

**LEÇONS**

**SUR**

**LA THÉORIE DES GAZ.**

31422 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

---

L. BOLTZMANN,

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE VIENNE.

---

LEÇONS

SUR

LA THÉORIE DES GAZ

TRADUITES PAR

A. GALLOTTI,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,  
Professeur au Lycée d'Orléans.

H. BÉNARD,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,  
Maître de Conférences à l'Université de Lyon.

AVEC UNE

INTRODUCTION ET DES NOTES

DE M. BRILLOUIN,

Professeur au Collège de France.

---

SECONDE PARTIE.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

---

1903

(Tous droits réservés.)

Les Chapitres I, II, III ont été traduits par A. GALLOTTI.

Les Chapitres IV, V, VI et VII par H. BÉNARD.

Avant tout, j'ai d'abord cherché à exposer bien clairement les travaux de ceux qui ont frayé la route, Clausius et Maxwell. On ne m'en voudra pas d'avoir accordé aussi un peu de place à mes propres recherches. Elles ont été citées avec estime par Kirchhoff dans ses *Leçons sur la théorie de la chaleur*, et par Poincaré tout à la fin de sa *Thermodynamique*, mais non utilisées quand l'occasion s'en présentait. J'en ai conclu qu'il ne serait pas superflu de donner en peu de mots, aussi clairement que possible, une nouvelle exposition de quelques-uns de leurs principaux résultats. Le fond et la forme ont subi une grande influence de l'enseignement que j'ai retiré de l'inoubliable Congrès de la *British Association* tenu à Oxford et aussi des Lettres écrites par de nombreux savants anglais à la suite de ce Congrès, Lettres en partie privées, en partie publiées dans *Nature*.

Mon intention est de faire suivre ce Volume d'une deuxième Partie où je pense traiter la théorie de Van der Waals, les gaz à molécules polyatomiques et la dissociation. J'y donnerai aussi la démonstration complète de l'équation  $(110_a)$  du n° 16, qui n'est qu'indiquée dans ce Volume, pour éviter des redites.

Malheureusement, pour exprimer des séries compliquées d'idées, il a souvent fallu employer des formules démesurément longues, et je me figure très nettement que maint lecteur, en ne considérant pas l'ensemble, estimera peut-être encore les résultats bien maigres en comparaison de la peine dépensée. A part plusieurs résultats purement mathématiques, qui pouvaient aussi tout d'abord paraître inutiles, mais qui serviront toujours plus tard à la Science pratique, en élargissant considérablement le cercle de nos formes de pensée et de nos images, les formules compliquées de l'Électromagnétique de Maxwell elles-mêmes ont été souvent regardées comme stériles avant les découvertes de Hertz. Puisse cette opinion n'être pas générale non plus en ce qui concerne la théorie des gaz !

Vienne, septembre 1895.

LUDWIG BOLTZMANN.

---

## PRÉFACE DE LA SECONDE PARTIE.

---

« The impossibility of an uncompensated decrease of entropy seems to be reduced to an improbability (1). »

Lors de l'impression de la première Partie de la *Théorie des gaz*, le manuscrit de la seconde et dernière Partie était déjà presque complètement prêt, mais les passages difficiles n'y étaient pas traités. Précisément à cette époque les attaques contre la théorie des gaz se multipliaient. J'ai maintenant la conviction qu'elles reposent uniquement sur des malentendus et que le rôle de la théorie des gaz dans la Science est loin d'être terminé. Dans ce Livre, je cherche à rendre évidente l'abondance des résultats qui, tirés par Van der Waals de la théorie à l'aide de simples déductions, se sont montrés d'accord avec l'expérience. Plus récemment encore, la même théorie a fourni d'autres indications, que l'on n'aurait pu obtenir d'aucune autre façon. De la théorie du rapport des chaleurs spécifiques, Ramsay a déduit le poids atomique de l'argon et a pu ainsi déterminer sa place dans le système des éléments chimiques; la découverte ultérieure du néon a montré qu'en fait cette place de l'argon est la bonne. De même, la théorie cinétique de la conductibilité thermique a permis à Smoluchowski de prévoir l'existence et la grandeur de la chute de température due à la propagation de la chaleur par conductibilité dans les gaz très raréfiés.

Ce serait donc, à mon avis, dommage pour la Science, que la théorie des gaz tombât momentanément dans l'oubli, par

---

(1) GIBBS, *Conn. Acad. Trans.*, t. III, 1875, p. 229. — OSTWALD, édition allemande, p. 198.

suite de l'hostilité générale à laquelle elle est actuellement en butte, de même qu'autrefois l'autorité de Newton fit succomber pendant quelque temps la théorie des ondulations.

Je sais combien, quand on est isolé, on demeure impuissant à lutter contre les courants de son temps. Pourtant, j'ai voulu contribuer, dans la mesure de mes forces, à ce qu'on n'ait pas trop de choses à redécouvrir, quand on reviendra à la théorie des gaz. C'est pour cela que j'ai également introduit dans ce Volume les parties les plus délicates de cette théorie, celles qui sont le plus exposées à être mal comprises, et que j'ai cherché, au moins dans les grandes lignes, à en donner une exposition aussi claire que possible. A la vérité, il faut que je m'excuse de la prolixité de certains Chapitres, mais il n'est guère possible de présenter ces théories avec un peu de précision sans déployer tout l'attirail des formules correspondantes.

Je dois remercier tout particulièrement M. le Dr Hans Bendorff, qui a bien voulu se charger, pendant mon absence de Vienne, de réunir de nombreux documents bibliographiques.

Volosca, Villa Irene, août 1898.

LUDWIG BOLTZMANN.

---

## PRÉFACE DE LA PREMIÈRE PARTIE.

---

« Alles Vergängliche.  
Ist nur ein Gleichniss! »

On m'a déjà souvent encouragé à écrire un *Traité* sur la théorie des gaz. Je me rappelle en particulier avec quelle énergie le Professeur Wroblewski m'y invitait lors de l'Exposition de Vienne en 1873. Comme je lui témoignais peu d'enthousiasme à cette idée d'écrire un *Traité*, ne sachant pas du reste si mes yeux n'allaient pas bientôt me refuser leurs services, il me répondit simplement : « Raison de plus pour se hâter ! » A présent que je n'ai plus cette préoccupation, l'époque me paraît aussi mal choisie que possible pour la publication d'un tel Livre. En effet, tout d'abord la théorie des gaz est pour ainsi dire passée de mode en Allemagne ; en second lieu, il vient de paraître une deuxième édition du célèbre *Traité* d'O.-E. Meyer ; enfin Kirchhoff dans ses *Leçons sur la Théorie de la chaleur* consacre un plus long Chapitre à la théorie des gaz. Cependant, le Livre de Meyer, si notoirement précieux pour les chimistes et les étudiants en Chimie physique, poursuit un tout autre but. Quant à l'œuvre de Kirchhoff, elle est magistrale par le choix des sujets et l'exposition, mais ce n'est qu'un cahier de leçons sur la théorie de la chaleur, publication posthume, où il ne traite la théorie des gaz qu'accessoirement ; ce n'est donc pas du tout un *Traité* complet. J'avoue d'ailleurs bien volontiers que j'ai été précisément encouragé à la publication de mon petit *Traité*, d'un côté par l'intérêt que Kirchhoff porte à la théorie des gaz, et, d'autre part, par les nombreuses lacunes qu'il a laissées à remplir, par suite de la brièveté de son exposition. Mon Livre, lui aussi, provient de *Leçons* faites aux Universités de Munich et de Vienne.



---

## BIBLIOGRAPHIE

DES PRINCIPAUX MÉMOIRES THÉORIQUES PARUS DEPUIS LA PUBLICATION  
DES LEÇONS DE BOLTZMANN.

---

### I. — MÉMOIRES THÉORIQUES.

1894. *Rep. Brit. Assoc. Oxford.* — H. BRYAN, Report on the present state of our knowledge of thermodynamics. Part II, The laws of distribution of energy and their limitations.  
With an appendix by Prof. L. BOLTZMANN.
1894. *Wien. Anz.* — L. BOLTZMANN und H. BRYAN, Ueber eine mechanische Analogie des Wärmegleichgewichtes zweier sich berührender Körper.
1894. *Wied. Ann*, t. LIII. — L. BOLTZMANN, Ueber den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsvertheilungsgesetzes unter Gas-molekülen.
1894. *Wied. Ann*, t. LV. — M. PLANCK, *idem*.
1894. *Revue générale des Sciences.* — H. POINCARÉ, Sur la théorie cinétique des gaz.
1894. *Nature.* — Controverse entre L. BOLTZMANN, H. BRYAN, S.-H. BURBURY, CULVERWELL, G.-F. FITZGERALD, A. SCHUSTER, H. W. WATSON, etc.
1895. *Nature.* — *Idem*.
1895. *Proc. Math. Soc.* — S.-H. BURBURY, An extension of Boltzmann's minimum theorem.
1895. *Götting. Nachr.* — SCHÜTZ, Erweiterung des Maxwell'schen Geschwindigkeitsvertheilungsgesetzes hergeleitet aus dem Hertz'schen Princip der geradesten Bahn.
1895. *Phil. Mag*, t. XXXVII. — H.-S. BURBURY, The second law of thermodynamics.
1896. *Wied. Ann.* — ZERMELO, L. BOLTZMANN, Controverse.
1896. *Kgl. Akad. Amsterdam*, t. V. — H.-A. LORENTZ, L'entropie d'une masse gazeuse (en hollandais).

1896. *Wien. Berichte.* — H. BENNDORFF, Weiterführung der Annäherungsrechnung in der Maxwell'schen Gastheorie.
1896. *Wien. Berichte.* — W. JÄGER, Die Gasdruckformel mit Berücksichtigung der Molecularvolumens.  
Ueber der Einfluss der Molecularvolumens auf die mittlere Weglänge der Gasmolekeln.
1896. *Wien. Berichte.* — L. BOLTZMANN, Ueber die Berechnung der Abweichungen der Gase von Boyle-Charles'schen Gesetz und der Dissociation derselben.
1896. *C. R. Ac. Sc.* — J. BERTRAND, L. BOLTZMANN, Controverse.
1896. *Edimb. Proc.* — TAIT, Note on Clerk-Maxwell's law of distribution of velocity in a group of equal colliding spheres.
1896. *Proc. Math. Soc. L.* — H.-S. BURBURY, On Boltzmann's law of the equality of mean kinetic energy for each degree of freedom.
1896. *Archives Néerlandaises.* — H. KAMERLINGH ONNES, Théorie générale de l'état fluide.
1896. *Phil. Trans.*, t. CLXXXVII. — H.-S. BURBURY, On the application of the kinetic theory to dense gases.
1897. *Gött. Nachr.* — W. VOIGT, Zur kinetischen Theorie idealer Flüssigkeiten.
1897. *Proc. Math. Soc. L.* — H.-S. BURBURY, On the stationary motion of a system of equal elastic spheres of finite diameter.
1897. *Wied. Ann.* — L. BOLTZMANN, ZERMELO, Controverse.
1897. *Wien. Berichte.* — L. BOLTZMANN, Ueber einen mechanischen Satz Poincaré's.
1897. } *Wied. Ann.* — O. WIEDEBURG, Ueber nicht umkehrbare Vor-  
1898. } gänge.
1898. *Wied. Ann.* — C. DIETERICI, Kinetische Theorie der Flüssigkeiten.
1898. *Proc. Math. Soc. L.* — H.-S. BURBURY, On the general theory of stationary motion in an infinite system of molecules.
1898. *Wied. Ann.* — H. STAIGMÜLLER, Beiträge zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase.
1899. *Congrès des naturalistes allemands.* — L. BOLTZMANN, Ueber einige meiner weniger bekannten Abhandlungen über Gastheorie und deren Verhältniss zu derselben.

Ueber die kinetische Ableitung der Formeln für den Druck der gesättigten Dampfes, für den Dissociationsgrad von Gasen, und für die Entropie eines das Van der Waals'schen Gesetz befolgenden Gases.

1899. } *Wien. Berichte.* — W. JÄGER, Ueber den Einfluss der Molecu-  
 1900. } larvolumens auf die innere Reibung der Gase.
1900. *Phil. Mag.* — H.-S. BURBURY, On certain supposed irreversible process.  
 On the law of partition of energy.
1900. *Drude's Ann.* — L. BOLTZMANN, ZEMPLEN GYÖTÖ, Controverse.
1900. *Trans. Cambr. Soc.* — L. BOLTZMANN et MACHE, Ueber die Bedeutung der Constante  $b$  des Van der Waal'schen Gesetzes.
1900. *Ann. Ch. Phys.* — M. BRILLOUIN, Théorie moléculaire des gaz. Diffusion du mouvement et de l'énergie.
1900. *Arch. Néerl.* — L. BOLTZMANN, Notiz über die Formel für den Druck der Gase.
1900. *Arch. Néerl.* — MAX REINGANUM, Ueber die moleculare Anziehung in schwach comprimierten Gasen.
1900. *Proc. Roy. Soc.* — JEANS and NEWTON, The distribution of molecular energy.
1900. *Arch. Néerl.* — H. BRYAN, Energy accelerations, a study in energy partition and irreversibility.
1901. *Arch. Néerl.* — M. PLANCK, Ueber die Vertheilung der Energie zwischen Äther und Materie.
1901. *Phil. Mag.* — H.-S. BURBURY, Boltzmann's law of distribution  $e^{-2h\gamma}$  and Van der Waals theorem.
1901. *Phil. Trans.* — J.-H. JEANS, The distribution of molecular energy.
1901. *Phil. Mag.* — J.-H. JEANS, The theoretical evaluation of the ratio of the specific heats of a gas.
1902. *Phil. Mag.* — J.-H. JEANS, On the conditions necessary for equipartition of energy.
1902. *Proc. Roy. Soc.* — G. WALKER, The application of the kinetic theory of gases to the electric, magnetic and optical properties of diatomic gases.

## II. — LIVRES THÉORIQUES.

H.-W. WATSON, A treatise on the kinetic theory of gases; Oxford, 1893.

87 pages, très clair.

H.-S. BURBURY, A treatise on the kinetic theory of gases; Cambridge, 1899.

Vues propres à l'auteur.

O.-E. MEYER, Die kinetische Theorie der Gase; 2<sup>e</sup> édition; Breslau, 1899. Traduction anglaise d'après la 2<sup>e</sup> édition, par R.-E. BAYNES, London, 1899.

Très documenté; point de vue théorique flottant.

J.-D. VAN DER WAALS, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes; 2<sup>e</sup> édition corrigée, 2 volumes, Leipzig, 1899-1900.

J.-W. GIBBS, Elementary principles in statistical mechanics; New-York, 1902.

CLAUSIUS, OEuvres.

J.-C. MAXWELL, OEuvres.

LORD RAYLEIGH, OEuvres.

KIRCHHOFF, Physique mathématique.



# LEÇONS

SUR

# LA THÉORIE DES GAZ.

---

## CHAPITRE I.

ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DE VAN DER WAALS.

---

### 1. — Idées générales de Van der Waals.

Supposons que la distance à laquelle deux molécules gazeuses exercent l'une sur l'autre une action sensible soit infiniment petite par rapport à la distance d'une molécule à la plus voisine. Cela revient à dire que l'espace occupé par les molécules (ou par leurs sphères d'action) est négligeable devant l'espace total occupé par le gaz; dans le mouvement du centre de gravité d'une molécule, on peut alors aussi négliger l'espace qu'il parcourt pendant qu'elle est soumise à l'action d'une autre molécule vis-à-vis du chemin parcouru en ligne droite ou sous l'influence de forces étrangères. La loi de Boyle-Charles est donc applicable à ce gaz, que les molécules soient de simples points matériels ou des corpuscules rigides, ou que ce soient des agrégats constitués d'une façon quelconque. Un tel gaz est donc, dans tous ces cas, un gaz parfait.

Les gaz étudiés dans la nature ne remplissent qu'incomplètement les conditions des gaz parfaits; il est donc très désirable d'établir une théorie où l'on tienne compte des dimensions finies des sphères d'action.

C'est ce qu'a fait Van der Waals en supposant, d'ailleurs, que les molécules soient des sphères élastiques infiniment peu déformables,

comme nous l'avons fait nous-mêmes au début de la première Partie. Il généralise cependant la théorie de deux façons :

1° Il ne suppose pas que l'espace occupé par les sphères élastiques représentant les molécules soit infiniment petit par rapport au volume total du gaz.

2° Il admet qu'en dehors des forces élastiques qui s'exercent au moment du choc pendant un temps infiniment court, il existe aussi entre les molécules une force d'attraction qui est dirigée suivant la ligne des centres et dont l'intensité est fonction de la distance de ces centres. Nous appellerons cette attraction la force de cohésion de Van der Waals.

La nécessité de supposer qu'il existe entre deux molécules une force d'attraction résulte immédiatement de ce qu'il est prouvé maintenant qu'on peut liquéfier tous les gaz. La présence simultanée, dans un même récipient, d'une partie liquide et d'une partie vapeur d'un même corps ne peut, en effet, s'expliquer qu'en supposant qu'il s'exerce des forces d'attraction en plus des percussions causées par les chocs.

On pourrait d'ailleurs en prouver l'existence par l'expérience suivante : mettons brusquement en communication un récipient rempli d'un gaz comprimé avec un autre récipient renfermant le même gaz à une pression moindre. Au moment de l'écoulement le gaz du premier récipient produit du travail par suite de la diminution de sa pression et sa température s'abaisse ; dans le second récipient, il se produit tout d'abord seulement des courants visibles, mais avec le temps le frottement les transforme en chaleur. S'il ne s'exerçait entre les molécules que les forces dues aux chocs, la chaleur produite finalement de cette manière devrait être équivalente au refroidissement dans le premier récipient. Au contraire, s'il existe aussi entre les molécules des forces attractives, s'exerçant ici à des distances plus grandes, cette équivalence n'est plus complète, mais il y a finalement une petite perte de chaleur puisque les distances moyennes des molécules ont augmenté et qu'une certaine quantité de chaleur doit être consommée pour la diminution des forces d'attraction.

Les expériences que basèrent sur cette méthode Gay-Lussac <sup>(1)</sup> et plus tard Joule et Lord Kelvin <sup>(2)</sup> n'ont donné aucun résultat précis

<sup>(1)</sup> *Mém. de la Soc. d'Arcueil*, t. I, p. 180; 1807. — Voir *Anhang zu Mach. Princ. der Wärmelehre*, Barth; 1897.

<sup>(2)</sup> *Phil. mag.*, 3<sup>e</sup> sér., t. XXVI, p. 369; 1845.

relativement à l'existence de cette force d'attraction; cependant ces deux derniers ont réussi à la mettre en évidence par une méthode plus indirecte dans les phénomènes de détente des gaz (1). Ils ont en effet montré qu'un gaz que l'on force à traverser, sous l'influence de la pression, un bouchon poreux (sans qu'il y ait perte de chaleur extérieurement) subit un léger abaissement de température, tandis que le raisonnement montre que, dans ces conditions, la température d'un gaz parfait idéal ne devrait pas varier.

L'existence simultanée d'une force d'attraction et d'un noyau élastique dans la molécule semble sans doute assez peu vraisemblable. Elle paraît surtout être diamétralement opposée à la supposition, faite dans le troisième Chapitre de la première Partie, que deux molécules se repoussaient avec une force inversement proportionnelle à la cinquième puissance de leur distance. Cependant il est possible que ces deux suppositions nous conduisent assez près de la réalité, si par exemple les molécules s'attirent faiblement quand leurs distances sont très grandes, et se repoussent au contraire en raison inverse de la cinquième puissance des distances très petites. Il faudrait pour cela que, lorsque la distance diminue, l'attraction augmente beaucoup plus lentement que la répulsion, de façon qu'au moment du choc, quand les distances sont très petites, elle soit négligeable devant l'énorme valeur de la répulsion.

Nous nous réservons naturellement de formuler plus tard d'une façon plus exacte les différentes suppositions possibles; dans ce qui suit, sans nous inquiéter des rapports de ce que nous dirons avec les hypothèses discutées dans la première Partie, nous nous en tiendrons strictement à l'hypothèse de Van der Waals que nous continuerons, dans le sens général de notre théorie, à ne regarder que comme une image des phénomènes, exacte à maints points de vue.

D'ailleurs jusqu'ici, parfaitement conscients de notre ignorance sur la constitution réelle des molécules, nous n'avons jamais prétendu que nos hypothèses fussent exactement réalisées dans la nature. Mais, par contre, nous avons insisté sur ce fait que les raisonnements basés sur ces hypothèses sont rigoureusement exacts et en sont des conséquences logiquement nécessaires. Le développement des méthodes mathématiques basées sur ces hypothèses était notre but principal. Le fait que nous connaissons les résultats de suppositions différentes devrait faciliter la découverte d'expériences tendant à les

---

(1) *Phil. trans.*, p. 321, 1854; p. 579, 1862.

contrôler; nous devrions aussi nous efforcer, à chaque progrès de nos connaissances, d'avoir toujours autant que possible à notre disposition des méthodes mathématiques propres à mettre en œuvre les lois nouvelles.

