Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 19 (1937)

Artikel: Sur la viscosité des mélanges binaires
Autor: Wyk, A.J.A. van der
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741867

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 04.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Raoult, suivant laquelle, pour des solutions suffisamment diluées de 2 dans 1, p_1 est proportionnel à N_1:

$$p_1 = p_1^0 N_1 \qquad \text{d'où} \qquad dp_1 = p_1^0 dN_1$$

or

$$P = p_1 + p_2 \,, \qquad dp_2 = dP - dp_1$$

d'où

$$dp_2 = dP - p_1^0 dN_1 = dP + p_1^0 dN_2$$

ou encore

$$\left(\frac{dp_2}{dN_2}\right)_{N_2=0} = p_1^0 + \left(\frac{dP}{dN_2}\right)_{N_2=0} = P^0 + \left(\frac{dP}{dN_2}\right)_{N_2=0} \qquad (3)$$

où $p_1^0 = P^0$ est la pression de vapeur du composant 1 pur.

Nous avons utilisé à plusieurs reprises les équations (2) et (3) pour calculer les pressions partielles à partir de la pression totale. Il suffit le plus souvent de choisir $\Delta N_2 = 0.05$, c'est-à-dire de construire une vingtaine de points pour que la précision du résultat soit compatible avec celle des valeurs expérimentales de P.

Résumé.

La connaissance de la pression totale de la vapeur en équilibre avec une solution binaire, en fonction de la composition moléculaire de la phase condensée, permet le calcul des pressions partielles.

A. J. A. van der Wyk. — *Sur la viscosité des mélanges binaires.*

La théorie cinétique de *Maxwell* attribue aux collisions intermoléculaires la diffusion des quantités de mouvement, lorsqu'un gaz est soumis à un mouvement déformatoire constant. Il résulte de cette théorie que la viscosité d'un gaz quasi idéal (c'est-à-dire sans cohésion) augmente avec la pression et avec la température, ce qui est confirmé par l'expérience. La viscosité d'un liquide, par contre, varie peu avec la pression

et diminue très rapidement avec la température. Il est donc permis d'affirmer que la cause principale du phénomène (transformation de l'énergie mécanique en chaleur) ne réside pas en le même genre de transport de la quantité de mouvement. Pour le liquide, c'est au contraire l'interaction des particules du fluide (la cohésion) qui joue le rôle principal.

Nous pouvons donc envisager la viscosité d'un liquide comme une mesure de l'interaction des molécules. S'il n'y a qu'une sorte de molécules, comme dans un liquide pur, considérée sous pression et température constantes l'interaction moléculaire est une propriété du liquide, que l'on peut décrire à l'aide d'une seule constante. Cette dernière sera précisément la viscosité η_1 du liquide. Dans les mêmes conditions, nous obtenons pour un second liquide une autre constante η_2 qui, elle, mesure l'interaction de cette seconde sorte de molécules.

Cependant, tant que nous ne connaissons pas le mécanisme exact de l'interaction moléculaire, rien ne nous permet de prévoir à l'aide des seules valeurs de η_1 et η_2 la valeur de la constante qui mesure l'interaction entre les molécules des deux espèces différentes. Il en résulte que la viscosité d'un mélange binaire ne peut être décrite en fonction de la composition qu'à la condition d'introduire, outre η_1 et η_2 une troisième constante $\eta_{1,2}$ qui a les mêmes dimensions que la viscosité. On pourrait l'appeler la « viscosité binaire ».

Par un raisonnement qui a été publié ailleurs [1] nous avons montré que, pour un mélange idéal, la relation entre la viscosité η du mélange et sa composition doit être de la forme parabolique:

$$ln\,\eta = N_1^2\, ln\,\frac{\eta_1\,\eta_2}{\eta_{1,2}^2} + 2N_1\, ln\,\frac{\eta_{1,2}}{\eta_2} + ln\,\eta_2 \qquad (1)$$

où N_1 est la fraction moléculaire de la composante n° 1.

Comme exemple, nous avons appliqué la formule ci-dessus au mélange C_6H_{14} — CCl_4, mélange que nous avons le droit de considérer comme une solution presque idéale. Le tableau suivant montre l'accord avec les valeurs observées. La précision

[1] Nature, *138*, 845 (1936).

de ces mesures n'a pas été très grande (environ 1%); néanmoins l'accord est bien meilleur que celui obtenu à l'aide des formules semi-empiriques, proposées antérieurement. Ces écarts, allant quelquefois jusqu'à 20% (et cela dans des formules d'interpolation !) ont été attribués par certains auteurs [1] à des phénomènes d'association très particuliers. Ce genre d'explication est évidemment aléatoire pour des systèmes dans lesquels l'expérience a montré l'inexistence de ces complications, puisqu'ils se comportent comme des solutions idéales.

