cédents supposent la continuité des fonctions. Mais nous ne nous occuperons pas ici des problèmes du mouvement visqueux inerte, considérant que dans un cas beaucoup plus simple — dans l'Hydrodynamique des liquides visqueux — les recherches analogues sont à peine abordées et, jusqu'à présent, n'ont fourni que des résultats très insuffisants.

---

14. M. MARIE SMOLUCHOWSKI. **Przyczynek do teoryi endosmozy elektrycznej i niektórych zjawisk pokrewnych.** ***(Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs).*** Mémoire présenté par M. Lad. Natanson m. t.

§ 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 théorie [1]) 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 Helmholtz [2]) 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 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 Lamb [3]), 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 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

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

[2]) Wiedem. 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.

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 commencement, et sur quelques autres phénomènes qui sont en connexion avec cette théorie.

§ 2. On désigne par endosmose électrique un phénomène connu depuis longtemps, étudié surtout par Wiedemann et Freund[1]): 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 direction[2]) ou dans la direction inverse.

Si le passage du liquide est interrompu, le vaisseau étant fermé, il s'y établit une différence de pression: agrandissement 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 Dorn[3]), en ce qui concerne leur dépendance des dimensions des tubes, des pressions — respectivement des forces électromotrices - et de la conductibilité électrique du liquide. Cet accord, cependant, est lié

[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).

à la validité de la loi de Poiseuille, et les tubes plus larges, qui n'y obéissent plus, comme ceux de Clark et de Edlund[1]), 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 Poiseuille[2]).

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_i à l'intérieur du liquide, et la valeur constante φ_a 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

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

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:

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

Puisque les forces mécaniques qui en résultent produisent un mou-

[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, ne prouve rien autre que ceci, c'est qu'on a à faire à un mouvement „lent", où les équations

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

etc. sont applicables.

vement tangentiel, il faudrait y 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, eu égard aux forces mécaniques $-\varepsilon \nabla U$, seront:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial x} &= \mu \Delta^2 u - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial x} \\ \frac{\partial p}{\partial y} &= \mu \Delta^2 v - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial y} \\ \frac{\partial p}{\partial z} &= \mu \Delta^2 w - \varepsilon \frac{\partial U}{\partial z} \; . \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Les facteurs $\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial x}$ etc. feront naître le 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

$$P = p - \int_\delta^\zeta \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} d\zeta = p - \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\right)^2 \Big|_\zeta^\delta . \qquad (2)$$

Par conséquent, on aura:

$$\frac{\partial P}{\partial \zeta} = \frac{\partial p}{\partial \zeta} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \qquad (3)$$

et d'autre part, en supposant ξ et η dirigés dans les directions tangentes, 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:

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

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

$$(5)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial \zeta} &= \mu \Delta^2 v_\zeta - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \\ \frac{\partial P}{\partial \xi} &= \mu \Delta^2 v_\xi - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \\ \frac{\partial P}{\partial \eta} &= \mu \Delta^2 v_\eta - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \end{aligned}\right.$$

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 $\Delta^2 \Phi = 0$:

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

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

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

Puisque la dérivée $\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta}$ devient zéro à la surface des parois isolantes, le courant électrique ayant une direction tangente, 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 $\left(\text{de l'ordre } \frac{1}{\delta^2}\right)$ dans ces couches, à cause de la pression électrostatique, la grandeur P en est approximativement dépourvue; il y reste 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 $(5, _2)$, $(5, _3)$ et remarquons que les forces tangentes $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}$, $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}$ 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 intégrant entre les limites 0 et δ, on fera disparaître les termes de gauche:

$$\int_0^\delta \frac{\partial P}{\partial \xi} \zeta \, d\zeta = 0 \tag{8}$$

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 $\frac{\partial^2 v_\xi}{\partial \zeta^2}$, $\left(\text{ou } \frac{\partial^2 v_\eta}{\partial \zeta^2} \text{ respectivement}\right)$. 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:

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

Dans l'intégrale

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

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

$$\int_0^\delta \varepsilon \zeta \, d\zeta = - \frac{1}{4\pi} \int_0^\delta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} \zeta \, d\zeta = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} \tag{10}$$

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

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

§ 5. Il est évident que les lignes de flux seront 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 évanescente par rapport aux vitesses tangentes.