Malheureusement Van der Waals a dû s'écarter de cette rigueur mathématique en un point que le calcul n'est pas encore parvenu à éclairer. Cependant les formules de Van der Waals fournissent en général une représentation assez exacte de la façon dont se comportent les gaz au voisinage de leur point de liquéfaction, et, si elles ne s'accordent pas quantitativement avec l'expérience dans ces conditions, elles montrent cependant, d'une façon évidente, la haute valeur et la grande utilité de sa théorie. Il est donc légitime d'en conclure qu'il est peu probable qu'elle soit jamais remplacée par une autre entièrement différente dans ses grandes lignes.

Je vais, dans ce premier Chapitre, établir les équations de Van der Waals, par les moyens les plus simples et les plus courts, et je compléterai cette étude dans le Chapitre V.

## 2. — Pression extérieure et intérieure.

Considérons un récipient quelconque de volume  $V$  contenant  $n$  molécules semblables formées par des sphères de diamètre  $\sigma$  entièrement élastiques et infiniment peu déformables. Supposons de plus que le volume occupé par ces sphères soit assez petit mais pas complètement négligeable par rapport au volume total  $V$  du récipient. On verra que les formules que nous allons obtenir seraient encore sensiblement applicables en regardant la substance renfermée dans le récipient non plus comme un gaz, mais comme un liquide. Nous la désignerons donc dans ce qui suivra simplement par le mot *substance* et non gaz, en ne considérant cependant que des cas où son état soit très voisin de celui d'un gaz.

Entre les centres de deux molécules de notre substance s'exerce la force d'attraction que nous appelons *force de cohésion de Van der Waals*. Cette force s'annule pour des distances d'un ordre de grandeur accessible à l'observation; mais elle décroît si lentement quand la distance augmente qu'on peut la regarder comme sensiblement constante quand cette distance devient grande par rapport à l'écart moyen de deux molécules voisines. Il en résulte que les forces



de cohésion de Van der Waals exercées sur chaque molécule de l'intérieur du gaz par celles qui l'entourent sont sensiblement égales dans toutes les directions de l'espace et par suite se font équilibre; le mouvement d'une molécule isolée est donc semblable à celui d'une molécule gazeuse ordinaire sans que la force de cohésion de Van der Waals le modifie sensiblement. Donc ce mouvement est soumis exactement aux principes exposés dans la première Partie, bien que la force de cohésion ne rentre pas dans la catégorie de celles que nous avons considérées à ce moment.

Il n'y a que sur les molécules très voisines des bords de la substance que la force de cohésion de Van der Waals a un effet prépondérant vers l'intérieur du corps. Ces molécules seront donc repoussées en arrière par des forces de deux natures : d'abord par la pression de la paroi sur le gaz, ensuite par la force de cohésion de Van der Waals. Si l'on appelle  $p$  l'intensité avec laquelle la première force s'exerce sur les molécules appliquées sur l'unité de surface de la limite de la substance, et  $p_i$  l'intensité de la seconde, ces molécules seront repoussées en arrière par une force totale

$$(1) \quad p_g = p + p_i.$$

Soit maintenant un élément DE de la paroi ayant une surface  $\Omega$ ,

$$\Omega p_g = \Omega (p + p_i)$$

est la pression totale qui s'exerce sur les molécules heurtant la surface DE pendant l'unité de temps et les force à repartir en arrière. D'après le n° 1 de la première Partie, elle est égale à la quantité de mouvement totale, évaluée suivant la normale N à DE, qu'apporteraient les molécules par unité de temps à travers cette surface si elles se trouvaient à l'intérieur du gaz, augmentée de la quantité de mouvement correspondant aux vitesses avec lesquelles ces molécules repartent de la paroi vers l'intérieur du gaz.

### 3. — Nombre de chocs sur la paroi.

Parmi toutes les molécules considérons d'abord seulement celles qui satisfont aux conditions suivantes :]

La grandeur de la vitesse  $c$  est comprise entre  $c$  et  $c + dc$ .

L'angle  $\mathfrak{S}$  que fait cette vitesse avec la normale N menée extérieurement à l'élément DE est compris entre  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S} + d\mathfrak{S}$ .

Enfin l'angle  $\epsilon$  de deux plans normaux à DE, l'un contenant la direction de la vitesse, l'autre fixe, est compris entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$ .

Nous désignerons cet ensemble de conditions par

(2) Conditions (2).

Nous appellerons *molécules de l'espèce définie* toutes celles qui satisfont à ces conditions et nous nous proposons tout d'abord de trouver le nombre de ces molécules qui heurtent l'élément DE pendant un temps très court  $dt$ .

Chacune de ces molécules doit être regardée comme une sphère de diamètre  $\sigma$ . Elle heurte le plan DE au moment même où elle l'effleure. Les centres des molécules de l'espèce définie parcourent toutes, pendant le temps  $dt$ , un chemin sensiblement parallèle et égal à  $cdt$ . Nous pouvons donc trouver le nombre de ces molécules heurtant le plan DE pendant le temps  $dt$  de la façon suivante :

En chaque point du plan DE considérons une sphère tangente dont le diamètre soit égal à  $\sigma$ . Les centres de toutes ces sphères sont contenus dans un second plan de même surface  $\Omega$ . Par chaque point de ce plan menons un segment égal et parallèle au chemin  $cdt$  décrit par chacune des molécules de l'espèce définie pendant le temps  $dt$ . Tous ces segments sont compris dans un cylindre oblique  $\gamma$  de base  $\Omega$  et de hauteur

$$(3) \quad dh = c dt \cos \mathfrak{F},$$

dont le volume est donc  $\Omega dh$ ; et l'on voit facilement que les molécules de l'espèce définie qui heurtent le plan DE pendant le temps  $dt$  sont exactement celles dont le centre est situé, au début du temps  $dt$ , à l'intérieur du cylindre oblique  $\gamma$ .

#### 4. — Influence de la dimension des molécules sur le nombre des chocs.

Pour trouver quel est le nombre  $dz$  de ces dernières molécules, fixons tout d'abord, d'une façon générale, la probabilité pour que le cylindre  $\gamma$  contienne le centre d'une molécule donnée quand toutes les autres molécules ont une position déterminée donnée. Le centre de cette molécule ne peut pas être à une distance inférieure à  $\sigma$  du centre d'aucune des  $n - 1$  autres. Pour trouver la portion de

l'espace où peut se trouver dans le récipient le centre de notre molécule pour une position déterminée de toutes les autres, nous pouvons donc procéder de la façon suivante. Décrivons du centre de chacune des  $n - 1$  autres molécules une sphère de rayon  $\sigma$  que nous appellerons la *sphère de protection* de la molécule correspondante. Son volume est huit fois plus grand que celui de la sphère élastique représentant la molécule elle-même. Il reste à retrancher du volume total  $V$  du gaz le volume total  $\frac{4}{3}\pi(n-1)\sigma^3$  de ces  $n - 1$  sphères de protection. Nous pouvons d'ailleurs remplacer  $n - 1$  par  $n$  dans cette expression, car c'est un nombre très grand.

Pour trouver maintenant  $dz$ , comparons cet espace  $V - \frac{4}{3}\pi n\sigma^3$ , où peut se trouver dans tout le récipient le centre de la molécule considérée, à l'espace qui reste à sa disposition dans le cylindre  $\gamma$  seulement. Pour trouver ce dernier, il nous faut encore retrancher du volume total  $\Omega dh$  du cylindre  $\gamma$  le volume de ce qui se trouve à l'intérieur des sphères de protection de certaines des  $n - 1$  molécules restantes. Les sphères de protection de ces  $n - 1$  molécules seront d'ailleurs évidemment réparties d'une manière uniforme dans tout le volume  $V$  du récipient, à l'exception des régions très voisines de la paroi.

Si donc le cylindre  $\gamma$  se trouvait en un endroit quelconque de l'intérieur du récipient, la portion  $A$  du volume total  $\frac{4}{3}\pi n\sigma^3$  des sphères de protection de toutes les molécules qui se trouvent à l'intérieur du cylindre  $\gamma$  serait à ce volume total  $\frac{4}{3}\pi n\sigma^3$  comme le volume  $\Omega dh$  du cylindre  $\gamma$  est au volume total  $V$  du gaz. On aurait donc

$$A = \frac{4\pi n\sigma^3}{3V} \Omega dh.$$

De toutes les molécules dont la sphère de protection empiète sur le cylindre  $\gamma$ , on peut négliger celles dont le centre est à l'intérieur de ce cylindre, puisque sa hauteur  $dh$  est infiniment petite. Les centres de toutes les molécules dont la sphère de protection empiète sur le volume du cylindre  $\gamma$  seraient donc répartis, si ce cylindre était à l'intérieur du récipient, moitié d'un côté, moitié de l'autre de ce cylindre.

Mais puisque le cylindre que nous considérons n'est en réalité qu'à une distance  $\frac{1}{2}\sigma$  de la paroi, il ne pourra y avoir des centres de cette nature que d'un de ses côtés et pas de l'autre. Nous ne devons

donc prendre que la moitié du volume  $A$  calculé tout à l'heure, et la portion du cylindre  $\gamma$  qui se trouve à l'intérieur des sphères de protection de certaines des  $n - 1$  molécules est seulement

$$\frac{A}{2} = \frac{2}{3} \frac{\pi n \sigma^3}{V} \Omega dh^{(1)}.$$

Le volume total restant

$$\Omega dh \left( 1 - \frac{2 \pi n \sigma^3}{3 V} \right)$$

du cylindre  $\gamma$  est le seul où puisse se trouver le centre de la molécule donnée, si nous cherchons la probabilité pour qu'il soit dans le cylindre  $\gamma$ .

Cette probabilité est le quotient des volumes où peut se trouver ce centre soit dans le cylindre  $\gamma$ , soit dans tout l'espace qu'occupe le gaz, c'est-à-dire

$$(4) \quad \frac{\Omega dh}{V} \frac{1 - \frac{2 \pi n \sigma^3}{3 V}}{1 - \frac{4 \pi n \sigma^3}{3 V}}$$

(<sup>1</sup>) On peut aussi obtenir cette formule par la méthode suivante, qui est plus détaillée. Appelons *base* du cylindre  $\gamma$  celle de ses extrémités qui touche à la paroi. Le centre d'une sphère de protection ne peut naturellement être du même côté que le récipient par rapport à cette base, mais seulement du côté opposé. Construisons de ce côté deux plans parallèles à la base de  $\gamma$  ayant tous deux la même surface  $\Omega$  et à des distances  $\xi$  et  $\xi + d\xi$  de la base. Appelons  $\gamma_1$  le cylindre compris entre ces deux plans; son volume est  $\gamma_1 = \Omega d\xi$ . Parmi nos  $n - 1$  sphères de protection, le nombre de celles qui ont leur centre dans le cylindre  $\gamma_1$  au temps considéré est

$$\frac{\gamma_1 (n - 1)}{V - \frac{4 \pi (n - 1) \sigma^3}{3}}.$$

Puisque le terme que nous calculons maintenant n'est qu'un petit terme correctif, nous pouvons l'écrire :

$$\frac{n \gamma_1}{V} = \frac{n \Omega d\xi}{V}.$$

Chacune de ces sphères de protection découpe un cercle de surface  $\pi (\sigma^2 - \xi^2)$  dans la base du cylindre  $\gamma$  et, par conséquent, enlève à ce cylindre  $\gamma$  un volume  $\pi (\sigma^2 - \xi^2) dh$ . Multiplions ce volume par le nombre  $\frac{n \Omega d\xi}{V}$  des sphères de protection et intégrons pour toutes les valeurs possibles de  $\xi$ , c'est-à-dire de 0 à  $\sigma$ ; nous obtiendrons ainsi l'espace total découpé dans le cylindre  $\gamma$  par les sphères de protection et où par conséquent ne peut se trouver le centre de la molécule donnée. Son volume est

$$\frac{n \Omega \pi dh}{V} \int_0^\sigma (\sigma^2 - \xi^2) d\xi = \frac{2 \pi n \sigma^3 \Omega dh}{3 V},$$

valeur qui concorde avec celle du texte.

ce qu'on peut aussi écrire, puisque la quantité retranchée aux deux termes du rapport est très petite :

$$(5) \quad \frac{\Omega dh}{V-B},$$

où

$$(6) \quad B = \frac{2\pi n \sigma^3}{3}$$

est la moitié de l'espace rempli par les sphères de protection de toutes les molécules, c'est-à-dire aussi le quadruple du volume occupé par toutes les molécules.

### 5. — Détermination de l'impulsion communiquée aux molécules.

Puisque le gaz renferme en réalité  $n$  molécules et non pas seulement la molécule unique que nous avons considérée, le nombre total des molécules dont le centre se trouve dans le cylindre  $\gamma$  est donc

$$(7) \quad \nu = \frac{n\Omega dh}{V-B}.$$

Sur ce nombre il y en a

$$\nu_1 = \nu \varphi(c) dc$$

dont la vitesse est comprise entre  $c$  et  $c + dc$ .

Dans cette expression,

$$(8) \quad \varphi(c) dc = 4 \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} c^2 e^{-hmc^2} dc$$

est la probabilité pour que la vitesse d'une molécule soit comprise entre  $c$  et  $c + dc$ , c'est-à-dire le quotient, par le nombre total  $n$  des molécules, du nombre de celles dont la vitesse satisfait à cette condition.

Parmi ces  $\nu_1$  molécules il y en a seulement

$$\nu_2 = \frac{\nu_1}{2} \varphi(c) dc \sin \mathfrak{D} d\mathfrak{D}$$

pour lesquelles l'angle  $\mathfrak{D}$  est compris entre les limites  $\mathfrak{D}$  et  $\mathfrak{D} + d\mathfrak{D}$  (1), et enfin, parmi ces dernières, celles pour lesquelles l'angle  $\varepsilon$  est

(1) Voir Première Partie, p. 46 et 47, formules (38) et (43).

compris entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$  sont au nombre de

$$\frac{v_2 d\varepsilon}{2\pi} = \frac{v}{4\pi} \varphi(c) dc \sin \mathfrak{S} d\mathfrak{S} d\varepsilon.$$

C'est aussi le nombre, désigné d'abord par  $dz$ , des molécules qui se trouvent dans un cylindre de volume

$$(9) \quad \Omega dh = \Omega c \cos \mathfrak{S} dt$$

et dont les vitesses satisfont aux conditions (2).

Ces molécules sont identiques avec celles qui heurtent, pendant le temps  $dt$ , un élément de paroi DE ayant une surface  $\Omega$ , de telle façon que leurs vitesses satisfassent encore aux conditions (2). Le nombre de ces molécules a pour expression, en substituant les valeurs (7) et (9),

$$(10) \quad dz = \frac{n \Omega c \cos \mathfrak{S} \sin \mathfrak{S}}{4\pi(V-B)} \varphi(c) dc d\mathfrak{S} d\varepsilon dt.$$

Supposons maintenant spécialement que l'état soit stationnaire. Pendant un intervalle de temps quelconque  $t_2 - t_1$ , il y a donc  $\frac{(t_2 - t_1) dz}{dt}$  molécules de l'espèce définie qui heurtent la surface DE. Chacune d'elles possède, avant le choc, la quantité de mouvement  $mc \cos \mathfrak{S}$  suivant la direction N, et elle remporte en moyenne cette même quantité en sens contraire. Il faut donc qu'elle reçoive normalement à DE et vers l'intérieur du vase une quantité de mouvement  $2 mc \cos \mathfrak{S}$ , comme la part qui lui échoit sur l'impulsion totale  $\Omega p_g(t_2 - t_1)$  que fournit la force  $\Omega p_g$  pendant ce temps. Toutes les molécules de l'espèce définie emportent donc une partie égale à

$$(11) \quad 2 mc \cos \mathfrak{S} (t_2 - t_1) \frac{dz}{dt}$$

de l'impulsion  $\Omega p_g(t_2 - t_1)$ . On aura donc une valeur égale à cette impulsion totale en substituant à  $dz$  sa valeur (10), et en intégrant pour toutes les valeurs possibles, c'est-à-dire pour  $\varepsilon$  de 0 à  $2\pi$ , pour  $\mathfrak{S}$  de 0 à  $\frac{\pi}{2}$  et pour  $c$  de 0 à  $\infty$ . En divisant l'égalité ainsi obtenue par  $\Omega(t_2 - t_1)$  et effectuant l'intégration relative à  $\varepsilon$  il vient

$$(12) \quad p_g = \frac{V-B}{nm} \int_0^\infty c^2 \varphi(c) dc \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \mathfrak{S} \sin \mathfrak{S} d\mathfrak{S}.$$

On sait que l'intégrale relative à  $\mathfrak{S}$  a la valeur  $\frac{1}{3}$ .

De plus  $\int_0^\infty c^2 \varphi(c) dc$  est égal au carré moyen  $\overline{c^2}$  de la vitesse d'une molécule. On a donc

$$(13) \quad p_g = \frac{nm\overline{c^2}}{3(V-B)}$$

En supprimant la force d'attraction que nous avons appelée *cohésion de Van der Waals*,  $p_g$  serait simplement la pression extérieure du gaz. Mais avec cette cohésion, la force totale  $p_g$  se compose de deux parties : d'abord la pression  $p$  exercée par la paroi limitant le gaz ; puis la force d'attraction que les autres molécules exercent sur toute molécule s'approchant de la paroi et qui la force ainsi à retourner en arrière. En désignant donc encore par  $p_i$  la force d'attraction totale exercée sur les molécules touchant l'unité de surface de la paroi, on obtient de nouveau l'égalité (1)

$$p_g = p + p_i.$$

#### 6. — Limites de validité de l'approximation faite au n° 4.

Dans le calcul des expressions (5) et (13) on a négligé tous les termes de l'ordre de grandeur de  $\frac{B^2}{V^2}$ . Nous ne pouvons donc pas espérer que cette formule soit encore valable quand on ne peut regarder la valeur de  $V$  comme grande par rapport à  $B$ . En réalité, si l'on fait seulement  $V = B$ , la formule (10) donne pour la pression une valeur infiniment grande. Or le volume du gaz est dans ce cas encore quatre fois supérieur au volume total qu'occupent les molécules, et la pression correspondante ne peut certainement pas être infinie.

La pression ne pourra devenir infinie que si les molécules sont assez serrées les unes contre les autres pour que l'espace où se trouvent ces sphères en contienne le plus grand nombre possible.

Une des dispositions où des sphères d'égaux grosseurs seraient le plus serrées est celle que présente une pyramide de boulets. Un calcul simple montre que dans ce cas le rapport entre le volume total de la pyramide, y compris les vides, et le volume occupé réellement par les boulets est égal à  $\frac{3\sqrt{2}}{\pi}$ .

Si les molécules gazeuses présentaient cette disposition, on aurait donc

$$(14) \quad V = \frac{3\sqrt{2}}{4\pi} B = 0,33762 B.$$

Alors  $p_g$  ne serait infini que lorsque  $V$  serait environ égal à  $\frac{B}{3}$ , tandis que d'après la formule (13) il devrait déjà l'être pour  $V = B$ .

Nous verrons d'ailleurs, dans le cinquième Chapitre, au n° 58, que la formule (13) ne donne les termes de l'ordre de grandeur de  $\frac{B^2}{V^2}$  eux-mêmes qu'avec des coefficients qui ne sont pas exacts.

A ce point de vue, Van der Waals obtient donc ainsi, à la place de la formule rigoureuse, une autre qui est certainement inexacte si  $B$  n'est pas petit par rapport à  $V$ .

### 7. — Détermination de la pression intérieure.

Pour calculer la grandeur  $p_i$ , Van der Waals suppose que l'attraction d'une molécule sur une autre ne s'exerce qu'à une distance faible sans doute, mais assez grande cependant vis-à-vis de l'écart moyen de deux molécules voisines de la substance. Nous trouverons alors la valeur  $p_i$  de la force de cohésion de Van der Waals sur l'unité de surface de la façon suivante : choisissons un élément  $ds$  de la surface limitant la substance, et construisons vers l'intérieur un cylindre droit  $Z$  ayant cet élément pour base. Traçons de plus les deux sections de ce cylindre qui sont à des distances  $\nu$  et  $\nu + d\nu$  de la base. Le volume du cylindre  $\zeta$  qu'elles comprennent est  $ds d\nu$  et la masse de substance qui s'y trouve  $\rho ds d\nu$ , si  $\rho$  est sa densité (1). Puisque chaque molécule a la masse  $m$ , le nombre des molécules qu'il renferme est donc

$$(15) \quad \frac{\rho}{m} ds d\nu.$$

---

(1) La force de cohésion de Van der Waals pourrait sans doute déterminer une variation de la pression  $\rho$  dans le voisinage de la paroi. Comme Van der Waals, nous la négligerions dans le texte. On arriverait d'ailleurs à la même formule que lui en supposant seulement que les densités aux différentes distances de la paroi varient proportionnellement à ces distances quand varient la pression ou la température. Il suffirait d'introduire dans les formules (15) et (16) un facteur  $F$  indépendant de  $\rho$  et de  $T$ , et l'on trouverait que  $FC$  est égal à  $f(\nu)$ , comme on le trouve pour  $C$  dans le texte.

