (p_2 - p_1).$$

§ 10. Cette formule paraît identique avec le résultat analogue de Helmholtz, à cette différence près qu'elle ne s'applique pas seulement aux tubes capillaires, mais à des vaisseaux quelconques, où le liquide est animé d'un mouvement lent. En effet, les mesures de Quincke, où la pression et les dimensions des diaphragmes variaient, ont démontré la proportionnalité de la force électromotrice à la pression active et l'indépendance des dimensions du diaphragme. La relation avec σ est indiquée par l'observation

qui montre que l'addition de sels ou d'acides diminue de beaucoup l'effet. Les conductibilités n'ont pas été mesurées, ce qui ne permet pas d'utiliser les nombres $\frac{V_2 - V_1}{p_2 - p_1}$ [p. ex. pour le soufre dans l'eau $10 \frac{\text{Volt}}{\text{atm}}$] pour une détermination de $\varphi_i - \varphi_a$.

Remarquons qu'on ne peut pas appliquer les formules (15), (16) et (28) au cas des mouvements rapides (p. ex. pour des tubes larges), dans lesquels l'effet de l'inertie $\rho u \frac{\partial u}{\partial x}$ etc., omis dans (1) et (25), est sensible. C'est l'inertie du liquide qui pourrait peut-être expliquer un phénomène singulier d'asymétrie, observé par M. C. Zakrzewski ¹⁾, avec des tubes argentés à l'intérieur. Car le fait que la différence de potentiels entre la surface argentée et une électrode située auprès du bout du tube capillaire, changeait en valeur absolue, lorsque le sens du courant d'eau était interverti, ce phénomène ressemble à l'asymétrie du mouvement de l'eau dans un cas analogue, la formation d'un jet d'écoulement, qui est causée de même par l'inertie du liquide. D'ailleurs, ces expériences dépassent la portée de notre théorie, parce qu'on ne peut pas considérer la surface argentée comme isolante.

§ 11. Dans le § 1 nous avons mentionné la théorie de Lamb, rivale de celle de Helmholtz. La différence consiste en ce que Lamb n'accepte pas le principe de continuité dans la double couche électrique; il la considère comme un condensateur dont les lames, à une distance d , sont couvertes d'une densité superficielle: $\rho = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi d}$. D'autre part, au lieu de la variabilité continue des vitesses, il suppose un glissement de ces lames avec une vitesse $u = \frac{lX}{\mu}$ sous l'influence d'une force tangentielle $X \frac{l}{l}$ désignant le coefficient de glissement.

Ces suppositions, simplifiées (et un peu généralisées), comparées à celles de Helmholtz, servent de fondement à des calculs qui mènent à des résultats presque identiques avec (15), (16) et (28), et qui en diffèrent seulement en ce que la valeur $\varphi_i - \varphi_a$ y est

remplacée par $\frac{l}{d} (\varphi_i - \varphi_a)$. La question de savoir laquelle de ces hypothèses est la plus justifiée, ne peut être tranchée ni a priori, ni par des expériences directes, puisque nous ne connaissons ni $\frac{l}{d}$ ni $(\varphi_i - \varphi_a)$, à moins qu'on puisse mesurer la différence de potentiels à l'aide d'une méthode indépendante. Mais si l'on pouvait démontrer, par des mesures faites sur des corps divers, que les valeurs considérées par Helmholtz comme $(\varphi_i - \varphi_a)$, par Lamb comme $(\varphi_i - \varphi_a) \frac{l}{d}$, se rangent dans une série de tensions ¹⁾, on serait alors en droit d'accepter un tel fait comme preuve indirecte de la théorie de Helmholtz, puisque en tout cas $\frac{l}{d}$ devrait avoir un caractère plutôt accidentel. On aurait alors, pour déterminer la différence de potentiels de contact entre de mauvais conducteurs, trois méthodes très faciles à appliquer puisque, l'usage de tubes capillaires n'étant plus indispensable, on pourrait employer ces substances sous forme de diaphragmes (comme Quincke).

