

532.71 : 536.7

LA THERMOMECHANIQUE DES PHENOMENES DE  
TRANSPORT.

Quelques remarques à propos de l'article de M. J. E. Verschaffelt.

PAR

J. TH. G. OVERBEEK et P. MAZUR

(Laboratoire van 't Hoff, Université d'Utrecht).

Les auteurs montrent comment la théorie thermomécanique des phénomènes de transport conduit dans le cas des phénomènes électrocinétiques à un résultat qui est contraire à l'expérience.

Après l'échange de vues, qui a eu lieu entre M. *Verschaffelt*<sup>1)</sup> et M. *de Groot*<sup>2)</sup> sur les mérites relatifs des relations réciproques d'*Onsager* et du principe de superposition de *Verschaffelt*, il ne nous semble pas utile de rouvrir cette discussion dans ce journal.

Nous voulons seulement signaler que dans l'article précédent<sup>3)</sup> M. *Verschaffelt*, en prenant comme exemple les effets électrocinétiques, arrive à un résultat différent de celui qui a été obtenu par nous<sup>4)</sup> et contraire à l'expérience.

En effet le coefficient électrocinétique est posé égal dans l'équation (35) de l'article<sup>3)</sup> à

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} = \sum_{\nu} a_{\nu} e_{\nu} v_{\nu}^* \dots \dots \dots (A)$$

donc à une somme de termes dont chacun ne contient qu'une seule des espèces moléculaires présentes, tandis que d'après les équations (9), (13), (18), (36) de notre article<sup>4)</sup>, l'on doit tenir compte des interactions mutuelles.

Plus spécialement l'on sait que l'électro-osmose, le potentiel d'écoulement et les phénomènes semblables se manifestent seulement si la membrane (qui peut être un simple tube capillaire en verre) est chargée, si par conséquent la phase liquide dans la membrane n'est pas

1) J. E. *Verschaffelt*, Bull. Acad. Roy. Belg. 36, 548 (1950).

2) S. R. *de Groot*, ibidem, p. 413.

3) Ce journal, 71, 705 (1952).

4) P. *Mazur* et J. Th. G. *Overbeek*, Ce journal, 70, 83 (1951).

neutre. Dans ce cas, on trouve un flux de molécules neutres du solvant dans un champ électrique, parce que la solution contient une charge électrique spatiale <sup>5)</sup>.

Donc  $m_{\text{solvant}} = a \text{ grad } V$  où  $a$  est une fonction de toutes les concentrations ioniques et de la géométrie interne de la membrane.

Il n'est donc pas „inadmissible . . . que l'action qu'un constituant du mélange subit de la part d'un champ élémentaire, ne dépend pas seulement de sa propre sensibilité pour ce champ, mais encore des sensibilités des autres constituants". <sup>6)</sup>

L'inapplicabilité de la théorie de M. *Verschaffelt* devient d'ailleurs évident par une comparaison numérique avec l'expérience. Les valeurs normales expérimentales de

$$\left(\frac{v}{i}\right)_p = -\left(\frac{dV}{dp}\right)_{i=0}$$

varient entre 10 000 et 0.01 cm<sup>3</sup>/coulomb, dépendant de la constitution du liquide et de la membrane, tandis que d'après l'équation (36) de l'article précédent l'ordre de grandeur de ce coefficient serait  $\frac{v^*}{e}$ , donc le quotient du volume partiel et de la charge spécifique des constituants ioniques. Parce que  $v^*$  est de l'ordre d'un cm<sup>3</sup>/g et  $e$  de l'ordre de 2000 coulomb/g, la théorie de M. *Verschaffelt* mène à des valeurs de l'ordre de 0.0005 cm<sup>3</sup>/coulomb pour le coefficient susmentionné, qui est en réalité 10 à 10<sup>7</sup> fois plus grand.

Aussi il nous semble qu'il y a ici un exemple très net, où la théorie de M. *Verschaffelt* est contredite par l'expérience.

(Reçu le 1 février 1952).

<sup>5)</sup> Le même principe s'applique dans l'explication de l'effet d'électrophorèse dans la conductibilité des solutions d'électrolytes.

<sup>6)</sup> Article précédent, p. 713.