De plus, le raisonnement que nous avons fait pour trouver le nombre des chocs est



Chacune d'elles se trouve sensiblement à la même distance de la surface limitante et à peu près dans la même situation. Elle sera attirée vers la surface par les molécules qui en sont encore plus rapprochées qu'elles, et en sens contraire par toutes celles qui en sont plus éloignées, et comme le nombre de celles-ci l'emporte sur celui des premières, elle sera soumise à une résultante l'attirant de la surface vers l'intérieur de la substance.

Considérons une molécule  $m$  à l'intérieur du cylindre  $\zeta$  et un certain élément de volume  $\omega$  dans le voisinage. Toutes les molécules qui se trouvent dans l'élément  $\omega$  exercent sur  $m$  une attraction sensiblement égale et de même direction. L'attraction totale des molécules de cet élément de volume sur  $m$ , et aussi par conséquent sa composante normale à  $ds$ , seront donc proportionnelles au nombre des molécules qu'il renferme et par conséquent à la pression  $\rho$  du gaz. Le facteur de proportionnalité ne dépend plus que de la grandeur de l'élément de volume  $\omega$  et de sa distance relative à la molécule  $m$ . En particulier, quand on admet, comme nous l'avons fait, que la densité reste constante, il est indépendant de la température. Celle-ci fixe seulement la vitesse du mouvement moléculaire à l'intérieur de l'élément de volume  $\omega$ , et, d'après notre hypothèse, la force qui s'exerce entre la molécule  $m$  et les molécules de  $\omega$  doit être indépendante de ce mouvement. Tout ce que nous disons s'applique d'ailleurs aussi bien à tous les autres éléments de volume  $\omega_1, \omega_2, \dots$  voisins de  $m$ . La somme des composantes normales à  $ds$  de toutes les forces exercées sur  $m$  par les molécules voisines est donc proportionnelle à la densité  $\rho$ , mais indépendante de la température. Elle est donc de la forme  $\rho C$ , la valeur de  $C$  ne dépendant que de la distance de la molécule  $m$  à la surface qui limite la substance. Puisque toutes les molécules que renferme le cylindre infiniment petit  $\zeta$  se trouvent dans le même état et que leur nombre est, d'après la formule (15), égal à  $\frac{\rho}{m} ds dv$ , la force totale s'exerçant normalement à  $ds$  sur toutes les molécules est donc

$$(16) \quad \rho^2 \frac{C ds dv}{m}.$$

---

certainement exact, si la force de cohésion de Van der Waals n'existe pas. Mais, en admettant son existence, il est douteux qu'il soit permis de conserver ce raisonnement en ajoutant seulement aux pressions extérieures cette force de cohésion, comme nous l'avons fait au n° 4. Enfin, nous avons supposé la paroi du récipient indéformable et sans aucune force d'adhérence vis-à-vis de la substance qu'il renferme.

Je donnerai d'ailleurs dans le cinquième Chapitre une démonstration de la formule de Van der Waals contre laquelle ces objections ne peuvent plus être soulevées.

Puisque, de plus, la valeur de  $C$  ne dépend ni de la température ni de la densité de la substance, mais seulement de la profondeur à laquelle se trouve le cylindre  $\zeta$ , elle est seulement fonction de  $\nu$ . Désignons-la par  $f(\nu)$ . L'action totale exercée sur toutes les molécules qui se trouvent dans le cylindre  $Z$  est alors

$$\rho^2 \frac{ds}{m} \int_0^\infty f(\nu) d\nu.$$

Désignons par  $\alpha$  la valeur de l'expression  $\frac{1}{m} \int_0^\infty f(\nu) d\nu$  qui ne dépend ni de la densité ni de la température, puisqu'elle est une constante de la substance considérée. Nous obtenons alors pour la force totale qui attire vers l'intérieur toutes les molécules du cylindre  $Z$  l'expression  $\alpha \rho^2 ds$ . Elle est proportionnelle à  $ds$ . La force qui attire dans cette direction toutes les molécules réparties sur l'unité de surface et que nous avons désignée par  $p_i$  est donc égale à  $\alpha \rho^2$ , et les formules (1) et (13) nous donnent

$$(17) \quad p + \alpha \rho^2 = \frac{nm \bar{c}^2}{3(V-B)}.$$

$nm$  est la masse totale de la substance.  $\frac{V}{nm} = \nu$  est donc le volume de l'unité de masse de cette substance à sa température et à sa pression actuelle, c'est-à-dire son volume spécifique. Puisque la masse totale  $nm = \rho V$ , il en résulte

$$(18) \quad \rho = \frac{1}{\nu},$$

et la formule (17) peut s'écrire

$$(19) \quad p + \frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{\bar{c}^2}{3(\nu - b)},$$

où

$$(20) \quad b = \frac{B}{nm} = \frac{2\pi\sigma^3}{3m}.$$

Cette expression est aussi constante pour un gaz : c'est la moitié du volume des sphères de protection de l'unité de masse du gaz, ou le quadruple de celui qu'occupent les molécules dans cette unité de masse.

## 8. — Choix d'un gaz idéal comme substance thermométrique.

Nous choisirons, dans ce qui va suivre, comme mesure de la température, la valeur de la pression que prendrait à différentes températures un gaz idéal (le gaz normal) qui conserverait un volume constant. Nous entendons par gaz idéal un gaz tel que celui que nous avons considéré dans la première Partie, et tel que nous l'avons défini à nouveau au commencement du n° 1 de la deuxième, c'est-à-dire dont les molécules n'exercent les unes sur les autres d'actions appréciables qu'à des distances infiniment petites vis-à-vis de la distance moyenne de deux molécules voisines.

Si, pour un gaz idéal déterminé, nous désignons par  $M$  la masse d'une molécule, par  $\overline{C^2}$  la moyenne du carré de la vitesse du centre de gravité d'une molécule, et par  $N$  le nombre de molécules comprises dans l'unité de volume, la pression qu'il exerce sur l'unité de paroi est, d'après le n° 1 de la première Partie, donnée par

$$p = \frac{1}{3} NM \overline{C^2}.$$

Si le volume reste constant,  $N$  est constant aussi. La température absolue  $T$  est donc, d'après la façon dont nous la mesurons, proportionnelle à la grandeur  $\overline{C^2}$ ; et nous poserons, conformément à la formule (51) (p. 50) de la première Partie,

$$\overline{C^2} = 3 RT,$$

où  $R$  est une constante qui ne dépend que de la mesure de la température.

Nous établirons aux Chapitres III (n° 35) et IV (n° 42) d'importantes propositions d'où il résulte qu'à température égale la force vive moyenne du mouvement du centre de gravité d'une molécule est toujours égale pour des corps quelconques. D'ailleurs, nous avons déjà démontré dans la première Partie que c'est là la condition d'équilibre calorifique entre deux gaz idéaux à molécules monoatomiques. La valeur du raisonnement qui nous avait conduit alors à cette conclusion n'est nullement altérée en supposant, avec Van der Waals, qu'il existe une force attractive, puisque celle-ci ne s'exerce qu'à des distances supérieures à l'écart de deux molécules voisines et ne peut, par conséquent, modifier leur mouvement pendant le choc.

Si donc nous cherchons la condition d'équilibre de température entre le gaz normal et un autre auquel s'applique la formule (19), en regardant toujours le premier comme monoatomique, nous serons amenés à écrire que la force vive moyenne d'une molécule est la même pour l'un et pour l'autre, c'est-à-dire qu'à température égale on a

$$m\bar{c}^2 = M\bar{C}^2.$$

D'ailleurs on sait que le second membre est égal à 3 RMT; on aura donc aussi pour un autre gaz à la même température

$$m\bar{c}^2 = 3 \text{ RMT}.$$

Prenons le rapport des masses des molécules et désignons par  $\mu$  sa grandeur  $\frac{m}{M}$ , par  $r$  la grandeur  $\frac{R}{\mu}$ ; on a alors

$$(21) \quad \bar{c}^2 = 3rT = \frac{3R}{\mu}T,$$

et par suite, d'après l'égalité (19),

$$(22) \quad p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v-b} = \frac{RT}{\mu(v-b)}.$$

Ceci est la relation de Van der Waals entre la pression, la température et le volume d'un gaz. Dans cette relation,  $r$ ,  $a$ ,  $b$  sont des constantes dépendant du gaz considéré; quant à la constante  $R$ , elle ne dépend absolument que du gaz normal et nullement de la nature de l'autre.

En Chimie, on entend par poids moléculaire d'un gaz le rapport de la masse d'une molécule de ce gaz à la masse d'un atome unique d'hydrogène. Il en résulte que pour l'hydrogène ordinaire, dont les molécules sont diatomiques,  $\mu = 2$  et la constante gazeuse  $r_H = \frac{1}{2}R$ ,  $R$  étant la constante gazeuse d'un hydrogène dont les molécules seraient dissociées pour devenir monoatomiques. Si nous ne voulons pas définir  $R$  au moyen de ce gaz ainsi dissocié, nous pouvons du moins le définir empiriquement comme le double de la constante gazeuse de l'hydrogène ordinaire.

#### 9. — Coefficient de variation de la pression avec la température. — Détermination de la constante de l'équation de Van der Waals.

Considérons maintenant un gaz qui ne soit pas absolument un gaz idéal tel que nous l'avons décrit, mais pour lequel cependant la

pression, la densité et la température satisfassent avec une approximation suffisante à l'équation (22) de Van der Waals.

Cherchons d'abord à évaluer dans ce cas le coefficient de variation de la pression avec la température, à volume constant. C'est-à-dire qu'en supposant que la température s'élève de  $T_1$  à  $T_2$ , et en désignant par  $p_1$  et  $p_2$  la pression supportée par l'unité de surface à ces deux températures, le volume restant constant, nous nous proposons d'évaluer le quotient

$$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1}.$$

L'équation (22) nous donne

$$(23) \quad p_1 + \frac{\alpha}{v^2} = \frac{rT_1}{v - b}, \quad p_2 + \frac{\alpha}{v^2} = \frac{rT_2}{v - b},$$

d'où il résulte

$$(24) \quad \frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{r}{v - b}.$$

Les variations de pression sont donc proportionnelles aux variations de température, et le coefficient de proportionnalité est seulement fonction du volume de l'unité de masse. Donc, pour un gaz qui suit la loi de Van der Waals la variation de température est mesurée par la variation de pression à volume constant. Si nous désignons par  $p_3$  la pression correspondant à une troisième température absolue  $T_3$  pour le même volume  $v$  de l'unité de masse, on a donc

$$(25) \quad \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1} = \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}.$$

Supposons maintenant tout d'abord que nous ayons un second gaz, l'hydrogène par exemple, qu'on puisse regarder, sans erreur appréciable, comme un gaz idéal. On aurait aussi pour ce dernier

$$p_3 : p_2 : p_1 = T_3 : T_2 : T_1.$$

On pourra donc évaluer directement à l'aide de ce gaz les températures normales. Pour fixer l'unité de degré thermométrique, on pourra, par exemple, convenir de représenter par 100 l'intervalle de température entre l'eau bouillante et la glace fondante (sous la pression barométrique normale).

On peut examiner d'abord jusqu'à quel point l'équation (25) est satisfaite pour le premier gaz, et aussi jusqu'à quel point la loi de Van der Waals entraîne pour celui-ci la relation entre la tempéra-

ture et la pression. En tirant de l'équation (24) le coefficient de variation de pression  $\frac{r}{v-b}$  pour deux densités différentes, c'est-à-dire pour deux valeurs différentes de  $v$ , on pourra déterminer  $r$  et  $b$  pour le gaz en question. Si l'on connaît de plus la constitution chimique de la molécule du gaz, on pourra examiner avec quelle exactitude est satisfaite l'égalité  $\mu r = R$ . On pourra aussi, au lieu de tirer  $\mu$  de la densité de vapeur, le trouver par la constante de Van der Waals  $r$  calculée empiriquement. Enfin, en déterminant le coefficient de variation de pression (24) à volume constant pour plus de deux valeurs de  $v$ , on pourra examiner jusqu'à quel point la formule de Van der Waals le définit exactement comme une fonction de  $v$ .

Il faut ici faire une remarque. D'après ce qui a été dit au n° 6, on a trouvé l'expression  $\frac{r}{v-b}$  au moyen d'une approximation qui n'est certainement plus légitime si  $v$  tend vers la valeur  $b$ . Pour les plus petites valeurs de  $v$ , il faut poser, au lieu de  $b$ , seulement  $\frac{1}{3}b$ .

En fait, l'expérience montre que la valeur de  $b$  déterminée de la façon indiquée pour différentes valeurs de  $v$  ne reste pas constante, mais décroît en même temps que  $v$ . Il ne résulte aucunement de cela qu'il soit impossible de faire pour les substances en question les hypothèses fondamentales de Van der Waals, puisque cette conséquence résulterait de ces hypothèses mêmes si on les traduisait exactement par une formule. Malheureusement, il a été jusqu'ici impossible de déterminer quelle fonction de  $v$  on devrait introduire à la place de  $\frac{r}{v-b}$  dans les calculs en admettant les suppositions de Van der Waals. Nous devons donc, dans ce qui suit, nous limiter à la discussion de l'équation (22) et nous rappeler que, pour de petites valeurs de  $v$ , elle ne peut nous donner que des indications qualitatives.

Il résulte des équations (23):

$$(26) \quad \alpha = v^2 \frac{p_2 T_1 - p_1 T_2}{T_2 - T_1},$$

ce qui donne la valeur de la constante  $\alpha$ . En calculant cette constante pour diverses valeurs de  $v$ , on peut ainsi s'assurer de l'exactitude avec laquelle correspond à l'expérience la forme du terme ajouté à  $p$  dans le premier membre de l'équation (22) de Van der Waals. On verra ainsi jusqu'à quel point est réalisée dans la nature cette hypothèse de Van der Waals que les forces de cohésion, comme

nous les avons appelées après lui, s'exercent à des distances qui sont grandes par rapport à l'écart moyen de deux molécules voisines.

#### 10. — Température absolue. — Coefficient de compression.

La condition nécessaire pour pouvoir déterminer la température absolue au moyen d'un gaz idéal n'est jamais remplie exactement, puisque aucun gaz connu, même l'hydrogène, ne possède les propriétés assignées à un gaz idéal. La définition la plus rationnelle de la température est sans doute celle qui résulte de l'échelle de température établie par Lord Kelvin et déduite du travail maximum fourni par le passage de la chaleur d'une température déterminée à une autre également déterminée, mais plus faible.

Mais la détermination expérimentale directe de ce travail est toujours sujette à des erreurs. Aussi est-on forcé de le calculer au moyen de l'équation définissant l'état d'un corps quelconque. Les différences de propriétés que présente l'hydrogène avec un gaz idéal sont d'ailleurs sans importance, et l'on pourrait obtenir ainsi l'échelle de température de Lord Kelvin avec une approximation qu'on peut à peine dépasser, si l'on n'envisage ces différences de propriétés qu'en admettant la validité de l'hypothèse de Van der Waals (1).

On peut donc utiliser, pour la détermination de la température absolue, les équations indiquées; mais on ne pourra plus supposer que  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  puissent être définis par un autre gaz idéal. On peut tout d'abord exprimer numériquement les différences de température au moyen de la proportion (25), si l'on a fixé arbitrairement l'unité de degré de température (par exemple comme plus haut). On pourra, comme contrôle, évaluer les températures à différentes pressions du gaz. Si, par exemple, aux trois températures  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  les pressions sont  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  pour un volume spécifique  $v$ , et  $p'_1$ ,  $p'_2$ ,  $p'_3$  pour un volume spécifique  $v'$ , on devra avoir

$$\frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1} = \frac{p'_3 - p'_1}{p'_2 - p'_1},$$

si le gaz satisfait avec une approximation suffisante à la formule de Van der Waals.

---

(1) Pour toutes les températures qui ne sont pas trop basses, l'air se comporte de façon à satisfaire avec une approximation assez grande aux hypothèses de Van der Waals. On pourrait donc, dans ce cas, raisonner aussi bien sur l'air, qui est plus facile à soumettre à l'expérience, que sur l'hydrogène, que sur l'hydrogène, dont on parle dans le texte.

Si  $p'_1$  et  $p'_2$  sont encore les pressions correspondant à un volume spécifique  $v'$  aux températures  $T_1$  et  $T_2$ , on peut écrire l'équation (26) de la façon suivante :

$$\alpha = v^2 \left[ (p_2 - p_1) \frac{T_1}{T_2 - T_1} - p_1 \right] = v'^2 \left[ (p'_2 - p'_1) \frac{T_1}{T_2 - T_1} - p'_1 \right].$$

Si l'on désigne par  $T_1$  la température de la glace fondante, par  $T_2$  celle de l'eau bouillante, en posant encore  $T_2 - T_1 = 100$ , toutes les autres grandeurs que renferment les deux dernières expressions sont accessibles à l'expérience, et l'on pourra calculer  $T_1$ . On peut de plus obtenir la valeur de la constante  $\alpha$  pour l'hydrogène.

Puisqu'on connaît maintenant la température absolue, on peut déterminer sans difficulté pour l'hydrogène les valeurs des constantes  $r$  et  $b$ , en appliquant la méthode donnée plus haut. Il faut pourtant remarquer ce qui suit : si nous considérons la formule (22) de Van der Waals comme donnée seulement empiriquement, nous devrions, dans son membre de droite, y remplacer  $T$  par une fonction de la température absolue de Kelvin  $f(T)$ . On ne pourrait donc déterminer la température absolue sans données empiriques sur la chaleur spécifique ou sur le refroidissement observé dans les expériences de détente de Joule et de Kelvin, ou sans données analogues (<sup>1</sup>). Ces données empiriques sont remplacées ici par l'hypothèse cinétique que notre gaz est en équilibre de température avec un gaz idéal quand la force vive moyenne du mouvement du centre de gravité d'une molécule  $y$  est la même, et que pour ce dernier la pression, à volume constant, est proportionnelle à la température absolue de Kelvin.

Pour étudier la relation entre  $p$  et  $v$  à une température constante  $T$ , c'est-à-dire le coefficient de compression de la densité, donnons à la formule de Van der Waals la forme

$$pv = \frac{rT}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{v} = rT - \frac{a - rbT}{v} \dots$$

Tant que  $v$  reste grand aussi bien par rapport à  $b$  que par rapport à  $\frac{a}{rT}$ , la loi de Boyle reste à peu près exacte ;  $pv$  est à peu près constant à une même température. Le gaz est très éloigné de son point de liquéfaction. Il faudra donc prendre  $pv = \frac{p}{\rho}$  quand le volume croît, aussi longtemps qu'on a  $a > rbT$ , c'est-à-dire tant que la force de cohésion

(<sup>1</sup>) Voir *Münchn. Sitz. Ber.*, t. XXIII, p. 321 ; 1894. — *Wied. Ann.*, 1894.



de Van der Waals apportera à la loi de Boyle une perturbation plus grande que celle qui résulte de l'écartement final des centres des molécules.

Le coefficient de compression de la densité  $\frac{dp}{d\rho}$  décroît en même temps que la pression. Mais, pour chaque gaz,  $a$  deviendra inférieur à  $rbT$  pour de très hautes températures; la seconde perturbation l'emportera donc sur la première et  $p\rho$  décroîtra si  $\nu$  augmente. Le coefficient de compression croît donc quand la pression diminue. C'est déjà le cas, pour l'hydrogène, aux températures ordinaires.

Notre formule nous montre aussi qu'on n'a pas non plus une valeur constante pour la dérivée par rapport à la température  $T$  du volume spécifique  $\nu$  à pression constante; nous appellerons cette dérivée *coefficient de dilatation du volume*.

#### 11. — Température, pression et volume critiques.

Nous allons aborder maintenant la discussion de la relation qui existe, d'après la formule (22), entre la pression, la température et le volume spécifique. D'après celle-ci, à chaque température, la pression devient infinie pour  $\nu = b$ . Comme nous l'avons vu, pour une substance remplissant exactement l'hypothèse de Van der Waals, la pression serait déjà infinie pour  $\nu = \frac{1}{3}b$ . Nous ne pousserons d'ailleurs pas plus loin ces considérations, car ce qui constitue l'objet de notre étude présente ce n'est pas l'hypothèse primordiale de Van der Waals, mais seulement l'équation (22) en tant que représentant cette hypothèse par une expression approximativement exacte pour les grandes valeurs de  $\nu$ , et concordant au moins à peu près qualitativement avec elle pour les valeurs petites.

Il est donc impossible d'avoir  $\nu = b$ ; quant à des valeurs de  $\nu$  inférieures, elles sont moins admissibles encore, puisque pour un état d'équilibre stable une diminution de  $\nu$  doit faire augmenter la pression, qui devrait devenir ainsi supérieure à l'infini.