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:

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

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

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

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 ce 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:

$$\left.\begin{aligned} u = u_0 - \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\frac{\partial \Phi}{\partial x}; \quad v = v_0 - \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\frac{\partial \Phi}{\partial y}; \\ w = w_0 - \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\frac{\partial \Phi}{\partial z} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

satisfera 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'effluer 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 évanescente et de même les u_0, v_0, w_0 dans le conduit. Il n'y 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 $\Phi =$ const. dans le conduit, donc:

$$M = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu}\int \frac{\partial \Phi}{\partial n} ds = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} I\sigma . \tag{15}$$

Ici σ désigne la conductibilité électrique. Dans le second cas, il y 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 passant devienne égale à zéro:

[1]) On pourrait se demander si les surfaces des électrodes ne pourraient pas donner naissance à des mouvements tangents 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 tangentes.

$$0 = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} I \sigma + \int v_{no}\, ds\,.$$

D'autre part, le passage de cette quantité $\int v_{no}\, ds$, 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):

$$p_1 - p_2 = - C\mu \int v_{no}\, ds = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi} C I \sigma. \tag{16}$$

§ 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 spécial dans notre résultat général; ce qui devient évident par la substitution de la loi de Poiseuille:

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

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:

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

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 rencontrer une preuve tout à fait exacte, puisque $\varphi_i - \varphi_a$ aussi dépend de la concentration.

D'autre part, la pression électroosmotique est, d'après les expériences de Wiedemann[1]), proportionnelle à $\frac{I \sigma d}{\Omega}$, [où $d =$ épais-

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

seur, $\Omega =$ 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 des petites particules suspendues dans un liquide, phénomène étudié surtout par Quincke[2]).

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:

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

Donc, si la sphère était fixe, elle produirait d'après (13) un mouvement potentiel du liquide environnant dans la direction des lignes de force; la vitesse à grande distance aurait la valeur constante

$$u = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} c. \tag{19}$$

Mais si nous la supposons 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:

$$\varphi_i - \varphi_a = 2 \text{ Volt}, \quad \mu = 0{\cdot}018, \quad c = 1 \frac{\text{Volt}}{cm};$$

ce qui donne

$$u = 0{\cdot}000093 \frac{cm}{sec}.$$

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

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 compa-

[2]) Wiedem. Ann. 113 p. 546 (1861).

raison complète avec les expériences. Toutes les substances étudiées par ce physicien se mouvaient vers l'anode dans l'eau, pendant que dans l'huile de thérébenthine le sens du mouvement était, pour la plupart, l'inverse (c'est à dire que la différence $\varphi_i - \varphi_a$ 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 lorsque le courant augmentait. Le premier fait est explicable par la circonstance que, dans des tubes étroits, il y a (d'après § 6 β) 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 ce calcul, ou d'autres phénomènes qui se manifestent dans des rotations des corps mauvais conducteurs dans le champ électrique[1]).

Dans ces dernières années, des observations nombreuses ont été faites sur ce transport électrique, à propos des recherches sur les milieux troubles, émulsions, solutions colloïdales etc. Spring[2]) 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 convection et de conductibilité ne produise pas d'accumulation d'électricité.

[1]) Quincke, Wied. Ann. 59 p. 417 (1896); Schweidler, Sitzgber. Wien. Akad. 106, p. 526 (1857); Heydweiller, Wied. Ann. 69 p. 521 (1899); Graetz, Drudes Ann. 1 p. 530 (1900).