§ 12. Revenons encore à l'hypothèse, mentionnée au début qui tâche d'expliquer la stabilité merveilleuse de certaines solutions troubles par les mêmes forces électriques. D'après cette hypothèse, les particules suspendues produiraient en tombant des courants, analogues à ceux des diaphragmes, qui empêcheraient leur mouvement et retarderaient la sédimentation. En effet, la sensibilité extrême de ces solutions pour une augmentation de conductivité, produite par des doses très petites de sels ou d'acides, qui suffisent pour précipiter la matière suspendue, semble prêter appui à cette hypothèse. Notre théorie ne peut pas servir à un calcul exact d'un tel phénomène, puisque nous avons négligé la réaction de l'effet secondaire sur la cause primaire, mais on pourra du moins se rendre compte de l'ordre des grandeurs en question. Voici comment on peut raisonner:

α) Le potentiel V [équation (27)] auprès d'une sphère animée d'une vitesse c dans le liquide, est proportionnel à la pression ¹⁾:

¹⁾ C'est à dire que p. ex. les différences entre les valeurs pour l'eau et l'huile de térébenthine en contact avec d'autres corps seraient toujours les mêmes.

¹⁾ Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie (1900) p. 224.

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} p = \frac{3 c \mu a x}{2 r^3}, \\ \text{donc } V = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \frac{3 c a \sigma x}{2 r^3} = \frac{3}{2} \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \frac{c a \sigma \cos \theta}{r^2} \end{array} \right.$$

La composante tangentielle de la force électrique

$$\frac{\partial V}{\partial(a\theta)} = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \frac{3 c \sigma \sin \theta}{2 a^2}$$

produirait, dans un liquide libre, un mouvement défini par les vitesses:

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \frac{\partial}{\partial x} \\ v = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \right)^2 \frac{c \sigma x}{\mu a^2} \left(1 + \frac{a^3}{2 r^3} \right) \\ w = \frac{\partial}{\partial z} \end{array} \right.$$

correspondant, pour une grande distance, à la vitesse constante:

$$c' = \left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \right)^2 \frac{c \sigma}{a^2 \mu};$$

mais comme le liquide ne peut pas traverser les parois du vaisseau fermé, une pression électroosmotique prendra naissance:

$$p = \frac{3}{2} c' \frac{\mu a x}{r^3},$$

dans la direction opposée au mouvement primaire. Les forces résultantes satisferont à la condition d'équilibre:

$$(31) \quad 6\pi\mu a c \left[1 + \left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \right)^2 \frac{\sigma}{a^2 \mu} \right] = g(\rho' - \rho) \frac{4a^3 \pi}{3}.$$

β) Considérons quelle sera l'énergie W dissipée par le courant électrique correspondant à V . La formule générale

$$W = \iiint \lambda \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right] d\omega$$

donne la valeur:

$$(32) \quad W = \frac{6\pi c^2 \sigma}{a} \left(\frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \right)^2.$$

¹⁾ Voir p. ex. Lamb, Hydrodynamics p. 532.

Puisque cette énergie est produite aux dépens de l'énergie mécanique, il faut ajouter une force convenable à la résistance de friction $6\pi\mu a c$. Il en résulte la même équation que plus haut.

L'expression

$$a = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma}{\mu}}$$

détermine la petitesse des particules. En y substituant pour l'eau

$$\sigma = 10^9 [\text{Hg} = 1] = 1.17 \cdot 10^{-7} [\text{C. G. S.}]$$

$$\varphi_i - \varphi_a = 2 \text{ Volt} = \frac{2}{300} [\text{C. G. S.}],$$

on aura: $a = 10^{-6} \text{ cm}$. Donc cette théorie n'explique pas la stabilité des solutions troubles lorsque les particules sont de grandeur plus considérable, p. ex. de grandeur microscopique; pour des particules de dimensions si petites que ci-dessus, au contraire, la viscosité elle-même suffit à expliquer l'extrême petitesse des vitesses; on a:

$$c = \frac{2}{\rho} \frac{a^2 g}{\mu} (\rho - \rho') = 10^{-8} \text{ cm} [\text{pour } \rho - \rho' = 1]$$

c'est-à-dire que les particules ne descendront durant une année que d'un centimètre. L'épaisseur de la couche électrique d n'est peut-être pas négligeable devant de telles dimensions; mais en tout cas ce raisonnement paraît démontrer que l'hypothèse mentionnée est insuffisante.