Étudions maintenant les isothermes; cherchons, en d'autres termes, la relation entre la pression et le volume quand ce dernier varie sans que la température de la substance change. Puisqu'il faut dans cette variation de volume considérer  $T$  comme constant, il résulte de l'égalité (22)

$$(27) \quad \frac{dp}{d\nu} = \frac{2a}{\nu^3} - \frac{rT}{(\nu - b)^2}.$$

Le membre de droite est négatif pour les plus petites valeurs possibles de  $v$ , qui est toujours un peu plus grand que  $b$ , et aussi quand  $v$  est très grand.

Le membre de droite de l'équation (27) ne peut s'annuler que pour

$$T = \frac{2a(v-b)^2}{rv^3}.$$

Dans cette égalité, l'expression de droite a une valeur positive très petite pour les valeurs de  $v$  à peine supérieures à  $b$ , ou pour ses valeurs très grandes. Entre ces limites elle est, de plus, continue et y présente un seul maximum  $T_k = \frac{8a}{27rb}$  pour  $v = 3b$ .

Si donc  $T$  est supérieur à  $T_k$ ,  $\frac{dp}{dv}$  ne peut s'annuler ni, par conséquent, devenir positif. L'isotherme s'abaisse d'une façon continue quand  $v$  croît.

Si  $T < T_k$ ,  $\frac{dp}{dv}$  s'annule pour devenir négatif, puis redevient positif en s'annulant à nouveau. Les ordonnées de l'isotherme présentent un maximum et un minimum.

Pour  $T = T_k$ ,  $\frac{dp}{dv}$  est toujours négatif, si ce n'est pour  $v = 3b$ , seule valeur pour laquelle il soit nul. Donc quand  $v$  croît  $p$  diminue constamment, mais il y a un point où sa variation est d'un ordre de grandeur infiniment petit pour un accroissement infiniment petit de  $v$  : c'est ce qu'on appelle le *point critique*. Désignons par l'indice  $k$  les valeurs correspondantes de  $v$ ,  $p$  et  $T$  (valeurs critiques) ; on a donc

$$(28) \quad v_k = 3b, \quad T_k = \frac{8a}{27rb}.$$

Quant à la valeur correspondante de  $p$ , c'est-à-dire la pression critique, elle est donnée par l'équation (22) :

$$(29) \quad p_k = \frac{a}{27b^2}.$$

$v_k$ ,  $T_k$  et  $p_k$  sont donc trois grandeurs réelles positives. La première est supérieure au plus petit volume  $b$  que la substance soit susceptible d'occuper. De l'équation (27) on tire, en laissant  $T$  constant,

$$\frac{d^2p}{dv^2} = 2 \left[ \frac{rT}{(v-b)^3} - \frac{3a}{v^4} \right],$$

et l'on voit facilement que pour les grandeurs critiques  $\frac{d^2p}{dv^2}$  s'annule,

ce qui était à prévoir, puisque nous avons déjà vu que pour ces grandeurs l'isotherme présente un maximum-minimum entièrement régulier.

Je citerai encore une propriété algébrique des grandeurs critiques. Faisons passer, dans l'équation (22), tous les termes dans le premier membre, chassons les dénominateurs et ordonnons par rapport aux puissances décroissantes de  $v$ ; il vient,

$$(30) \quad pv^3 - (bp + rT)v^2 + av - ab = 0.$$

C'est une équation du troisième degré en  $v$  pour des valeurs données de  $p$  et  $T$ . Désignons par  $f(v)$  son premier membre. Si  $p$  et  $T$  ont les valeurs pour lesquelles non seulement  $f(v)$  mais aussi  $f'(v)$  et  $f''(v)$  s'annulent, l'équation du troisième degré admet pour ces valeurs de  $p$  et  $T$  trois racines égales pour  $v$ . Ici  $f'(v)$  est la dérivée première,  $f''(v)$  la dérivée seconde de  $f(v)$ ,  $p$  et  $T$  étant regardées comme des constantes.

En laissant seulement  $T$  constant, il résulte de l'équation (30) :

$$\begin{aligned} (v^3 - bv^2) \frac{dp}{dv} &= -f'(v), \\ (v^3 - bv^2) \frac{d^2p}{dv^2} + (3v^2 - 2bv) \frac{dp}{dv} &= -f''(v). \end{aligned}$$

Les grandeurs  $\frac{dp}{dv}$  et  $\frac{d^2p}{dv^2}$  sont les mêmes que celles que nous avons désignées de cette façon plus haut, et dont nous avons montré qu'elles s'annulent pour les valeurs critiques  $p$  et  $v$ .

Ainsi, pour ces valeurs, non seulement  $f(v)$  mais aussi  $f'(v)$  et  $f''(v)$  s'annulent, c'est-à-dire que l'équation du troisième degré en  $v$  a trois racines égales quand on substitue à  $p$  et  $T$  les valeurs critiques.

Écrivons les relations connues entre les coefficients d'une équation du troisième degré et les racines : le coefficient de  $v^2$  changé de signe et divisé par  $p$  représente la somme des racines, le terme tout connu également changé de signe et divisé par  $p$  représente leur produit, enfin le coefficient de  $v$  pris avec son signe et divisé par  $p$  représente la somme des produits des racines deux à deux. On a donc, en désignant par  $v_k$  leur valeur commune,

$$3v_k = b + \frac{rT_k}{p_k}, \quad 3v_k^2 = \frac{a}{p_k}, \quad v_k^3 = \frac{ab}{p_k};$$

ces trois équations donnent les valeurs déjà trouvées pour  $v_k$ ,  $p_k$  et  $T_k$ .

Pour les valeurs de la température telles que les ordonnées des isothermes n'admettent pas de minimum, à chaque valeur de  $p$  correspond une seule valeur de  $v$ ; l'équation (30) n'admet donc qu'une seule racine réelle, supérieure à  $b$ . Au contraire, aux températures pour lesquelles les ordonnées des isothermes présentent un minimum  $p_1$  et un maximum  $p_2$ , l'équation (30) admet en  $v$  trois racines réelles supérieures à  $b$ , quand  $p$  est compris entre  $p_1$  et  $p_2$ . Cela résulte d'ailleurs immédiatement de l'examen de la forme des isothermes.

Nous n'avons fait jusqu'à présent aucune supposition particulière sur les unités de pression et de volume. Pour simplifier notablement les formules, en étudiant la façon dont se comporte chaque substance, nous choisirons comme unité de volume son volume critique  $v_k$  et comme unité de pression sa pression critique  $p_k$ . Nous laisserons aussi de côté pour le moment le degré de température défini empiriquement au moyen de la congélation et de l'ébullition de l'eau et choisirons comme unité de température absolue pour chaque gaz sa température critique  $T_k$ . Nous pouvons poser alors

$$(31) \quad \begin{cases} v = v_k \omega = 3b\omega, \\ p = p_k \pi = \frac{a}{27b^2} \pi, \\ T = T_k \tau = \frac{8a}{27rb} \tau. \end{cases}$$

Nous mesurons donc le volume au moyen du nombre  $\omega$ , qui exprime combien de fois ce volume est plus grand que le volume critique; la pression et la température sont mesurées, de même par  $\pi$  et  $\tau$ .

Nous appellerons les trois grandeurs  $\omega$ ,  $\pi$  et  $\tau$  le *volume réduit*, la *pression réduite* et la *température réduite*; ou même simplement le volume, la pression et la température, lorsqu'il n'y aura certainement aucun autre système d'unités employé.

Nous avons ainsi introduit pour chaque gaz, il est vrai, des unités spéciales, que nous appellerons les *unités de Van der Waals*. Mais cet inconvénient est compensé dans nos recherches par l'avantage d'une grande simplification de nos équations. En outre, puisque nous avons la faculté de calculer pour chaque gaz  $a$ ,  $b$  et  $\tau$  et par conséquent aussi  $v_k$ ,  $p_k$  et  $T_k$  par l'observation de ses propriétés, nous pourrons, à chaque instant, remplacer les unités de Van der Waals par d'autres quelconques.

Exprimons, dans l'équation (22),  $p$ ,  $v$  et  $T$  au moyen de  $\pi$ ,  $\omega$  et  $\tau$ ;

nous obtenons, après avoir divisé par un facteur qui n'est jamais nul,

$$(32) \quad \pi = \frac{8\tau}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega^2}.$$

Dans cette équation il n'entre plus aucune des constantes caractérisant le gaz. Par conséquent, en exprimant les mesures au moyen des unités de Van der Waals on obtient pour tous les gaz la même équation. D'après l'opinion de Van der Waals, celle-ci reste valable pendant la liquéfaction et même pour l'état liquide. La nature spéciale de la substance considérée n'influe que sur les valeurs de volume, de la pression et de la température critiques; mais les nombres qui expriment la mesure du volume, de la pression et de la température véritables par rapport à ces grandeurs critiques satisfont pour toutes les substances à la même équation. En d'autres termes, il y a pour toutes les substances une même relation entre le volume réduit, la pression réduite et la température réduite.

Il est naturel de penser qu'une relation aussi générale doit s'éloigner notablement de l'exacte réalité. Mais c'est cependant un fait très digne de remarque que les suppositions que nous avons faites nous conduisent à une représentation exacte, au moins dans ses grandes lignes, des phénomènes observés réellement.

## 12. — Discussion géométrique des isothermes.

Pour nous rendre compte du sens de la relation exprimée par l'égalité (32), portons sur l'axe des abscisses positives  $O\Omega$ , à partir de l'origine, une abscisse  $OM$  égale au volume réduit, c'est-à-dire à la valeur de la grandeur  $\omega$ , et au point  $M$  menons une ordonnée  $MP$  égale à la pression réduite  $\pi$  et parallèle à l'axe des ordonnées  $O\Pi$ . Chaque point  $P$  du plan correspond ainsi à un certain état du gaz caractérisé par sa pression et son volume. La température réduite convenant à cet état est la valeur de  $\tau$  donnée par l'équation (32) pour les valeurs correspondantes de  $\pi$  et  $\omega$ .

En admettant que l'égalité de Van der Waals soit exacte, la pression réduite est infinie pour  $\omega = \frac{1}{3}$  et pour toute valeur positive de  $\tau$ . Comme il fallait s'y attendre, d'après ce qui a été dit plus haut, il est donc impossible de réduire la substance à un volume  $\omega = \frac{1}{3}$ , à moins d'exercer une pression absolument infinie; et comme

d'ailleurs la pression ne peut que croître quand le volume diminue, il est donc impossible d'obtenir des volumes inférieurs à celui-là, volumes qui correspondraient, dans la formule, à des pressions négatives.

Nous devons donc nous limiter à considérer des abscisses  $\geq \frac{1}{3}$ .

Conformément à la définition antérieure, nous désignons sous le nom d'*isotherme* le lieu de tous les points correspondant à des états de la substance tels que la température  $\tau$  ait pour tous une même valeur constante. Nous entendrons alors par *équation d'une isotherme* la relation entre  $\pi$  et  $\omega$  que fournit l'égalité (32) lorsqu'on y donne à  $\tau$  une valeur constante quelconque. Nous obtiendrons l'ensemble de toutes les isothermes possibles en donnant successivement à  $\tau$  toutes les valeurs possibles depuis une valeur positive infiniment petite jusqu'à  $+\infty$ .

Il résulte de l'équation (32) que, pour chaque valeur de  $\tau$ ,  $\pi$  a une valeur positive très grande quand  $\omega$  est très peu supérieur à  $\frac{1}{3}$ . Par contre  $\pi$  est positif, mais très petit quand  $\omega$  est très grand. De plus,  $\tau$  étant constant,

$$(33) \quad \frac{d\pi}{d\omega} = 6 \left[ \frac{1}{\omega^3} - \frac{4\tau}{(3\omega - 1)^2} \right].$$

Puisque cette expression est finie pour  $\frac{1}{3} < \omega < \infty$ , toutes les isothermes sont des courbes continues entre  $\omega = \frac{1}{3}$  et  $\omega = \infty$ . Elles sont asymptotes, d'une part, quand  $\omega$  tend vers la limite  $\frac{1}{3}$ , à la droite AB menée parallèlement à l'axe des ordonnées et à la distance  $\frac{1}{3}$  de cet axe dans le sens positif; de l'autre, quand  $\omega$  devient très grand, à la partie positive de l'axe des abscisses.

Dans le premier cas,  $\pi$  a donc une très grande valeur positive et  $\frac{d\pi}{d\omega}$  une très grande valeur négative; dans le second cas, au contraire,  $\pi$  a une très petite valeur positive et  $\frac{d\pi}{d\omega}$  une très petite valeur négative. Donc, pour toutes les isothermes, les deux branches allant à l'infini sont du côté positif de l'axe des abscisses. Cependant, entre  $\omega = \frac{1}{3}$  et  $\omega = \infty$ , la grandeur  $\pi$  peut devenir négative. Par conséquent, il peut arriver que la courbe définie par l'équation (32), pour une certaine valeur constante de  $\tau$ , descende en dessous de l'axe des abscisses.

Pour nous en rendre compte, remarquons d'abord que, comme le montre l'examen de l'équation (32), pour une même valeur de  $\omega$ , à des valeurs plus petites de  $\tau$  correspondent aussi des valeurs plus petites de  $\pi$ . Par conséquent, l'isotherme correspondant à une certaine température doit se trouver tout entière en dessous d'une autre correspondant à une température plus élevée : c'est-à-dire que pour chaque abscisse  $\omega$  la première isotherme a une ordonnée plus petite que la seconde; deux isothermes ne peuvent donc jamais se couper.

Discutons maintenant l'expression  $\frac{d\pi}{d\omega}$  donnée par l'équation (33).

Dans l'intervalle que nous considérons, entre  $\omega = \frac{1}{3}$  et  $\omega = \infty$ , c'est une fonction continue de  $\omega$ .

Quand  $\omega$  est très voisin de ces deux limites, aussi bien lorsqu'il est très grand que lorsqu'il est très peu supérieur à  $\frac{1}{3}$ , le second terme est supérieur à l'autre et  $\frac{d\pi}{d\omega}$  est, comme nous l'avons vu, négatif. Il ne peut donc devenir positif dans l'intervalle considéré sans passer par une valeur nulle. Ceci ne peut se produire, d'après l'équation (33), que si

$$(34) \quad \tau = \frac{(3\omega - 1)^2}{4\omega^3}.$$

Lorsque  $\omega$  est très grand ou très peu supérieur à  $\frac{1}{3}$ , le second membre de cette égalité a une valeur positive très petite. Cette valeur varie d'une façon continue avec  $\omega$  dans l'intervalle considéré et présente, comme on le trouve par la méthode connue, un maximum unique égal à 1 pour  $\omega = 1$ .

1° Pour  $\tau > 1$ , l'équation (34) ne peut donc être satisfaite;  $\frac{d\pi}{d\omega}$  ne peut pas s'annuler, il reste constamment négatif dans les limites considérées, et l'isotherme (n° 0, *fig.* 1) se rapproche sans cesse, quand  $\omega$  croît, de l'axe des abscisses;

2° Supposons  $\tau = 1$ ; l'isotherme correspond à la température critique. D'après la remarque faite sur le second membre de l'équation (34)  $\frac{d\pi}{d\omega}$  s'annule seulement pour  $\omega = 1$ . Alors on a aussi  $\pi = 1$ , d'après l'équation (32). La substance présente alors la température critique, le volume critique et la pression critique. Cet état (l'état critique) est représenté par le point K de la *fig.* 1, dont l'abscisse et l'ordonnée sont égales à l'unité.

En différentiant l'égalité (33), où on laisse  $\tau$  constant, il vient :

$$(35) \quad \begin{cases} \frac{d^2\pi}{d\omega^2} = 18 \left[ \frac{8\tau}{(3\omega-1)^3} - \frac{1}{\omega^4} \right] = \frac{6}{3\omega-1} \left[ \frac{2(1-\omega)}{\omega^4} - \frac{d\pi}{d\omega} \right], \\ \frac{d^3\pi}{d\omega^3} = 72 \left[ \frac{1}{\omega^5} - \frac{18\tau}{(3\omega-1)^4} \right]. \end{cases}$$

On voit que pour l'état critique  $\frac{d^2\pi}{d\omega^2} = 0$  (il fallait d'ailleurs s'y attendre, puisque  $\frac{d^2p}{d\omega^2}$  s'annulait pour cet état). Pour ce même état  $\frac{d^3\pi}{d\omega^3}$  est négatif. L'isotherme présente donc en cet endroit un point d'inflexion. Sa tangente est parallèle à l'axe des abscisses ; l'ordonnée  $\pi$  va en décroissant quand  $\omega$  croît des deux côtés de l'inflexion. Cette même isotherme a un second point d'inflexion pour  $\omega = 1,87$ . Elle tourne donc vers le bas sa concavité pour les abscisses comprises entre 1 et 1,87, et sa convexité pour les abscisses en dehors de ces limites. L'isotherme correspondant à la température critique est représentée par la courbe 1 de la *fig.* 1.

Les deux points d'inflexion commencent à exister sur l'isotherme correspondant à la température réduite

$$\tau = 3^7 \cdot 2^{-11} = 1,06787,$$

où ils sont confondus pour  $\omega = \frac{4}{3}$  <sup>(1)</sup>. Ils s'écartent ensuite de plus en plus l'un de l'autre quand  $\tau$  décroît. Pour des valeurs de  $\tau$  supérieures, les isothermes se rapprochent de l'axe des abscisses sans point d'inflexion,  $\frac{d\pi}{d\omega}$  décroissant d'une façon continue.

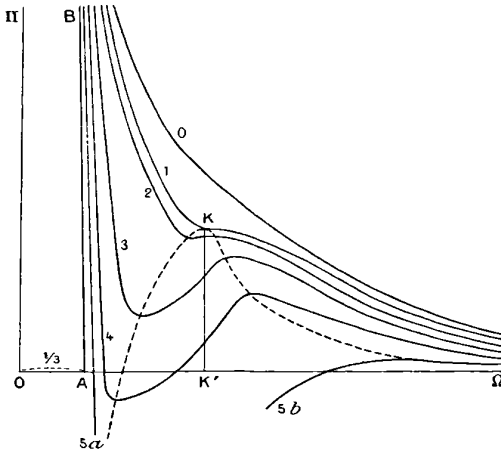
3° Soit enfin  $0 < \tau < 1$ , la température étant inférieure à la température critique. Dans ce cas, comme le montre l'équation (33), pour  $\omega = 1$ ,  $\frac{d\pi}{d\omega}$  est positif tandis qu'il est négatif pour  $\omega$  très grand ou très voisin de  $\frac{1}{3}$ . Il en résulte donc que  $\frac{d\pi}{d\omega}$  doit s'annuler pour une valeur de  $\omega$  supérieure à 1 et pour une autre comprise entre 1 et  $\frac{1}{3}$ . Pour aucune de ces deux valeurs,  $\frac{d^2\pi}{d\omega^2}$  ne peut être nul en même

(1)  $\frac{d^2\pi}{d\omega^2}$  s'annule en effet pour  $\tau = \frac{(3\omega-1)^3}{8\omega^4}$ . Pour des valeurs de  $\omega$  très grandes ou un peu supérieures à  $\frac{1}{3}$ , l'expression de droite est positive et voisine de zéro. Entre ces limites elle est continue et présente un maximum unique  $3^7 \cdot 2^{-11}$  pour  $\omega = \frac{4}{3}$ . Donc  $\frac{d^2\pi}{d\omega^2}$  ne peut pas s'annuler pour  $\tau > 3^7 \cdot 2^{-11}$ .



temps, car l'équation (35) montre que c'est seulement pour  $\omega = 1$  que  $\frac{d\pi}{d\omega}$  et  $\frac{d^2\pi}{d\omega^2}$  s'annulent simultanément. Ceci résulte d'ailleurs de ce que dans ce cas l'équation (30), qui ne diffère de l'équation actuelle que par le choix des unités, doit admettre trois racines égales en  $v$ , ce qui ne peut avoir lieu, comme nous l'avons vu, que pour la pression, le volume et la température critiques. Il y a donc une première valeur de  $\omega$  comprise entre  $\frac{1}{3}$  et 1 pour laquelle  $\frac{d\pi}{d\omega}$  de négatif devient positif quand  $\omega$  croît, tandis que  $\frac{d^2\pi}{d\omega^2}$  a une certaine valeur positive donnée par l'équation (35):  $\pi$  passe alors par un minimum; pour l'autre valeur de  $\omega$  supérieure à 1 il passe par un maximum.

Fig. 1.



Il est impossible que  $\frac{d\pi}{d\omega}$  s'annule pour une troisième valeur de  $\omega$ , car l'équation de condition (34) peut s'écrire sous la forme

$$(36) \quad 4\tau\omega^3 - (3\omega - 1)^2 = 0.$$

Le premier membre est négatif pour  $\omega = 0$  et positif pour  $\omega = \frac{1}{3}$ ; la troisième racine se trouve donc comprise entre ces deux limites situées en dehors de l'intervalle que nous considérons.

Pour toutes les isothermes correspondant à des températures inférieures à la température critique, l'ordonnée  $\pi$  présente ainsi un minimum pour une abscisse  $\omega$  comprise entre  $\frac{1}{3}$  et 1, et un maximum pour une autre abscisse supérieure à 1. La courbe 3 de la fig. 1 nous en donne l'aspect général.