Dans d'autres cas que nous avons examinés, nous avons trouvé que la viscosité binaire se comporte réellement comme une viscosité: elle diminue rapidement avec la température; dans une série homologue elle s'accroît régulièrement. D'autre part, elle est en relation étroite avec la «viscosité spécifique» qui est définie par $\frac{\eta - \eta_2}{\eta_2} = \eta_{sp}$ et dont on a cru qu'elle caractérise une substance.

En effet, pour des faibles concentrations en poids de la composante 1 et surtout si son poids moléculaire $M_1 \gg M_2$ on peut négliger dans (1) le terme en N_1^2. Si w_1, la concentration en poids, est choisie assez petite de sorte que les viscosités de la solution et du solvant pur sont peu différentes on aura $\frac{\eta - \eta_2}{\eta_2} \ll 1$. On peut alors écrire (1) sous la forme:

$$ln \frac{\eta}{\eta_2} = ln (1 + \eta_{sp}) = w_1 \frac{2 M_2}{M_1} ln \frac{\eta_{1,2}}{\eta_2} \qquad (2)$$

et en développant le premier logarithme en série on obtient:

$$\lim_{\eta_{sp} \to 0} \eta_{sp} = w_1 \frac{2 M_2}{M_1} ln \frac{\eta_{1,2}}{\eta_2} \quad \text{et donc} \quad \lim \frac{\eta_{sp}}{w_1} = \text{constante} .$$

Cette expression a été trouvée expérimentalement par *Staudinger;* l'interprétation qu'il en a donnée est cependant erronée. On voit, en effet, que la «viscosité réduite» $\frac{\eta_{sp}}{w_1}$ ne caractérise pas la substance dissoute; cette grandeur est une propriété de la solution et elle doit nécessairement varier avec

[1] E. Lederer, Nature, *139*, 27 (1937).

le dissolvant employé. Ici encore, l'expérience a confirmé la conclusion de la théorie esquissée ci-dessus.

Viscosité de l'hexane: $\eta_1 = 0{,}36_4$ cp.
Viscosité du tétrachlorure de carbone: $\eta_2 = 0{,}97$ cp.
N_1 = fraction molaire de l'hexane dans le mélange.

$N_1 \cdot 10^{-2}$	$\eta_{calc.}$	$\eta_{obs.}$	
0	(0,97) cp	(0,97) cp	
9,88	0,852	$0{,}85_1$	
20,37	0,752	$0{,}74_2$	$\eta_{1,2}$ (calculée)
43,4	0,582	$0{,}58_5$	
69,7	0,456	$0{,}46_2$	$0{,}50_6$ cp
84,3	0,405	$0{,}40_3$	
100,—	(0,364)	$(0{,}36_4)$	

Résumé: Il est impossible de décrire la viscosité d'un mélange sans l'introduction d'une grandeur nouvelle, appelée « viscosité binaire », dont quelques applications sont indiquées.

Madeleine Blanc et Jean Weigle. — *Réflexions simultanées et action détournée.*

En étudiant les réflexions simultanées des rayons X sur différents plans réticulaires d'un cristal, Weigle et Mühsam [1] ont montré théoriquement qu'un plan de coefficient de réflexion nul pouvait, dans certaines conditions, réfléchir apparemment les rayons X. Indépendamment de ces auteurs, Renninger [2] a mis en évidence ce phénomène par des expériences remarquables. Cauchois, Hulubei et Weigle [3] ont ensuite montré, expérimentalement aussi, comment cette réflexion apparente pouvait être étudiée en fonction de la longueur d'onde et comment elle pouvait, dans un spectrogramme, donner lieu à de fausses raies spectrales. Ce phénomène, dans lequel l'énergie

[1] Weigle et Mühsam, Helv. Phys. Act., *10*, 139, 1937.
[2] Renninger, Zeit. für Phys., *106*, 141, 1937.
[3] Cauchois, Hulubei et Weigle, Helv. Phys. Act., *10*, 218, 1937.