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

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:

$$\operatorname{div}\left[\frac{1}{\sigma}\nabla V + \varepsilon v\right] = 0 \tag{20}$$

ou sous la forme explicite:

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

ce qui se transforme, grâce à l'équation d'incompressibilité, en

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

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:

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

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 $d\zeta$: $d\omega = dS\,.\,d\zeta$, et puisque ε varie dans la direction normale à la surface, on peut écrire:

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

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

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

où l'intégration de $d\zeta$ peut être effectuée par opération partielle répétée, en considérant que v_ζ; $\frac{\partial v_\zeta}{\partial\zeta}$ 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:

$$(24) \qquad 4\pi \int_0^\delta v_\zeta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} d\zeta = -\int_0^\delta v_\zeta \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \zeta^3} d\zeta = \int_0^\delta \frac{\partial^2 v_\zeta}{\partial \zeta^2} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} d\zeta.$$

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

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

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:

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

Nous aurons:

$$(26) \qquad V = \frac{\sigma}{4\pi} \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \iint \frac{\partial P}{\partial \zeta} \frac{dS}{r}$$

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

$$(27) \qquad V = \sigma \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} P + \text{const.}$$

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

$$(28) \qquad V_2 - V_1 = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi\mu} \sigma (p_2 - p_1).$$

§ 10. Cette formule aussi paraît identique avec le résultat analogue de Helmholtz, avec cette différence 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 que l'addition de sels ou d'acides diminuait de beaucoup l'effet. Mais les conductibilités n'ont pas été mesurées, ce qui ne permet pas d'utiliser les nombres $\frac{V_2 - V_1}{p_2 - p_1}$ $\left[\text{p. ex. pour le soufre dans l'eau } 10 \frac{\text{Volt}}{\text{atm}}\right]$ 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 $\varrho u \frac{\partial u}{\partial x}$ etc., omis dans (1) et (25), est sensible. C'est l'inertie du liquide qui pourrait peut-être expliquer aussi un phénomène singulier d'asymétrie, observé par M. C. Zakrzewski[1]), avec des tubes argentés à l'intérieur. Car ce fait que la différence du potentiel 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 inverti — 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, mais qu'il la considère comme un condensateur dont les lames, à une distance d, sont couvertes d'une densité superficielle: $\varrho = \frac{\varphi_i - \varphi_a}{4\pi d}$. 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 tangente X $\left[\frac{\mu}{l}\right.$ désignant le coefficient de glissement$\left.\right]$.

Ces suppositions, simplifiées (et un peu généralisées), comparées à celles de Helmholtz, lui 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

[1]) Bull. de l'Acad. de Cracovie (1900) p. 224.

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 potentiel 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 tension[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 du potentiel 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). Une application bien intéressante serait la vérification de l'hypothèse énoncée par Coehn: que le potentiel de contact entre des isolateurs dépend de leurs constantes diélectriques.

§ 12. Revenons encore à l'hypothèse, mentionnée au commencement, 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 minimes de sels ou d'acides — suffisantes 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:

[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.

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

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

La composante tangente de la force électrique

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

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

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

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, à sa place une pression électrosmotique 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:

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

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

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

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

donne la valeur:

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

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

L'expression

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

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

$$\sigma = 10^9\,[\mathrm{Hg} = 1] = 1{\cdot}17\,.\,10^{-7}\ [\mathrm{C.\ G.\ S.}]$$

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

on aura: $a = 10^{-6}$ 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:

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

c'est-à-dire que les particules ne s'abaisseront 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 consiste 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]) d'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 électroosmotique: 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 des 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 Séguy, Comptes Rendus 127, p. 385 (1898).

15. PUBLICATIONS DE LA CLASSE.

Le Secrétaire dépose sur le bureau les dernières publications de la Classe:

M. Federowski. „Lud białoruski na Rusi Litewskiej". Materyały do etnografii słowiańskiej zgromadzone w latach 1877—1894. Tom II. Baśnie, powieści i podania ludu z okolic Wołkowyska, Słonima, Lidy, Nowogródka i Sokółki. Część II. Tradycye historyczno-miejscowe, oraz powieści obyczajowo-moralne. *(Les Blancs-Ruthènes de la Ruthénie lithuanienne; Contribution à l'Ethnographie Slave. Résultats de recherches effectuées en 1877—1894. Second Volume, deuxième partie).* 8-o, p. 314.

Katalog literatury naukowej polskiej, wydawany przez Komisyę bibliograficzną Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Tom II. Rok 1903, zeszyt III. *(Catalogue of Polish Scientific Literature, vol. II., fasc. III. 1903).* 8-o, str. 47—65.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcyą
Członka delegowanego Wydziału matem.-przyr., Dra Władysława Natansona.

Kraków, 1903. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

29 Kwietnia 1903.