## 13. — Cas particuliers.

Considérons encore deux cas particuliers dans cette troisième hypothèse.

3 a. Supposons  $\tau$  à peine plus petit que 1, et égal, par exemple, à  $1 - \varepsilon$ . Les deux ordonnées pour lesquelles  $\pi$  atteint une valeur limite sont dans ce cas très voisines de l'unité. Écrivons-les sous la forme  $1 + \xi$ . La substitution de  $\tau = 1 - \varepsilon$  et de  $\omega = 1 + \xi$  dans l'équation (36) nous donne, en négligeant les infiniment petits du second ordre,

$$\xi = \pm \sqrt{\frac{4\varepsilon}{3}},$$

tandis que l'équation (32) devient

$$\pi = 1 - 4\varepsilon.$$

$\tau$  et  $\pi$  diffèrent donc de l'unité par un infiniment petit de l'ordre de  $\varepsilon$ , tandis que  $\omega$  n'en diffère que par un infiniment petit de l'ordre de  $\sqrt{\varepsilon}$ . L'isotherme qui se trouve immédiatement en dessous de l'isotherme critique (par exemple la courbe 2, *fig.* 1) est donc presque horizontale au voisinage du point K, ce qui résulte d'ailleurs de ce qu'elle présente auprès de ce point un maximum et un minimum. Le lieu géométrique des maxima et des minima de toutes les isothermes (représenté par la ligne ponctuée de la *fig.* 1) présente donc lui-même un maximum en K, où il est tangent à l'isotherme critique.

3 b. Supposons  $\tau$  très petit, c'est-à-dire que la substance ait une température très voisine du zéro absolu. L'équation (36) donne alors facilement, pour la racine voisine de  $\frac{1}{3}$ , la valeur

$$\omega_1 = \frac{1}{3} + \frac{2}{9} \sqrt{\frac{\tau}{3}}.$$

Quant à l'autre racine intéressante, elle est très grande et égale à

$$\omega_2 = \frac{9}{4\tau}.$$

Le minimum de  $\pi$  correspond donc à une abscisse à peine plus grande que  $OA = \frac{1}{3}$ . La valeur de cette ordonnée minimum est

$$\pi_1 = -27 + 12\sqrt{3\tau}.$$

L'isotherme correspondante (5 a, *fig. 1*) s'abaisse ainsi en restant infiniment près du prolongement du segment BA jusqu'à l'ordonnée  $-27$  en dessous de l'axe des abscisses. Elle remonte ensuite et coupe de nouveau l'axe des abscisses (c'est la courbe 5 b de la *fig. 1*, qu'on a d'ailleurs dû dessiner, pour qu'elle reste dans la figure, beaucoup plus voisine de l'origine des coordonnées et ayant une inclinaison beaucoup plus raide que cela n'a lieu en réalité).

Désignons par  $\omega_3$  l'abscisse du point où elle coupe de nouveau l'axe des abscisses ; on a

$$\frac{8\tau}{3\omega_3 - 1} = \frac{3}{\omega_3^2}, \quad -\frac{3}{\omega_3^2} + \frac{9}{\omega_3} = 8\tau;$$

d'où l'on tire sensiblement  $\omega_3 = \frac{9}{8\tau}$ , puisque l'autre racine de cette équation, voisine de  $\frac{1}{3}$ , correspond au point d'intersection de l'autre branche descendante 5 a avec l'axe des abscisses. Cette expression est infiniment grande quand la valeur de  $\tau$  est infiniment petite. Les ordonnées de la courbe ne reprennent donc des valeurs positives qu'à une distance infinie de l'origine des coordonnées.

Pour  $\omega = \omega_2 = \frac{9}{4\tau}$ , c'est-à-dire à une distance double de l'origine, les ordonnées devenues positives passent par leur valeur maximum, qui est d'ailleurs aussi infiniment petite et égale à  $\pi_2 = \frac{16\tau^2}{27}$ , puis la courbe se rapproche encore plus de l'axe des abscisses.

Entre cette isotherme limite et l'isotherme 3 (*fig. 1*), dont les ordonnées sont manifestement positives, il y a naturellement un grand nombre d'isothermes, telles que la courbe 4 de la *fig. 1*, qui descendent déjà en dessous de l'axe des abscisses.

On se rend surtout très bien compte de la variation de forme de ces lignes de la façon suivante : on mène un troisième axe perpendiculaire au plan  $\Omega O \Pi$ . Dans les plans menés successivement parallèlement à  $\Omega O \Pi$  on construit les différentes isothermes correspondant à des températures régulièrement croissantes ; on modèle ensuite avec du plâtre la surface formée par toutes ces isothermes.



---

## CHAPITRE II.

DISCUSSION PHYSIQUE DE LA THÉORIE DE VAN DER WAALS.

---

### 14. — États stables et instables.

Nous allons maintenant étudier la signification physique du diagramme de la *fig. 1*. Chaque point P du quadrant limité par les deux droites indéfinies AΩ et AB représente un volume et une pression déterminés, c'est-à-dire un état déterminé de la substance, puisque l'équation (32) donne alors la température correspondante. Nous appellerons cet état, pour abrégé, l'état P. Chaque courbe PQ tracée dans ce quadrant (pas plus que le point P, elle n'est d'ailleurs marquée sur la figure) nous définit donc une variation d'état, c'est-à-dire la suite des états successifs correspondant aux différents points de la courbe. Nous dirons que la substance subit la variation d'état PQ si elle passe successivement par tous les états définis par les points de la courbe PQ.

L'isotherme 0 de la *fig. 1* nous représente, en partant de volumes très grands, une compression de la substance obtenue à la température constante  $\tau_0 > 1$ . La pression croît continuellement à mesure que le volume décroît; elle est, pour de très grands volumes, à peu près inversement proportionnelle au volume, puisque dans la formule (22) les grandeurs  $b$  et  $\frac{a}{v^2}$  sont presque nulles. A ce moment, la substance se rapproche donc beaucoup d'un gaz idéal. Mais si  $v$  n'est qu'un peu supérieur à  $\frac{1}{3}$ , c'est-à-dire si le volume est voisin du tiers du volume critique, l'isotherme s'élève très rapidement et devient asymptote à la ligne AB. Donc, une très grande augmentation de pression ne produit plus qu'une très faible diminution de volume; la substance n'est pas sensiblement compressible et se comporte comme un liquide. Mais le passage de l'état gazeux à l'état

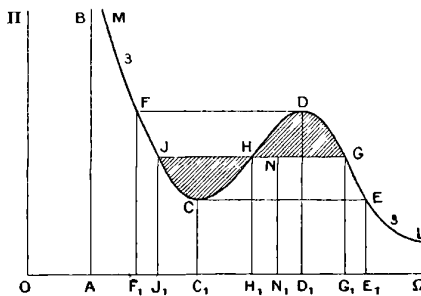
liquide se fait ici d'une façon entièrement progressive; nulle part il n'y a rupture de la continuité de la transition.

Ceci est encore exact pour l'isotherme 1 de la *fig. 1*, correspondant à la température critique; la tangente devient seulement parallèle à l'axe des abscisses pour l'état critique, c'est-à-dire quand la température, la pression et le volume ont leurs valeurs critiques : à une variation isotherme infiniment petite du volume correspond, à cette place, une variation de pression qui est un infiniment petit d'ordre supérieur.

Nous allons maintenant comprimer la substance à une température inférieure à la température critique; c'est-à-dire que nous allons considérer une isotherme pour laquelle  $\tau$  est inférieur à 1, par exemple l'isotherme 3 de la *fig. 1*, correspondant à la température  $\tau_3$ .

Traçons à nouveau cette isotherme dans la *fig. 2*, et désignons par C et D les points dont les ordonnées  $CC_1$  et  $DD_1$  ont respectivement les valeurs minimum et maximum. Les parallèles à l'axe des abscisses menées par ces points rencontrent l'isotherme en deux autres points E et F. Soient  $E_1$  et  $F_1$  leurs projections respectives

Fig. 2.



sur l'axe des abscisses. Tant que la pression est inférieure à  $EE_1$ , nous nous trouvons sur la branche  $EL$  de l'isotherme : à chaque pression correspond, pour la température donnée, un seul état possible de la substance, et la loi de Boyle s'applique, avec une exactitude d'autant plus grande que la pression est plus faible.

Mais dès que la pression atteint la valeur  $EE_1$ , il y a, pour une même température et une même pression, deux états entièrement différents possibles (*phases* de la substance) qui correspondent aux deux points E et C de l'isotherme qui ont même ordonnée. La phase représentée par le point E (la phase E) correspond à un volume

spécifique plus grand, donc à une densité plus faible; la phase C à une densité plus forte. La première phase est l'état de vapeur, la seconde l'état liquide.

Si l'isotherme correspond à une température à peine inférieure à la température critique, les deux points C et E sont très voisins l'un de l'autre et les propriétés de la substance aux deux états correspondants ne diffèrent que très peu. Mais si la température est beaucoup plus basse, les deux phases vapeur et liquide diffèrent totalement.

Quand la pression atteint la valeur  $DD_1$ , l'isotherme fournit de nouveau deux points E et F dont chacun correspond à une phase possible pour la température et la pression choisie.

Si la pression est comprise entre  $EE_1$  et  $DD_1$ , et égale à  $GG_1$ , par exemple, nous obtenons trois points de l'isotherme correspondant à cette pression.

On peut s'assurer facilement que le point intermédiaire H correspond à un état instable. Supposons que la substance se trouve dans un récipient cylindrique fermé par un piston facilement mobile, et qu'elle se trouve dans l'état H, de sorte que le piston supporte la pression  $HH_1$  quand il est en équilibre. Admettons que la substance soit assez conductrice de la chaleur pour que sa température puisse être regardée comme constamment égale à celle des corps qui l'entourent. Si, sans augmenter la pression exercée de dehors en dedans, on faisait pénétrer un peu le piston dans l'intérieur, de façon à diminuer un peu le volume, la pression de la substance irait en décroissant, comme le montre la forme de l'isotherme au voisinage du point H; et la pression vers l'extérieur continuerait à décroître ainsi jusqu'à ce que le volume fût devenu égal à  $OC_1$ .

Il se passerait quelque chose d'analogue pour une dilatation isotherme infiniment petite : le moindre mouvement du piston aurait pour résultat de modifier complètement le volume.

En somme, pour chaque pression comprise entre  $EE_1$  et  $DD_1$ , il n'y a que deux phases stables possibles à la température  $\tau_3$  correspondant à l'isotherme 3.

### 15. — Retard de condensation et retard de vaporisation.

Que va-t-il arriver si, à la température  $\tau_3$ , le volume critique de l'unité de masse de la substance se trouve compris entre  $OC_1$  et  $OD_1$ ? Aucun état stable de la substance ne correspond à un tel volume à cette température  $\tau_3$ , et cependant elle doit pouvoir prendre ce

volume puisqu'il faut nécessairement une certaine transition entre le volume plus petit du liquide et le volume plus grand de la vapeur correspondante. Cette contradiction apparente s'explique en remarquant qu'une partie de la substance peut avoir l'état liquide en même temps que le reste est à l'état de vapeur; les points correspondant à ces deux phases coexistantes doivent se trouver sur la même isotherme, et à la même distance de l'axe des abscisses s'il y a équilibre de pression et de température. Sous l'influence de la pesanteur, la partie liquide, qui est plus lourde, occupera naturellement le fond du vase et la vapeur le reste.

La coexistence des deux phases, liquide et vapeur, peut également se produire si le volume est compris entre  $OF_1$  et  $OC_1$  ou entre  $OD_1$  et  $OE_1$ . Si donc la substance a tout d'abord subi la transformation LE et si le volume décroît encore isothermiquement, nos observations précédentes nous montrent qu'il y a deux cas possibles. Le changement ultérieur peut être représenté par la courbe ED, de telle sorte qu'à chaque instant toute la substance ait le même état. Mais il peut aussi se faire qu'à un certain moment une partie de la substance seulement se trouve dans un état représenté par un point G de la courbe DE, tandis qu'une autre partie soit dans l'état représenté par le point J qui correspond à la même température et à la même pression. Une petite diminution ultérieure de volume aura pour effet d'élever le point considéré sur la courbe GD : une plus grande quantité de la substance passera de la phase G à la phase J.

En réalité, une vapeur ne renfermant ni poussière ni aucun autre corps susceptible de déterminer la condensation est susceptible de subir sans se condenser, à une température constante, une diminution de volume qui aurait provoqué depuis longtemps la condensation dans d'autres conditions, surtout s'il s'y trouvait déjà une petite quantité de la substance à l'état liquide.

Puisqu'on arrive plus souvent à cet état par refroidissement que par compression, on peut l'appeler *l'état d'une vapeur refroidie avec retard de condensation* (*Unterkühlung*). Si enfin, la condensation se produit, une très grande quantité se liquéfie d'une façon non réversible, c'est-à-dire que le mélange correspondant de liquide et de vapeur ne peut pas être transformé de nouveau en vapeur en retard de condensation, puisque cela supposerait qu'on repasse par tous les états antérieurs dans un ordre de succession inverse.

Il se produit naturellement quelque chose de semblable dans le cas de vaporisation. Supposons que la substance ait tout d'abord

subi le changement MF, c'est-à-dire qu'elle commence par être liquide et soumise à une forte compression. Si la transformation isotherme se continue au delà du point F, le volume augmentant, ou bien la substance peut passer par les états correspondant à la courbe FJC, ou bien la coexistence des deux phases peut commencer à une certaine place, de façon qu'à partir de ce moment une partie de la substance prenne l'état de vapeur. Pour une augmentation ultérieure de volume, une partie de la substance est donc dans un état représenté par un point J de la branche de courbe FC et le reste dans celui que représente le point G de la branche de courbe DE ayant même ordonnée. La vaporisation peut être retardée si le liquide et le récipient sont vides d'air. Mais une grande quantité de liquide se volatiliserait subitement s'il se produit une nouvelle augmentation de volume ou une élévation de température (*retard de vaporisation ou d'ébullition, Verdampfungsverzug*). Ce dernier genre de transformation n'est pas non plus réversible.

Si nous considérons une transformation isotherme dont la courbe, comme la courbe 4 de la *fig. 1*, descende en dessous de l'axe des abscisses, la pression peut devenir négative.

Le mercure bien bouilli qui se trouve dans un tube barométrique nous en fournit un exemple. Si l'on soulève graduellement sur le mercure ce tube, préalablement rempli, la pression à l'extrémité supérieure va en diminuant de plus en plus. Le mercure passe par les états MFJC (*fig. 2*), et la colonne de mercure ne se brise pas, même après qu'elle est devenue plus grande que la hauteur barométrique, ce qui montre que le point C, où l'ordonnée de l'isotherme passe par un minimum, se trouve en dessous de l'axe des abscisses comme dans l'isotherme 4 de la *fig. 1*.

Enfin, la colonne se brise brusquement et le mercure se vaporise rapidement : ce dernier fait n'offre d'ailleurs que peu d'intérêt étant donnée la faible tension de vapeur du mercure. Mais si le mercure était surmonté dans le tube barométrique d'eau bien bouillie, la vaporisation rapide serait sensible à l'œil.

On peut aussi obtenir à la température ordinaire une pression négative avec de l'eau bien bouillie : l'isotherme correspondant à cette température ordinaire pour l'eau descend donc aussi en dessous de l'axe des abscisses comme l'isotherme 4 de la *fig. 1*.

Par contre, pour l'éther, les isothermes correspondant aux températures faciles à observer ne descendent jamais en dessous de l'axe des abscisses.



Ainsi, en répétant l'expérience précédente, à ces températures, avec un peu d'éther au-dessus du mercure, on pourra rendre la colonne assez haute pour que la pression régnant dans l'éther soit plus faible que la tension maximum de sa vapeur, sans pouvoir cependant rendre cette pression négative.

Dans la plupart des cas que l'on cite comme exemple de retard d'ébullition, la substance reste habituellement au contact de sa propre vapeur : on n'a pas en réalité un état d'équilibre, mais plutôt il se produit une vaporisation active à la surface : à cet endroit la température est égale à la température d'ébullition du liquide pour la pression produite par la vapeur qui se trouve au-dessus. Ce n'est qu'à l'intérieur que la température est plus haute, et à cet endroit l'état est le même que lorsqu'il y a retard de vaporisation. Si le liquide reste au contact de sa vapeur, cet état ne peut persister que grâce à une vaporisation continue à la surface, la chaleur venant de l'intérieur entretenant celle-ci par conductibilité.

#### 16. — Coexistence stable des deux phases.

On voit que notre schéma ne fixe pas d'une manière précise la nature du changement d'état. Mais il faut s'attendre à obtenir une détermination exacte si nous laissons de côté les transformations non réversibles comme le retard de condensation et le retard de vaporisation.

Pour cela, considérons une quantité déterminée  $q$  de notre substance ayant une masse égale à 1. Supposons qu'elle présente au début l'état correspondant au point L de la *fig.* 2, et qu'on lui fasse subir une compression isotherme. Dès qu'elle est arrivée dans l'état représenté par le point E essayons, de temps en temps, de la mettre en contact avec du liquide ayant même température et même pression.

Au commencement, quand la substance  $q$  est encore voisine de l'état E, ce serait du liquide qui se trouve dans l'état de retard de vaporisation. Il se vaporiserait avec explosion dans la substance  $q$ . Mais ramenons la substance  $q$  à son ancien état, comprimons-la un peu de nouveau d'une façon isotherme et essayons encore de la mettre au contact d'un peu de liquide à la même pression et à la même température. Nous continuerons ainsi jusqu'à ce que nous arrivions à un état de la substance  $q$ , tel qu'en la mettant au contact

d'une certaine quantité de liquide à la même température et à la même pression, il n'y ait plus vaporisation d'aucune partie de ce liquide dans la substance  $q$ , mais aussi qu'aucune partie de la substance  $q$  ne se condense : en d'autres termes, jusqu'à ce qu'il y ait équilibre entre le liquide et la vapeur.

A ce moment, l'état de la partie liquide sera représenté à cette température par le point J de la *fig. 2*, et celui de la vapeur par le point G.

Cet état d'équilibre entre la vapeur et le liquide ne peut pas dépendre des proportions du mélange de ces deux phases, mais seulement de leur état respectif à la surface de contact ; car les molécules qui sont au voisinage immédiat de cette surface sont les seules qui soient en équilibre les unes par rapport aux autres. D'ailleurs, la grandeur absolue de la surface de contact ne peut pas avoir d'influence, car toutes ses parties se trouvent dans le même état <sup>(1)</sup>. De sorte qu'un mélange quelconque de substances de phase J placé au contact d'un autre quelconque de phase G restera en équilibre, pourvu que deux mélanges quelconques de ces mêmes phases le restent eux-mêmes.

L'état G constitue donc la limite entre l'état normal de la vapeur et le retard de condensation, et l'état J celle qui sépare, pour un liquide, l'état normal et celui de retard de vaporisation.

Admettons maintenant que nous comprimions la substance  $q$  en évitant de mettre à son contact aucun des corps qui peuvent en déterminer la condensation : elle pourrait alors passer par les états représentés par les points de la courbe GD. D'ailleurs, dans chacun de ses états, il suffirait de la mettre en contact avec du liquide ayant même température et même pression pour en déterminer la condensation brusque et non réversible. Mais supposons que l'on fasse subir une compression isotherme à un mélange de substances  $q$ , partant de l'état G, en contact avec du liquide à la même température et à la même pression : la substance va se condenser de plus en plus jusqu'à prendre entièrement l'état liquide, et cette transformation est réversible puisque la substance se volatiliserait à nouveau, exacte-

(1) La courbure de cette surface n'a d'ailleurs aussi qu'une influence excessivement faible. Au-dessus d'une surface concave, telle que celle du ménisque produit dans un tube capillaire, la pression de la vapeur n'est, en effet, diminuée que de la pression hydrostatique produite par la colonne liquide allant du ménisque au plan de la surface libre du liquide extérieur. Au-dessus d'une surface convexe présentant la même courbure elle serait augmentée d'autant. (*Voir la fin du n° 23.*)

ment comme avant, si le volume augmentait, la température restant constante.

En s'aidant d'une hypothèse spéciale, Maxwell<sup>(1)</sup> a trouvé, comme nous allons le montrer, la position des points G et J qui représentent, sur chaque isotherme, la limite entre les états normaux et les états de retard de vaporisation et de condensation.

On sait que pour toute transformation réversible, revenant à son point de départ, on a

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

T étant la température absolue et  $dQ$  la chaleur fournie, que nous évaluerons en unités de travail. Maxwell suppose que cette équation reste valable quand le corps passe par les états instables que représente la branche de courbe CHD (*fig. 2*).

Puisque la transformation a lieu à température constante, on peut faire sortir de l'intégrale le facteur constant  $\frac{1}{T}$  et il reste  $\int dQ = 0$ . Mais  $dQ$  est égale à l'accroissement  $dJ$  de l'énergie intérieure du corps, plus le travail fourni extérieurement. Celui-ci est égal à  $p dv$ , puisqu'on a supposé que les forces extérieures se réduisaient à une pression normale à la paroi, et dont l'intensité est  $p$  sur chaque élément de surface.