§ 13. Notons encore un détail qui n'a pas été observé jusqu'à présent. De même qu'au § 12, b on pouvait conclure de l'augmentation de l'énergie dissipée, par le courant diaphragmatique, un agrandissement correspondant de la résistance mécanique, de la même manière on peut conclure (en se basant sur la dissipation de l'énergie mécanique) que l'intensité du courant électrique augmente par suite de l'endosmose électrique. Cette conclusion est mise en évidence par la considération du mécanisme de ce phénomène qui consista dans la production d'un courant électrique de convection dans les couches superficielles. Nous avons l'intention de consacrer une étude spéciale à ce phénomène qui peut jouer un rôle important dans les mauvais conducteurs.

§ 14. La portée de ces phénomènes n'est pas restreinte aux cas

discutés plus haut; mentionnons encore quelques sujets qui mériteraient d'être soumis à une étude expérimentale.

D'abord c'est l'électrisation par friction, dont nous voyons ici le mécanisme dans le cas le plus simple; cette remarque a déjà été faite par Helmholtz. Il est probable que l'explication d'autres cas, p. ex. du frottement des corps solides, sera analogue. Ces théories s'appliquent aussi aux gaz: d'après Quincke, de petites bulles d'air, d'hydrogène etc. sont conduites vers l'anode. Il est probable que le phénomène inverse est présenté par l'électricité des chutes d'eau [d'après Lenard ¹⁾] et par la méthode de Kelvin ²⁾ pour électriser l'air en le faisant passer en bulles par l'eau. L'air peut jouer aussi le rôle de fluide conducteur, comme dans les tubes Geissler et Crookes; dans ce cas, on devrait trouver le phénomène de la pression électrosmotique: une différence de pression entre la cathode et l'anode qui pourrait être mise en évidence lorsqu'il s'agit de raréfactions très grandes ³⁾. D'autre part, il y a des phénomènes analogues au transport électrique, comme l'épuration de l'air de poussières, fumées etc, par des décharges électriques qui manifestent une polarité marquée.

¹⁾ Wiedem. Ann. 46, p. 584 (1892).

²⁾ Proceedings Roy. Soc. 57, p. 335 (1895).

³⁾ Des observations pareilles ont été faites p. ex. par Séguéy, Comptes Rendus 127, p. 385 (1898).

XXIII. ÜBER UNREGELMÄSSIGKEITEN IN DER VERTEILUNG VON GASMOLEKÜLEN UND DEREN EINFLUSS AUF ENTROPIE UND ZUSTANDSGLEICHUNG.

(Boltzmann-Festschrift, pp. 626—641).

§ 1. Während in der Gastheorie den Abweichungen der einzelnen Molekulargeschwindigkeiten von dem Mittelwerte durch Berücksichtigung des Verteilungsgesetzes Rechnung getragen wird, setzt man in bezug auf örtliche Verteilung der Moleküle meistens Gleichförmigkeit voraus und unterschätzt dabei, wie mir scheint, mitunter den Einfluß der Ungleichmäßigkeiten in der örtlichen Anordnung. Zur näheren Untersuchung dieses Umstandes möchte ich im folgenden einige Anregung bringen.

Gehen wir von dem einfachsten Beispiele aus: Vorausgesetzt sei ein ideales Gas, also mit Molekülen, deren Wirkungssphäre im Vergleich zum mittleren Abstand verschwindend klein ist. Von dessen Volumen V denken wir uns einen Teil v ausgeschieden und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, daß von den N Molekülen des Gases gerade die Anzahl n sich in v befindet. Da der Ort jedes Moleküls ein von den übrigen unabhängiges Ereignis darstellt, dessen Wahrscheinlichkeit v/V beträgt, so ist die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit bestimmter n Moleküle in v , bestimmter $(N - n)$ in $(V - v)$ gegeben durch:

$$\left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$$

Weil uns aber die Individualität der n Moleküle gleichgültig ist, haben wir diesen Ausdruck noch mit der Anzahl der Kombina-