Or  $\int dJ$  est nul pour une transformation revenant à son point de départ. On a donc  $\int p dv = 0$ , ce qu'on peut aussi écrire  $\int \pi d\omega = 0$ , puisque le choix des unités est tout à fait arbitraire. Considérons maintenant de nouveau l'unité de masse de la substance et faisons-lui subir, à température constante, les transformations correspondant au cycle fermé JGDHCJ (*fig. 2*). Supposons pour cela qu'elle présente au début dans toutes ses parties la phase J, et qu'une portion de plus en plus grande se transforme progressivement en la phase G à la température constante  $\tau_3$ . La pression reste pendant ce temps constante et égale à  $JJ_1$ , mais le volume croît depuis  $OJ_1$  jusqu'à  $OG_1$ . Le travail extérieur fourni,  $\int \pi d\omega$ , est égal au produit de cette pression constante par l'accroissement de volume, c'est-à-dire à la surface du rectangle  $JJ_1G_1G = R$ . Revenons maintenant à l'état primitif par la transformation GDHCJ. Maintenant le volume diminue : on

(1) *Nature*, t. XI; *Scient. Pap.*, t. II, p. 421. Voir aussi CLAUSIUS, *Théorie de la Chaleur*, t. III (*Théorie des Gaz*), p. 201; 1889-1891.

fournit donc du travail extérieur à la substance. Le travail fourni par la substance est donc égal, en changeant de signe, à l'intégrale  $\int \pi d\omega$  pour toute la transformation. Mais  $\omega$  est l'abscisse,  $\pi$  l'ordonnée de la courbe. L'intégrale est donc égale à la surface

$$J_1 J C H D G G_1 J_1 = \Phi$$

comprise au-dessous de la courbe JCHDG, au-dessus de l'axe des abscisses, à droite et à gauche des ordonnées  $JJ_1$  et  $GG_1$ .

La substance est ainsi revenue à son état initial J;  $\int \pi d\omega$  est, pour toute la transformation, égal à la différence JCH — HDG des surfaces hachurées sur la *fig. 2*. Ainsi donc, si l'on admet avec Maxwell que le second théorème fondamental de la théorie des gaz est applicable, même si une partie de la substance est dans un état instable, on arrive au résultat suivant : la ligne GHJ, joignant les phases G et J qui peuvent rester en équilibre au contact l'une de l'autre (la *ligne des deux phases*), est telle qu'elle détermine deux surfaces hachurées (*fig. 2*) égales entre elles. Si cette condition n'est pas remplie, il est impossible d'avoir, en équilibre au contact l'une de l'autre, deux phases G et J, correspondant à des points situés sur la même isotherme et à la même distance de l'axe des abscisses. (*Voir*, n° 60, l'équation qui exprime cette condition.)

#### 17. — Représentation géométrique de l'état où les deux phases coexistent.

Soit GHJ la parallèle à l'axe des abscisses satisfaisant à la condition d'égalité entre les deux surfaces hachurées; d'après ce que nous avons trouvé, nous pouvons alors nous représenter de la façon suivante la transformation isotherme, à une température  $\tau_3$ , de la substance que l'on comprime.

Tant que le volume est supérieur à  $OE_1$ , cette substance a la constitution d'une vapeur. Quand le volume est compris entre  $OE_1$  et  $OG_1$ , la phase liquide ne peut pas encore exister avec la phase vapeur : la condensation ne pourrait se produire que si l'on introduisait au contact de la vapeur un sel ou toute autre substance dont les particules exerceraient sur celles de la substance considérée une attraction supérieure à celle qu'exercent celles-ci les unes sur les autres.

Le liquide que nous avons figuré dissoudrait alors le sel ou recouvrirait ce corps, et, s'il y en a une quantité limitée, la pression de la vapeur augmenterait au fur et à mesure de la transformation (condensation anticipée).

S'il n'y a aucun corps de cette nature, la substance reste à l'état de vapeur jusqu'à ce que son volume devienne égal à  $OG_1$ . Alors, la compression isotherme continuant, si l'on a introduit la moindre quantité de la substance à l'état liquide, il se produit une condensation et la pression de la vapeur n'augmente plus jusqu'à ce que toute la substance soit devenue liquide, puisqu'il est impossible que la vapeur au contact de la phase liquide présente une pression supérieure (condensation normale).

Enfin, s'il n'y a aucun corps susceptible de déterminer cette condensation normale, la substance peut être comprimée davantage sans se condenser : son état sera représenté par la courbe GD (condensation retardée). Mais s'il se produit la moindre condensation quand le volume est inférieur à  $OD_1$ , une quantité finie de la substance se liquéfie brusquement et la pression tombe à la valeur  $GG_1$ , si la température est restée constante. La substance se comporterait d'une façon entièrement analogue si, complètement liquide au début, elle se dilatait progressivement de façon qu'il s'y produise une petite cavité vide ou remplie de gaz ou de vapeur : celle-ci jouerait le même rôle que la petite quantité de liquide introduite tout à l'heure dans la vapeur.

Il faut donc laisser de côté sur chaque isotherme la partie CHD qui correspond à des états qu'il est impossible de réaliser physiquement. Nous ne considérerons, d'ailleurs, dans ce qui va suivre ni le retard de vaporisation ni la condensation retardée ou anticipée, mais seulement la condensation normale, celle qui correspond à une transformation directement réversible de l'état d'agrégation liquide à l'état gazeux. Nous n'aurons donc à conserver que les parties MJ et GL (*fig. 2*) de chaque isotherme. La ligne qui les raccorde correspond à des états où la substance est partagée en deux parties à la même température et à la même pression, l'une liquide (état J) et l'autre en vapeur (état G). Nous pourrions représenter chacun de ces états au moyen des points G et J eux-mêmes, en les affectant d'une masse d'autant plus considérable qu'il y a une plus grande partie de la substance dans la phase correspondante. Mais il vaut beaucoup mieux les figurer au moyen des différents points du segment JG (segment des deux phases). L'ordonnée  $NN_1$  (*fig. 2*) d'un point

quelconque N de ce segment nous représente la pression, qui est la même pour les deux phases coexistantes. Quant à l'abscisse  $ON_1$  il faut toujours la choisir de façon qu'elle représente le volume de la masse totale de la substance (masse supposée égale à l'unité), c'est-à-dire la somme des volumes de la partie liquide et de la partie solide. Le point N sera donc d'autant plus voisin de J qu'il y aura une plus grande proportion de liquide, et inversement.

Désignons par  $x$  la masse de substance liquide, par  $1 - x$  la masse de vapeur pour l'état correspondant au point N. On aura  $x$  de la façon suivante : puisque  $OJ_1$  est le volume spécifique du liquide, et  $OG_1$  celui de la vapeur dans cet état, les volumes de liquide et de gaz pour l'état N seront respectivement  $xOJ_1$  et  $(1 - x)OG_1$ . Leur somme étant égale à l'abscisse  $ON_1$  du point N, il vient

$$x OJ_1 + (1 - x) OG_1 = ON_1,$$

d'où

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{N_1 G_1}{J_1 G_1} = \frac{NG}{JG}, \quad 1 - x = \frac{J_1 N_1}{J_1 G_1} = \frac{JN}{JG}, \\ \frac{x}{1 - x} = \frac{N_1 G_1}{J_1 N_1} = \frac{NG}{JN}. \end{array} \right.$$

Le point N serait donc le centre de gravité du système obtenu en affectant les points J et G des masses  $x$  et  $1 - x$  qui se trouvent dans les états correspondant à ces points.

La règle d'après laquelle la densité est toujours représentée par l'abscisse inverse n'est évidemment plus valable ici. Mais si  $\rho_1$  est la densité du liquide,  $\rho_2$  celle de la vapeur, on a

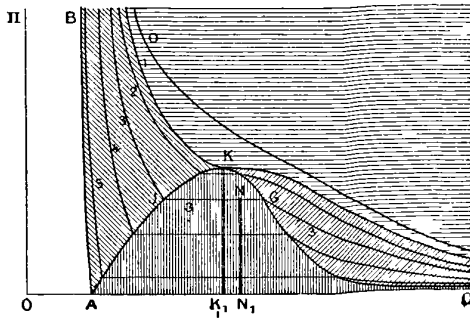
$$ON_1 = \frac{x}{\rho_1} + \frac{1 - x}{\rho_2}.$$

En convenant de représenter de cette façon les états où le liquide et la vapeur coexistent, et en ne considérant ni le retard de condensation ni le retard de vaporisation, on obtient alors les isothermes de la *fig. 3* au lieu de celles que nous avons d'abord tracées *fig. 1*. L'isotherme 3 des deux premières figures est encore désignée ici par le même chiffre.

La portion JG de cette isotherme est une droite et un point N de ce segment correspond à l'état suivant : à la température de cette isotherme, une partie  $x$  de la substance se trouve à l'état liquide, le reste  $1 - x$  à l'état de vapeur ; toutes deux ont la pression  $NN_1$  et la somme de leurs volumes est  $ON_1$  ; quant à  $x$  et  $1 - x$  ils sont donnés par les équations (37).

Pour les isothermes dont la partie correspondant au retard de vaporisation descend au-dessous de l'axe des abscisses, il y a toujours, au-dessus de cet axe, une droite JG pour laquelle les deux surfaces hachurées de la *fig. 2* sont égales : en effet, la surface comprise entre l'axe des abscisses et la branche de courbe qui est en dessous est toujours finie, tandis que celle qui est entre l'axe des

Fig. 3.



abscisses et la branche correspondant aux abscisses très grandes est (logarithmiquement) infinie quand les abscisses augmentent indéfiniment. Il est donc possible de satisfaire à l'égalité des deux surfaces hachurées de la *fig. 2* par une parallèle à l'axe des abscisses située au-dessus de cet axe.

#### 18. — Définition des conceptions gaz, vapeur et liquide.

La portion de la *fig. 3* située au-dessus de l'isotherme correspondant à la température critique et barrée de hachures horizontales sera pour nous celle qui correspond à un gaz (*région gaz*). Ceux de ses points dont les abscisses sont très grandes représentent en fait des états se rapprochant beaucoup d'un gaz idéal. Quant aux points voisins de AB et dont les abscisses sont faibles, on peut les regarder comme correspondant à des états dans lesquels la substance se conduit tout à fait comme un liquide; mais puisque ces états se transforment d'une manière isotherme, progressivement et sans solution de continuité, en états franchement gazeux, nous devons les ranger dans la catégorie gaz. L'air très fortement comprimé à la température ordinaire nous en fournit un exemple.

Nous appellerons *région des deux phases* la portion de figure où se trouvent les lignes des deux phases : elle est couverte de hachures verticales dans la *fig. 3*. La courbe ponctuée de la *fig. 1*, qui représente le lieu de tous les maxima et minima des isothermes, est toujours située à l'intérieur de cette portion du plan. La courbe qui limite celle-ci a donc, au point critique K, une courbure plus faible que la courbe ponctuée, elle ne présente donc jamais de point anguleux.

Au-dessous de la région gaz et à droite de la région des deux phases se trouve la *région vapeur*, pour laquelle la substance se conduit tout à fait comme un gaz ; à gauche de la région des deux phases, la *région liquide* où nous appellerons la substance *un liquide*. Ces deux dernières portions portent sur la *fig. 3* des hachures obliques. Elles sont caractérisées par cette propriété qu'on ne peut pas passer sans condensation, d'une façon isotherme, d'un état de la première à un état de la seconde.

L'isotherme typique qui traverse ces régions est la courbe 3 de la *fig. 3*. Si on la parcourt en venant de la droite, la compression isotherme se fera de la façon suivante : Tant que le volume est grand, lorsqu'on est dans la région vapeur, la loi de Boyle est sensiblement exacte. Si le volume diminue, les écarts présentés avec cette loi deviennent de plus en plus grands. Dès qu'on arrive dans la région des deux phases, la pression reste constante quoique le volume diminue, et il se liquéfie une proportion de plus en plus grande de la substance. Quand toute la substance est liquéfiée, une faible diminution de volume correspond à une grande augmentation de pression.

Les isothermes 2 et 5 nous fournissent l'exemple de deux cas extrêmes. La première est située au voisinage de l'isotherme critique. La phase liquide diffère encore peu de la phase vapeur. La condensation ne dure qu'un temps très court et se présente avec le caractère d'une irrégularité passagère dans la compressibilité.

L'isotherme 5 correspond à une température beaucoup plus basse que la température critique. La vapeur peut alors exercer une pression presque nulle : elle peut n'être plus sensible. Dès que la pression atteint une valeur appréciable, si la substance n'est mélangée à aucune autre, elle ne peut exister qu'à l'état liquide ; son volume ne peut alors diminuer que très peu sous l'influence de la pression. Naturellement la pression n'est jamais rigoureusement nulle, mais s'approche seulement de zéro comme le montre l'asymptote de notre



diagramme. Aux températures les plus basses il ne devrait plus y avoir ainsi aucune trace de vaporisation.

#### 19. — Caractère arbitraire des définitions du paragraphe précédent.

Nous nous sommes basés sur les transformations isothermes pour définir ici ce qu'on entend par gaz, vapeur et liquide. Le choix de ces transformations est naturellement arbitraire, mais on peut le justifier en remarquant que dans la pratique on s'efforce ordinairement d'obtenir, autant que possible, une température égale à celle de l'entourage de la substance, constante par conséquent.

Nous pourrions aussi considérer les changements d'états d'une substance contenue dans un cylindre fermé hermétiquement par un piston très mobile sur lequel s'exercerait une pression constante. La température étant d'abord très élevée, le volume diminuera en même temps qu'elle.

Nous dirons que nous avons ici un changement d'état *isobare*; il est représenté par une droite parallèle à l'axe des abscisses (l'*isobare*).

Si la pression constante à laquelle est soumise la substance est supérieure à la pression critique, celle-ci passera sans discontinuité d'un état très approché de celui d'un gaz à un autre voisin de celui d'un liquide.

Si, au contraire, la pression est inférieure à la pression critique, la température ne décroît avec le volume que jusqu'à ce qu'on atteigne la région des deux phases : là, en effet, l'*isobare* coïncide avec l'*isotherme*, la température reste constante jusqu'à ce que toute la substance soit liquéfiée.

Aussi, si l'on voulait se baser sur les compressions *isobares* pour distinguer les gaz des vapeurs, la séparation entre ces deux états serait formée par une parallèle à l'axe des abscisses menée par le point critique : au-dessus, en effet, la transformation *isobare* d'un état à un autre se fait sans qu'il y ait jamais condensation, tandis qu'au-dessous la compression *isobare* passe par la région des deux phases.

On pourrait encore distinguer les gaz des vapeurs au moyen des transformations *adiabatiques*, c'est-à-dire pour lesquels il n'y a aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur. Il faudrait alors égaliser à zéro la différentielle  $dQ$  de la chaleur fournie. (*Voir n° 21.*)

Nous ne nous engageons pas plus loin dans cette voie. Nous nous contenterons de remarquer que si l'on ne choisit pas arbitrairement un mode de transformation défini quelconque, isotherme, isobare, adiabatique ou tout autre, il est absolument impossible de distinguer les états de la matière en deux groupes, en mettant d'un côté ceux qui peuvent se transformer d'une façon continue les uns dans les autres. On peut, en effet, si l'on ne spécifie pas la nature de la transformation, passer d'un état à un autre quelconque, soit sans traverser la région des deux phases, d'une façon continue par conséquent, soit, au contraire, en traversant cette région dans un sens ou dans l'autre, c'est-à-dire en faisant subir à la substance une condensation ou une vaporisation. Il est facile de le voir de la façon suivante :

Donnons aux points de la région des deux phases la signification suivante : pour chacun d'eux, l'ordonnée est égale à la pression, l'abscisse au volume total du mélange de liquide et de vapeur. Chaque point du quadrant  $BA\Omega$  (*fig. 3*) représente ainsi un état possible de la substance. Donnons-nous deux états arbitraires : si dans ces deux états la substance a la même phase, les deux points P et Q sont tous deux hors de la région des deux phases (ils ne sont pas marqués sur la figure); on peut les joindre par une courbe allant de P à Q en passant au-dessus du point K sans rencontrer la région des deux phases : cette courbe représente une transformation continue de la substance qui part de l'état P et arrive à l'état Q sans avoir jamais pris, même partiellement, une autre phase que celle du début.

Mais nous pouvons aussi joindre P à Q par une courbe qui, rencontrant la ligne AJR, traverse la région des deux phases de gauche à droite et en sort pour atteindre Q. Cette courbe correspond à une transformation où la substance, se modifiant d'abord d'une façon continue à l'état liquide, se vaporise progressivement et achève sa transformation continue sous la forme de vapeurs. Inversement, si la courbe partant du point P traversait la région des deux phases en allant d'un point de la branche de droite  $KG\Omega$  à un point de celle de gauche  $AJK$ , pour revenir enfin à Q en passant au-dessus de K, cette transformation serait celle d'une substance qui, partant de l'état P, se modifierait d'abord d'une façon continue à l'état de vapeur, puis se condenserait, et enfin arriverait à l'état Q.

La substance peut ainsi se transformer d'un état appelé *liquide* en un autre appelé *vapeur* en subissant non pas une vaporisation, mais une condensation. Il suffit pour cela de la traiter de la façon sui-

vante : d'abord, en lui donnant un très petit volume on l'échauffe au-dessus de la température critique, puis, à la température atteinte, on augmente beaucoup son volume; on la refroidit alors au-dessous de la température critique jusqu'à la condenser, le liquide obtenu est réchauffé sous un faible volume au-dessus de la température critique et on l'amène ainsi à l'état final désiré. On peut de même, en passant par une vaporisation, partir d'une vapeur pour arriver à un liquide.

Sans doute, on peut sans ambiguïté désigner la substance comme étant un liquide, une vapeur ou un gaz quand son état est représenté par un point suffisamment éloigné de la partie inférieure de la droite AB, de la courbe  $KG\Omega$  ou de la branche de l'isotherme critique située loin de AB. Mais pour ces régions les différents états peuvent facilement se transformer les uns dans les autres et toute distinction précise reposera toujours sur une définition arbitraire.

## 20. — Transformations isopyknes.

Si nous plaçons dans un tube fermé aux deux bouts une quantité déterminée de substance (l'unité de masse, par exemple), et si nous l'échauffons progressivement, nous lui faisons subir une transformation où le volume reste très sensiblement constant (une transformation *isopykne*). Si le volume est exactement le tiers du volume critique (il ne pourrait être inférieur) la pression sera toujours nulle, excepté pour le zéro absolu. Pour tout autre volume, nous nous trouverons, aux températures suffisamment basses, dans la région des deux phases : une partie de la substance est donc à l'état liquide dans le fond du tube. Au-dessus il y a de la vapeur dont la pression est voisine de zéro pour les températures très faibles et croît ensuite.

Appelons *ménisque* la surface qui sépare le liquide de sa vapeur. Puisque nous supposons que le volume reste constant, les variations seront représentées par une parallèle à l'axe des ordonnées; ce sera d'abord un segment situé dans la région des deux phases : soit, par exemple,  $N, N$  (*fig. 3*). Pour l'état représenté par un point  $N$  la masse de la partie liquide de la substance est, d'après les équations (37),

$$x = \frac{NG}{JG},$$

et, pour la vapeur,

$$1 - x = \frac{JN}{JG}.$$

Soit  $KK_1$  la parallèle à l'axe des ordonnées menée par le point critique.

Trois cas peuvent se présenter :

1° Le segment  $N_1N$ , qui représente notre changement d'état, est situé à droite de  $KK_1$  : cela revient à dire que le volume constant choisi pour la substance est supérieur au volume critique. Dans ce cas, quand la température augmente,  $NG$  devient de plus en plus petit par rapport à  $JG$  : la quantité de liquide diminue dans le tube quand la température s'élève, le ménisque s'abaisse. Quand le segment  $N_1N$  a atteint la limite de la région des deux phases, toute la substance s'est transformée en vapeur.

2° Le segment  $N_1N$  est à gauche de  $K_1K$ . Alors inversement  $JN$  décroît par rapport à  $NG$  quand la température croît ; le ménisque s'élève et toute la substance devient liquide quand on atteint la limite de la région des deux phases.

3° Si la substance a précisément le volume critique  $OK_1$ , pour une augmentation de température à volume constant, le rapport entre  $JN$  et  $NG$  reste toujours fini jusqu'à ce qu'on atteigne le point critique  $K$  : le ménisque reste donc toujours à une certaine distance des extrémités du tube jusqu'au moment où il disparaît pour la température critique, car alors liquide et vapeur se comportent de la même façon.

Nous avons vu qu'au voisinage du point critique la limite de la région des deux phases est sensiblement horizontale. Le ménisque doit donc aussi disparaître si  $NN_1$  est seulement voisin de  $KK_1$ . Théoriquement, il devrait rester dans la partie médiane du tube tant que la température est tant soit peu différente de la température critique, puis se diriger brusquement avec une vitesse énorme vers le haut ou vers le bas du tube. Mais il est impossible d'observer ce déplacement, car le ménisque devient, auparavant, si peu net qu'on a peine à le voir ; de plus, il est impossible de faire augmenter la température d'une façon absolument égale en tous les points du tube. Ajoutons, d'ailleurs, que les moindres impuretés contenues dans la substance causent facilement, vers le point critique, des troubles notables dans les phénomènes.

21. — Mesures calorimétriques pour une substance qui suit la loi de Van der Waals.

Maintenant que nous avons pris comme point de départ une représentation mécanique déterminée, il n'y a aucune difficulté à fixer l'expression de la différentielle  $dQ$  de la chaleur mise en jeu par la substance.

Considérons les molécules qui se trouvent dans l'unité de masse de la substance. Désignons par  $\overline{c^2}$ , comme nous l'avons déjà fait dans la formule (19) et au n° 8 de la première Partie, la moyenne du carré de la vitesse du mouvement du centre de gravité d'une molécule (mouvement de progression);  $\frac{1}{2} \overline{c^2}$  est, par conséquent, la force vive moyenne du mouvement du centre de gravité.

Supposons que la température de l'unité de masse augmente de  $dT$ , la quantité de chaleur, évaluée en unités de travail, augmentera elle-même, par suite de la variation de la force vive, d'une quantité

$$dQ_2 = \frac{1}{2} d(\overline{c^2}) = \frac{3}{2} r dT$$

[d'après l'égalité (21)].

Quoique la loi de Van der Waals nous ait amenés à supposer qu'au moment des chocs les molécules se comportent à peu près comme des boules élastiques, nous ne restreindrons cependant pas la généralité de notre raisonnement en excluant l'hypothèse de mouvements intramoléculaires. Comme nous l'avons fait au n° 8 de la première Partie, désignons par  $dQ_3$  la quantité de chaleur due aux forces intramoléculaires pour les molécules comprises dans l'unité de volume quand la température varie de  $dT$ . On peut, en la comparant à celle qui provient de la variation de force vive du mouvement de progression, écrire

$$(37a) \quad dQ_3 = \beta dQ_2.$$

La force de cohésion de Van der Waals, s'exerçant d'une façon sensiblement égale dans toutes les directions, n'influera pas sur le mouvement intérieur des molécules. Nous pouvons donc appliquer à ce mouvement ce que nous démontrerons plus tard aux nos 42, 43 et 44, dans le cas d'un gaz idéal à molécules complexes.

Le mouvement intérieur ne dépend aucunement de la fréquence

des chocs entre molécules, mais seulement de la température; de sorte que  $\beta$  ne peut être fonction que de  $T$ . Si les molécules sont des corps solides de révolution, on a  $\beta = \frac{2}{3}$ , comme nous le verrons d'ailleurs. Il est égal à 1 si ce sont des solides quelconques. S'il y a des mouvements intérieurs, désignons par  $f$  le nombre exprimant le degré de liberté d'une molécule; la force vive détermine par sa variation une fraction de la variation de quantité de chaleur exprimée par  $\frac{1}{3} - f$ ; et il peut s'y ajouter encore, par suite du travail intramoléculaire, une autre fraction qui soit fonction de la température.

D'ailleurs nous n'entrerons pas pour le moment dans ces détails, nous considérerons simplement, dans l'équation (37a),  $\beta$  comme une certaine fonction de la température.

La chaleur spécifique de l'unité de masse à volume constant est donc

$$\gamma_v = \frac{dQ_2 + dQ_3}{dT} = \frac{3}{2} r(1 + \beta).$$

Si le volume croît en même temps de  $d\nu$ , il faut ajouter, pour vaincre la pression extérieure, le travail  $p d\nu$  et, pour la pression moléculaire intérieure, le travail  $\frac{\alpha d\nu}{\nu^2}$ . La chaleur totale fournie à l'unité de masse est donc

$$(38) \quad dQ = \frac{3r(1+\beta)}{2} dT + \left(p + \frac{\alpha}{\nu^2}\right) d\nu = \frac{3r(1+\beta)}{2} dT + \frac{rT}{\nu - b} d\nu.$$

L'hypothèse cinétique de Van der Waals ne fournit pas seulement l'équation caractéristique de l'état d'une substance, mais nous renseigne sur sa chaleur spécifique. Il est donc clair qu'on ne pourra déterminer la température absolue qu'en employant une substance remplissant les conditions de cette hypothèse et non pas une autre qui satisfasse simplement, d'après l'expérience, à l'équation caractéristique qui en résulte.

L'entropie est égale à

$$S = \int \frac{dQ}{T} = r \left[ 1(\nu - b) + \frac{3}{2} \int (1 + \beta) \frac{dT}{T} \right].$$

Si  $\beta$  est constant, ceci se réduit à

$$r \ln \left[ (\nu - b) T^{\frac{3(1-\beta)}{2}} \right] + \text{const.},$$

l représentant le logarithme naturel. En supposant cette grandeur constante, on obtient l'équation d'une transformation adiabatique.

La chaleur spécifique de l'unité de masse à pression constante est

$$\gamma_p = \frac{3r(1+\beta)}{2} + \frac{r}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{rT\nu^3}} = \frac{3r(1+\beta)}{2} + \frac{r}{1 - \frac{2a(v-b)}{\nu(p\nu^2+a)}}.$$

Le rapport des chaleurs spécifiques est donc

$$\alpha = 1 + \frac{2}{3(1+\beta) \left[ 1 - \frac{2a(v-b)^2}{rT\nu^3} \right]}.$$

Supposons que le gaz se détende brusquement dans un espace vide, comme dans les recherches de Gay-Lussac; le volume et la densité spécifiques, qui étaient tout d'abord  $\nu$  et  $\rho$ , devenant tout à coup  $\nu'$  et  $\rho'$ ; le travail fourni pour vaincre l'attraction moléculaire sera, par unité de masse du gaz,

$$\int \frac{a d\nu}{\nu^2} = \frac{a}{\nu} - \frac{a}{\nu'} = a(\rho - \rho');$$

il sera donc indépendant de la température.

Si le gaz subit une transformation adiabatique réversible, il résulte de l'équation (38),

$$\left( \frac{dT}{d\nu} \right)_s = - \frac{2T}{3(1+\beta)(\nu-b)} = - \frac{T}{\gamma_\nu \left( \frac{dT}{d\nu} \right)_\nu}.$$

Supposons maintenant que la substance ait primitivement l'état d'agrégation liquide et qu'à une température constante  $T$  elle se volatilise en prenant la tension de saturation correspondant à cette température. Il faut alors, dans l'équation (38), poser  $dT = 0$ . La chaleur totale de vaporisation est donc, en désignant par  $\nu$  et  $\rho$  le volume et la pression spécifique de la substance à l'état liquide, et par  $\nu'$  et  $\rho'$  les quantités correspondantes pour la vapeur,

$$\int dQ = \frac{a}{\nu} - \frac{a}{\nu'} + \int p d\nu = a(\rho - \rho') + p(\nu' - \nu).$$

Le dernier terme correspond au travail nécessaire pour vaincre la pression exercée de l'extérieur sur la vapeur.

Si l'on néglige la densité de la vapeur vis-à-vis de celle du liquide, on obtient la valeur

$$\mathfrak{C} = a\rho$$

pour le travail de séparation des particules du liquide.

La constante  $a$  peut se calculer au moyen des écarts que présente avec la loi de Boyle-Charles une vapeur comprimée et échauffée. En somme,  $a\rho^2$  apparaît, dans l'état liquide de la substance, comme ce qu'on a appelé la *pression intérieure ou moléculaire* (c'est-à-dire la différence de la pression qui s'exerce sur la paroi du côté du liquide et de celle qu'elle supporte au dehors); quant à  $a\rho$  c'est, en unités de travail, la chaleur de vaporisation du liquide (plus exactement la chaleur de séparation de ses molécules); cette dernière grandeur peut, d'ailleurs, se comparer à celle que donne l'expérience.

Il faut remarquer que ce dernier résultat ne dépend nullement des hypothèses qui ont conduit à l'équation de Van der Waals, mais seulement de la forme même de cette équation. Ce résultat subsisterait donc si l'on regardait cette équation comme étant établie empiriquement.

## 22. — Grandeur des molécules.

Les écarts présentés par un gaz avec la loi de Boyle-Charles permettent de calculer la constante  $b$ ; il sera alors possible d'améliorer le raisonnement de Loschmidt pour la détermination de la grandeur des molécules, raisonnement que nous avons indiqué au n° 12 de la première Partie.

Nous pouvons, en effet, calculer exactement le volume que remplissent véritablement les molécules contenues dans l'unité de masse, puisqu'il est égal à  $b$ ; tandis que dans la première Partie nous avons simplement supposé que le volume d'un liquide ne peut être plus petit, ni plus de dix fois plus grand, que le volume occupé réellement par ses molécules.

Les formules (77) et (91) de la première Partie donnent, pour le coefficient de frottement d'un gaz, la valeur

$$\eta = \frac{k\rho c}{\pi n\sigma^2\sqrt{2}},$$

$c$  étant la vitesse moyenne du mouvement de progression des molécules gazeuses;  $k$  un coefficient qui est peu différent de  $\frac{1}{3}$  d'après la formule (89) de la première Partie;  $\sigma$  le diamètre d'une molécule;  $\rho$  la masse comprise dans l'unité de volume;  $n$  le nombre des molécules par unité de volume et  $\frac{\rho}{n}$ , par conséquent, la masse d'une molécule.



On peut donc aussi écrire

$$\mathfrak{H} = \frac{kmc}{\pi \sigma^2 \sqrt{2}};$$

de plus nous avons

$$b = \frac{2\pi\sigma^3}{3m},$$

donc

$$\sigma = \frac{3\mathfrak{H}b}{\sqrt{2}kc},$$

les formules (7) et (46) de la première Partie permettront de calculer la vitesse moyenne  $c$  avec une approximation suffisante.

Je renonce, d'ailleurs, à en tirer quelque conclusion numérique que ce soit. Il serait, en effet, impossible de faire choix d'aucun nombre sans une critique préalable des données expérimentales y conduisant, ce qui sort tout à fait du cadre de cet Ouvrage.

### 23. — Application à la capillarité.

Nous avons employé au n° 7, pour obtenir le terme  $\frac{a}{v^2}$  de la formule de Van der Waals, une méthode un peu plus courte que celle de ce dernier. Van der Waals était parti de considérations tout à fait analogues à celles qui ont conduit Laplace et Poisson aux équations fondamentales de la capillarité.

Cette application à la capillarité présente certainement quelque importance; c'est pourquoi je vais rappeler brièvement les conclusions originales de Van der Waals.

Les considérations suivantes s'appliquent aux gaz et aux liquides, mais plus particulièrement à ces derniers; aussi appellerons-nous simplement *liquide* la substance sur laquelle nous allons raisonner.

Nous supposons que l'attraction de deux particules  $m$  et  $m'$  de cette substance est dirigée suivant la ligne qui les joint et qu'elle est fonction de leur distance  $f$ , de façon à être exprimée par  $mm'F(f)$ .

Posons

$$\int_f^\infty F(f) df = \chi(f), \quad \int_f^\infty f \chi(f) df = \psi(f).$$

Le travail nécessaire pour éloigner de la distance  $f$  à une distance très grande les deux particules  $m$  et  $m'$  est donc  $mm' \cdot \chi(f)$ .

La force  $F(f)$  devra, dans tous les cas, n'avoir de valeur appréciable que pour des distances  $f$  de l'ordre moléculaire. Nous suppo-

serons même que, lorsque  $f$  croît, elle diminue plus rapidement que l'inverse du cube de  $f$ , de telle sorte que, si  $f$  n'est pas très petit, non seulement  $F(f)$ , mais aussi  $\chi(f)$  et  $\psi(f)$  sont toujours nuls.

Il résulte alors de ce que nous avons posé que la force s'exerçant entre les deux particules  $m$  et  $m'$  est égale à

$$- mm' \frac{d\chi(f)}{df}.$$

Construisons dans le liquide une sphère  $K$  de rayon  $b$  (1). Soit  $do$  un élément de sa surface. Construisons sur cet élément, comme base, un cylindre droit  $Z$  ayant une hauteur très grande  $B - b$ . Prenons le centre de la sphère comme origine de coordonnées et l'axe du cylindre comme axe des abscisses.

Proposons-nous de trouver l'attraction exercée sur le liquide contenu dans le cylindre  $Z$  par celui que renferme la sphère  $K$ .

Pour cela, construisons dans le cylindre  $Z$  un élément de volume  $dZ$  compris entre les deux sections d'abscisses  $x$  et  $x + dx$ . Son volume est  $do dx$ , et la masse de liquide qu'il renferme  $\rho do dx$ , si  $\rho$  est la densité du liquide, supposée la même en tous les points.

Découpons dans la sphère  $K$  un anneau  $R$  obtenu de la façon suivante : nous considérons une écorce sphérique  $S$  comprise entre les deux sphères concentriques à  $K$ , et ayant pour rayons  $u$  et  $u + du$ , et sur celle-ci l'anneau contenant tous les points qu'on peut joindre au centre de coordonnées par une ligne faisant avec l'axe des abscisses un angle compris entre  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S} + d\mathfrak{S}$ . Cet anneau  $R$  a pour volume  $2\pi u^2 \sin \mathfrak{S} du d\mathfrak{S}$ . La masse qu'il contient s'obtiendra en le multipliant par  $\rho$ .

Soient  $x'$  l'abscisse d'une particule liquide de masse  $m'$  située dans l'anneau  $R$ ,  $x$  celle d'une particule de masse  $m$  située dans le cylindre  $dZ$ . La première exerce sur la seconde l'attraction

$$- mm' \frac{d\chi(f)}{df}$$

dont la composante, suivant l'axe des abscisses négatives, est

$$- mm' \frac{d\chi(f)}{df} \frac{x - x'}{f} = - mm' \frac{d\chi(f)}{dx}.$$

(1) Il ne faut pas confondre  $b$ , dans ce qui suivra, avec la constante  $b$  dont nous venons de parler précédemment.

Toute la masse liquide de l'anneau R exerce donc sur la masse de l'élément de volume  $dZ$  l'attraction

$$- 2\pi\rho^2 do dx u^2 \sin \vartheta du d\vartheta \frac{d\chi(f)}{dx}.$$

L'attraction totale du liquide contenu dans la sphère K sur celui que renferme le cylindre Z peut donc s'écrire

$$dA = - 2\pi\rho^2 do \int_0^b u du \int_b^B dx \frac{d}{dx} \int_0^\pi \chi(f) u \sin \vartheta d\vartheta,$$

en mettant les intégrations dans l'ordre le plus commode pour le calcul.

Dans l'intégration relative à  $\vartheta$  on n'intègre que sur l'écorce S; il faut donc y considérer  $u$  comme constant. En prenant  $f$  au lieu de  $u$  comme variable d'intégration, nous obtenons ainsi

$$ux \sin \vartheta d\vartheta = f df,$$

et les limites d'intégration deviennent, pour  $f$ ,  $x - u$  et  $x + u$ .

On a donc

$$\int_0^\pi \chi(f) u \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{x} [\psi(x - u) - \psi(x + u)],$$

$\psi$  étant la fonction désignée au début de ce paragraphe.

L'intégration par rapport à  $x$  se fera maintenant en posant dans cette expression  $x = B$ , et en en retranchant la valeur qu'elle prend pour  $x = b$ .

Il ne faut pas oublier que la fonction  $\psi$  s'annule toujours quand sa variable n'a pas une très petite valeur. Or B et  $b$  sont très grands vis-à-vis des dimensions des molécules; B est encore bien supérieur à  $b$ , et aussi à toutes les valeurs de  $u$  qu'on peut considérer ici. Donc on peut regarder comme nuls  $\psi(B + u)$ ,  $\psi(B - u)$  et  $\psi(b + u)$ . Seul  $\psi(b - u)$  peut avoir une valeur différente de zéro, et l'on obtient

$$\int_b^B dx \frac{d}{dx} \int_0^\pi \chi(f) u \sin \vartheta d\vartheta = - \frac{1}{b} \psi(b - u),$$

donc

$$dA = \frac{2\pi\rho^2 do}{b} \int_0^b u du \psi(b - u).$$

En introduisant dans l'intégrale définie la variable  $z = b - u$ , elle devient

$$b \int_0^b \psi(z) dz - \int_0^b z \psi(z) dz,$$

D'ailleurs,  $\psi(z)$  s'annulant pour de grandes valeurs de  $z$ , on peut remplacer la limite supérieure d'intégration  $b$  par  $\infty$ . Donc en posant

$$(39) \quad a = 2\pi \int_0^\infty \psi(z) dz, \quad \alpha = \pi \int_0^\infty z \psi(z) dz,$$

il vient

$$\frac{dA}{do} = a\rho^2 - \frac{2\alpha\rho^2}{\beta}.$$

Si le cylindre  $Z$  est uniformément entouré de liquide, toutes les forces s'exerçant sur lui se font équilibre. Donc tout le liquide extérieur à la sphère  $K$  doit exercer sur lui une force égale et contraire à celle qu'exerce la sphère  $K$  elle-même.

Supposons qu'on retire le liquide renfermé dans la sphère  $K$ . Il restera une masse liquide limitée à la surface de la sphère  $K$ .  $dA$  représente donc l'attraction qu'exerce cette masse liquide sur un cylindre  $Z$  situé dans cette masse même, et ayant pour base un élément  $do$  de sa surface : c'est ce que nous avons appelé, au n° 2,  $p_i do$ .

Si l'on suppose le rayon de la sphère très grand, de façon qu'on puisse négliger  $\frac{1}{\beta}$ , nous retrouvons la valeur  $p_i = a\rho^2$  du n° 7, et la formule (39) permet d'exprimer  $a$  d'après la loi d'attraction des molécules.

Le terme  $-\frac{2\alpha\rho^2}{\beta}$  montre qu'il faut ajouter à cette expression une petite correction si la paroi est courbe. C'est ce terme correctif qui explique les phénomènes de capillarité. Si la surface n'est pas sphérique, il prend la forme

$$(40) \quad -\alpha\rho^2 \left( \frac{1}{\mathfrak{R}_1} + \frac{1}{\mathfrak{R}_2} \right),$$

$\mathfrak{R}_1$  et  $\mathfrak{R}_2$  étant les deux rayons de courbure principaux de cette surface.

#### 24. — Travail de séparation des molécules.

Cherchons à exprimer encore la chaleur de vaporisation au moyen de la fonction  $\chi$ .

Construisons autour d'une particule liquide, de masse  $m$ , une écorce sphérique comprise entre les sphères de rayon  $f$  et  $f + df$ . Elle renferme une masse de liquide  $4\pi\rho f^2 df$ . Nous savons que  $mm'\chi(f)$  est le travail qu'il faut fournir pour éloigner à une dis-

tance infinie l'une de l'autre deux particules  $m$  et  $m'$  primitivement à la distance  $f$ . Celui qu'il faut fournir pour éloigner à une très grande distance la particule  $m$ , située d'abord au centre de l'écorce sphérique  $S$ , est donc

$$4 \pi \rho m f^2 \chi(f) df.$$

Pour éloigner la particule  $m$  à une très grande distance de toutes les autres particules du liquide, on devra donc fournir un travail

$$B = 4 \pi \rho m \int_0^{\infty} f^2 \chi(f) df.$$

Soit  $n$  le nombre des particules de liquide par unité de masse; on a donc  $mn = 1$ .

Admettons que dans une vapeur chaque particule soit hors de la sphère d'action de toutes les autres. Pour volatiliser l'unité de masse du liquide, il faudra donc fournir, pour vaincre la force de cohésion, un travail

$$\mathfrak{C} = \frac{nB}{2} = 2 \pi \rho \int_0^{\infty} f^2 \chi(f) df.$$

A cela s'ajoutera naturellement le travail  $\int p dv$  nécessaire pour repousser la pression extérieure.

$\mathfrak{C}$  est seulement la moitié de  $nB$ , car dans l'expression  $nB$  le travail de séparation de deux molécules est compté deux fois. Nous avons trouvé au n° 21 pour ce travail  $\mathfrak{C}$  la valeur  $a\rho$ ;  $a$  est fourni par la première des équations (39). L'intégration partielle du membre de droite de cette équation donne, en effet,

$$\int_0^{\infty} \psi(z) dz = - \int_0^{\infty} z \frac{d\psi(z)}{dz} dz = \int_0^{\infty} z^2 \chi(z) dz.$$

La première valeur de  $\mathfrak{C}$  concorde donc bien avec celle que nous venons de trouver.

On pourrait obtenir directement l'expression de  $\mathfrak{C}$  au moyen de l'intégrale de la première des formules (39). Il faudrait d'abord calculer le travail à fournir pour écarter d'un plan d'épaisseur  $dh$  une particule liquide située d'abord à une distance  $h$  de ce plan et qu'on sortirait du liquide. Ce serait

$$(41) \quad 2 \pi \rho m dh \int_0^{\infty} z dz \chi(\sqrt{h^2 + z^2}) = 2 \pi \rho m dh \int_h^{\infty} f \chi(f) df.$$

En multipliant cette expression par  $n$  et intégrant pour toutes les valeurs de  $h$  de 0 à l' $\infty$ , on aurait le travail de séparation total  $\mathfrak{C}$ .

La même formule peut nous permettre de résoudre la question suivante : Donnons-nous un cylindre de section 1 ; choisissons-y arbitrairement une section principale AB et proposons-nous d'évaluer le travail qu'il faudra fournir pour séparer le liquide qui se trouve dans le cylindre d'un côté de la section de celui qui se trouve au delà.

Cherchons d'abord le travail de séparation entre deux tranches placées l'une en dessous, l'autre en dessus de AB. Soient  $x$  la distance de la première à la base du récipient,  $dx$  son épaisseur ; soient  $dh$  l'épaisseur de la seconde, et  $h$  l'écart des deux tranches. Leur travail de séparation s'obtiendra en faisant, dans la formule (41),  $m = \rho dx$ , ce qui donne

$$2\pi\rho^2 dh dx \int_h^\infty f\chi(f) df.$$

Laissons, pour le moment,  $h$  constant et intégrons, par rapport à  $x$ , pour toutes les valeurs possibles pour la valeur particulière de  $h$ . Soit  $c$  la hauteur de la section AB au-dessus du fond ; pour une valeur donnée de  $h$ ,  $x$  peut varier de  $x = c - h$  à  $x = c$ , ce qui donne, en intégrant,

$$2\pi\rho^2 dh \int_h^\infty f\chi(f) df \int_{c-h}^c dx = 2\pi\rho^2 h dh \int_h^\infty f\chi(f) df.$$

Intégrons maintenant pour toutes les valeurs possibles de  $h$ , c'est-à-dire de 0 à l' $\infty$ , nous obtenons alors pour le travail total de séparation des deux parties du cylindre

$$2\pi\rho^2 \int_0^\infty h dh \int_h^\infty f\chi(f) df = 2\alpha\rho^2.$$

D'ailleurs, dans cette séparation la surface du liquide se trouve doublée. Donc, le travail qu'il faut fournir par unité de surface pour cette augmentation de superficie est exactement la moitié de ce que nous venons de trouver ; c'est donc exactement  $\alpha\rho^2$  (1). Mais cette grandeur est le coefficient de

$$\frac{1}{\mathfrak{H}_1} + \frac{1}{\mathfrak{H}_2}$$

(1)  $\alpha$  est la grandeur donnée par la seconde équation (39).

dans l'équation fondamentale (40) de la capillarité. On sait, d'ailleurs, déjà que ce coefficient correspond au travail à fournir par unité de surface pour l'augmentation de la surface du liquide.

Ces formules deviennent beaucoup plus compliquées si, comme l'a fait Poisson pour améliorer l'ancienne théorie de la capillarité de Laplace, on y introduit des corrections pour tenir compte de la variation de la densité quand on se rapproche de la surface du liquide. Pourtant la forme des équations qui y conduisent reste la même; il n'y a de changée que l'expression de la constante donnée par l'intégrale définie.

Mais la théorie de la capillarité n'est qu'accessoire ici. Je ne m'en occuperai pas plus longtemps, me contentant de renvoyer le lecteur à un travail de Stefan sur ce sujet (1).

---

(1) *Wien. Sitzungsber.*, t. XCIV, 2<sup>e</sup> série, p. 4; 1886. — *Wied. Ann.*, t. XXIX, p. 655; 1886.

---

## CHAPITRE III.

### THÉORÈMES DE MÉCANIQUE GÉNÉRALE NÉCESSAIRES POUR LA THÉORIE DES GAZ.

---

#### 25. — Conception des molécules comme des systèmes mécaniques caractérisés par des coordonnées généralisées.

Jusqu'à présent, dans tous nos calculs, sauf en ce qui concerne les chaleurs spécifiques, nous avons toujours considéré les molécules gazeuses comme des sphères parfaitement élastiques ou comme des centres de force; c'étaient, dans tous les cas, des masses uniques et non des réunions de points considérés individuellement. Il y a beaucoup de raisons de croire qu'une telle façon de voir n'est pas une image exacte de la réalité.

Tous les gaz peuvent être portés à l'incandescence, et ils fournissent alors parfois un spectre extraordinairement compliqué. Ceci serait impossible avec des molécules qui soient des points matériels simples. D'ailleurs, même en supposant, comme nous l'avons fait, des molécules constituées par des sphères élastiques, les vibrations de ces sphères ne pourraient rendre compte que difficilement des phénomènes spectroscopiques; elles ne les expliqueraient, en tout cas, que si l'on tenait compte en même temps des mouvements intérieurs de la substance élastique, ce que nous avons négligé de faire jusqu'à présent.

Les faits étudiés en Chimie entraînent, eux aussi, à supposer que les molécules des composés gazeux sont formées de plusieurs parties hétérogènes. L'hypothèse semble même devoir s'étendre aux gaz qu'on peut le mieux considérer comme des corps simples: leurs molécules doivent être formées au moins de deux parties séparables.

Combinons, par exemple, de l'hydrogène et du chlore pour faire du gaz chlorhydrique: celui-ci prend, à la même température, un



volume exactement semblable à celui du mélange d'hydrogène et de chlore dont il provient. Or, d'après la loi d'Avogadro (première Partie, Ch. I, n° 7, p. 49), à une température et à une pression donnée, tout gaz renferme autant de molécules dans l'unité de volume : il faut donc que deux molécules HCl soient formées par une molécule H et une molécule Cl ; il est donc nécessaire que chacune de ces dernières se soit séparée en deux moitiés. Une moitié de la molécule H s'est unie à une moitié de la molécule Cl pour faire une molécule HCl, et de même des deux autres.

Pour rendre compte de la complexité non douteuse des molécules gazeuses, on a eu l'idée de considérer chacune d'elles comme un agrégat d'un certain nombre de points matériels, dont l'union était d'autre part maintenue par des forces centrales. Mais cette hypothèse ne donnait encore que bien peu de concordance avec l'expérience. Au contraire, pour toute une catégorie de gaz au moins, on obtient, au point de vue thermique, une bonne concordance avec les faits expérimentaux, en supposant que leurs molécules soient de petits corps rigides dont la forme diffère de celle d'une sphère. On peut donc admettre que les molécules de ces gaz sont formées de parties reliées entre elles de façon qu'elles se comportent, au point de vue thermique, comme des corps rigides ; tandis que, pour les autres gaz, on pourra supposer que ces parties présentent des mouvements les uns par rapport aux autres.

Ceci étant, ce qui semble le meilleur c'est de généraliser suffisamment notre conception de la constitution des molécules pour que toutes ces façons de les envisager n'en soient que des cas particuliers. Nous obtiendrons ainsi, en tout cas, une représentation mécanique qui se prêtera le mieux possible à de nouvelles expériences.

Nous considérerons donc une molécule comme un système sur la nature duquel nous ne savons rien, si ce n'est que ses variations sont déterminées par les équations mécaniques générales de Lagrange et Hamilton, et il s'agit avant tout d'étudier, dans un sens aussi général que possible, celles des propriétés mécaniques d'un tel système qui pourront nous être de quelque utilité plus tard.

Supposons qu'on se donne la constitution d'un système mécanique quelconque. La position de toutes ses parties doit être déterminée au moyen de  $\mu$  variables indépendantes  $p_1, p_2, \dots, p_\mu$ , que nous appellerons les *coordonnées généralisées*. Puisque la nature géométrique du système et la masse de toutes ses parties nous sont données, nous connaissons aussi la force vive L du système qui est fonction

des vitesses avec lesquelles changent les coordonnées. Supposons que ce soit une fonction quadratique des dérivées  $p_1, p_2, \dots, p_\mu$  des coordonnées par rapport au temps, et que ses coefficients soient eux-mêmes des fonctions quelconques des coordonnées.

Appelons *quantité de mouvement*  $q$  la dérivée partielle de la fonction  $L$  par rapport à  $p$ , de sorte qu'on ait, pour chaque valeur de  $i$ ,

$$q_i = \frac{\partial L(p, p')}{\partial p_i}.$$

Les fonctions  $q$  sont ainsi des fonctions linéaires des  $p'$ , leur coefficient pouvant encore être fonction de  $p$ . Inversement, on sait qu'on peut exprimer  $p'$  comme fonctions des  $q$ . En substituant les valeurs correspondantes dans  $L(p, p')$ , on obtient  $L$  en fonction des  $p$  et des  $q$ . Cette dernière fonction  $L(p, q)$  est donc aussi déterminée par la nature géométrique du système.

Nous devons aussi connaître exactement les forces qui s'exercent sur les différentes parties du système. Nous supposons connue pour cela une *fonction des forces*  $V$ , qui ne dépende que des  $p$ , dont les dérivées partielles négatives par rapport aux coordonnées représentent les forces; telle, de plus, que pour tout changement du système la variation  $dV$  de cette fonction représente le travail fourni par ce système.

Si donc,  $dL$  est l'accroissement correspondant de la force vive du système, on a, d'après le principe de l'énergie,

$$dV + dL = 0.$$

De cette façon, on se donne aussi bien l'ensemble des forces qui s'exercent sur le système que sa nature géométrique.

Les équations du mouvement du système sont donc déterminées. Pour déterminer la valeur véritable de toutes les coordonnées et les quantités de mouvement à un instant quelconque  $t$ , il faut encore se donner l'état initial du système. Donnons-nous par exemple au temps zéro les coordonnées et leurs dérivées par rapport au temps. Cela revient à se donner aussi la valeur des coordonnées et des quantités de mouvement au temps zéro, puisque ces quantités de mouvement sont des fonctions données des  $p'$ . Désignons par  $P_1, P_2, \dots, P_\mu, Q_1, Q_2, \dots, Q_\mu$  les valeurs initiales des coordonnées et des quantités de mouvement. Les valeurs  $p_1, p_2, \dots, p_\mu, q_1, q_2, \dots, q_\mu$  de ces grandeurs au temps  $t$  devront être considérées comme des fonctions données de leurs valeurs initiales et du temps écoulé  $t$ .

Puisque  $L$  et  $V$  ont été donnés comme des fonctions des  $p$  et des  $q$ , on peut aussi exprimer à chaque instant leurs valeurs en fonction des  $P$ , des  $Q$  et de  $t$ . Si nous faisons cette opération dans l'intégrale

$$W = \int_0^t (L - V) dt,$$

celle-ci apparaît aussi comme une fonction des valeurs initiales  $P, \dots, Q, \dots$  et du temps écoulé  $t$ , puisque  $P$  et  $Q$  déterminent entièrement le mouvement et qu'on peut calculer l'intégrale en se donnant le temps auquel elle doit être étendue.

Nous avons vu d'ailleurs que les  $2\mu$  grandeurs  $p$  et  $q$  sont données comme des fonctions des grandeurs  $P$  et  $Q$  et de  $t$ ; en d'autres termes, qu'il existe  $2\mu$  relations entre les  $4\mu + 1$  grandeurs  $p, q, P, Q$  et  $t$ ; c'est de ces  $2\mu$  relations que nous avons pu jusqu'ici tirer les  $2\mu$  grandeurs  $p, q$  comme fonctions des  $2\mu + 1$  autres. Mais elles pourraient aussi bien nous permettre d'exprimer les  $2\mu$  grandeurs  $q, Q$  en fonction des  $2\mu + 1$  grandeurs restantes  $p, P, t$ .

Désignons, pour un instant, une fonction de ces  $2\mu + 1$  grandeurs par un trait placé au-dessus de la fonction. Ainsi,  $\overline{q}_i$  signifie qu'on doit regarder  $q_i$  comme exprimé en fonction des grandeurs  $p, P$  et du temps  $t$ .

Puisque  $W$  peut s'exprimer en fonction des  $P$ , des  $Q$  et de  $t$ , on pourra aussi, en y remplaçant les grandeurs  $Q$ , l'obtenir en fonction des  $p$ , des  $P$  et de  $t$ : ce sera  $\overline{W}$ . On sait d'ailleurs (1) que

$$\frac{\partial \overline{W}}{\partial p_i} = \overline{q}_i, \quad \frac{\partial \overline{W}}{\partial P_i} = -\overline{Q}_i.$$

Il en résulte

$$(42) \quad \frac{\partial \overline{q}_i}{\partial P_j} = -\frac{\partial \overline{Q}_i}{\partial p_j};$$

la barre placée au-dessus des lettres signifie simplement qu'en dérivant, relativement à un des  $p$ , tous les autres  $p$ , tous les  $P$  et aussi le temps  $t$  doivent être regardés comme des constantes; il en sera de même en dérivant par rapport à un  $P$ . Quant à  $i$  et  $j$ , ils peuvent prendre, indépendamment l'un de l'autre, toutes les valeurs possibles de 1 à  $\mu$ .

---

(1) JACOBI, *Vorlesung. üb. Dynamik*, 19<sup>e</sup> Leçon, éq. 4, p. 146. — APPELL, *Mécanique rationnelle*, t. II, Ch. XXV.

## 26. — Théorème de Liouville.

Lorsqu'on discute une courbe dont l'équation renferme un paramètre arbitraire, on a l'habitude de représenter à la fois (par exemple en les traçant au tableau) toutes les courbes différentes correspondant à toutes les valeurs successives que peut prendre le paramètre si on le fait varier progressivement de sa valeur la plus faible à sa valeur la plus grande.

Ici nous avons un système mécanique déterminé par des équations de mouvement données, et dont le mouvement dépend de la valeur des  $2\mu$  paramètres  $P, Q$ . De la même façon qu'on peut tracer une courbe un nombre infini de fois en faisant varier la grandeur de son paramètre, de même ici nous traiterons notre système mécanique de façon à obtenir un nombre infini de systèmes mécaniques de même nature et soumis aux mêmes équations de mouvement, mais en parlant de valeurs initiales différentes.

Dans ce nombre infini de systèmes il y en a pour lesquels les valeurs initiales des coordonnées et des quantités de mouvement sont comprises entre des limites déterminées et infiniment voisines, telles que

$$(43) \quad \begin{cases} P_1 \text{ et } P_1 + dP_1, & P_2 \text{ et } P_2 + dP_2, & \dots, & P_\mu \text{ et } P_\mu + dP_\mu, \\ Q_1 \text{ et } Q_1 + dQ_1, & Q_2 \text{ et } Q_2 + dQ_2, & \dots, & Q_\mu \text{ et } Q_\mu + dQ_\mu. \end{cases}$$

Pour tous ces systèmes, après qu'ils se sont déplacés suivant leurs équations de mouvement pendant un temps  $t$  égal pour tous, les coordonnées et les quantités de mouvement sont comprises entre les limites

$$(44) \quad \begin{cases} p_1 \text{ et } p_1 + dp_1, & p_2 \text{ et } p_2 + dp_2, & \dots, & p_\mu \text{ et } p_\mu + dp_\mu, \\ q_1 \text{ et } q_1 + dq_1, & q_2 \text{ et } q_2 + dq_2, & \dots, & q_\mu \text{ et } q_\mu + dq_\mu. \end{cases}$$

Cherchons à exprimer le produit

$$(45) \quad dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu$$

au moyen du produit

$$(46) \quad dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dQ_1 dQ_2 \dots dQ_\mu.$$

Nous savons qu'on peut regarder les  $q$  comme fonctions des  $p, P$  et de  $t$ . Nous pouvons donc aussi introduire dans l'expression différentielle (45) les variables  $p$  et  $P$  au lieu de  $p$  et  $q$ . Laissons d'ail-

leurs (une fois pour toutes) le temps  $t$  constant. On a alors, d'après le théorème connu de Jacobi sur les déterminants fonctionnels,

$$(47) \quad dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu = D dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dP_1 dP_2 \dots dP_\mu,$$

où

$$(48) \quad D = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial q_1}{\partial P_1} & \frac{\partial q_2}{\partial P_1} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial q_1}{\partial P_2} & \frac{\partial q_2}{\partial P_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial q_1}{\partial P_1} & \frac{\partial q_2}{\partial P_1} & \dots \\ \frac{\partial q_1}{\partial P_2} & \frac{\partial q_2}{\partial P_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

De même, nous pouvons dans l'expression (46) introduire les variables  $p$  et  $P$ , en y regardant les  $Q$  comme fonctions des  $P$ ,  $p$  et de  $t$ , ce qui donne

$$(49) \quad dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dQ_1 dQ_2 \dots dQ_\mu = \Delta dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dp_1 dp_2 \dots dp_\mu,$$

où

$$(50) \quad \Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial Q_1}{\partial p_1} & \frac{\partial Q_2}{\partial p_1} & \dots \\ \frac{\partial Q_1}{\partial p_2} & \frac{\partial Q_2}{\partial p_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Dans le déterminant fonctionnel  $D$ , il faut regarder dans les dérivées partielles les  $q$  comme des fonctions des  $p$ ,  $P$  et de  $t$  (comme lorsque nous les marquions tout à l'heure par un trait au-dessus; nous pouvons donc encore les marquer ainsi). Il en est de même pour les dérivées partielles du déterminant  $\Delta$ , où les  $Q$  doivent être considérés comme des fonctions des mêmes variables  $p$ ,  $P$  et  $t$ . Nous pouvons donc appliquer les équations (42), et, puisqu'un déterminant ne change pas de valeurs quand on change les lignes en colonnes, on a

$$(51) \quad \Delta = \begin{vmatrix} -\frac{\partial q_1}{\partial P_1} & -\frac{\partial q_2}{\partial P_1} & \dots \\ -\frac{\partial q_1}{\partial P_2} & -\frac{\partial q_2}{\partial P_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = (-1)^\mu D.$$

En n'observant que les grandeurs absolues et non les signes, il résulte déjà des équations (47), (49) et (51) la relation cherchée

$$(52) \quad dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu = dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dQ_1 dQ_2 \dots dQ_\mu.$$

Nous obtiendrons le signe exact en considérant les changements de signe résultant des modifications dans l'ordre des différentielles quand on passe de la formule (47) à la formule (49).

Si, dans une expression différentielle, on introduit, au lieu de  $2\mu$  variables arbitraires  $x_1 x_2 \dots x_{2\mu}$ ,  $2\mu$  variables nouvelles  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2\mu}$  liées aux précédentes par les relations

$$\xi_1 = x_{\mu+1}, \quad \xi_2 = x_{\mu+2}, \quad \dots, \quad \xi_\mu = x_{2\mu}, \quad \xi_{\mu+1} = x_1, \quad \dots, \quad \xi_{2\mu} = x_\mu,$$

il résulte du théorème du déterminant fonctionnel que

$$dx_1 dx_2 \dots dx_{2\mu} = \theta d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{2\mu},$$

où

$$\theta = \begin{vmatrix} \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_1} & \dots \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial x_2} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 000 & \dots & 100 & \dots \\ 000 & \dots & 010 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 100 & \dots & 000 & \dots \\ 010 & \dots & 000 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Et, comme le déterminant change de signe quand on permute deux lignes,

$$\theta = (-1)^\mu \begin{vmatrix} 100 & \dots \\ 010 & \dots \\ \dots & \dots \end{vmatrix} = (-1)^\mu.$$

Si donc on pose

$$x_1 = p_1, \quad x_2 = p_2, \quad \dots, \quad x_{\mu+1} = P_1, \quad x_{\mu+2} = P_2, \quad \dots,$$

on a

$$\xi_1 = P_1, \quad \xi_2 = P_2, \quad \dots, \quad \xi_{\mu+1} = p_1, \quad \xi_{\mu+2} = p_2, \quad \dots,$$

donc

$$dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dP_1 dP_2 \dots dP_\mu = (-1)^\mu dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dp_1 dp_2 \dots dp_\mu;$$

d'ailleurs, d'après l'équation (47),

$$dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu = (-1)^\mu D dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dp_1 dp_2 \dots dp_\mu,$$

et, d'après (51),

$$dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu = \Delta dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dp_1 dp_2 \dots dp_\mu,$$

ce qui, avec l'équation (49), donnera le signe exact de la relation (52).

27. — Sur l'introduction de nouvelles variables dans un produit de différentielles.

L'équation (52) est l'équation fondamentale que nous allons utiliser dans ce qui va suivre. Pourtant, avant d'appliquer cette équation, je tiens à signaler une difficulté qui, à vrai dire, concerne la théorie des intégrales définies, difficulté qui n'a pas toujours été bien éclaircie.

Considérons le cas le plus général de  $n$  fonctions arbitraires  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ , continues et bien déterminées entre certaines limites, et dépendant de  $n$  variables indépendantes données  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

Supposons aussi, qu'inversement, les variables  $x$  soient des fonctions continues et bien définies des  $\xi$ . Posons

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial \xi_n}{\partial x_1} \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial x_2} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial \xi_n}{\partial x_2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial x_n} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_n} & \dots & \frac{\partial \xi_n}{\partial x_n} \end{vmatrix}.$$

On a, entre les différentielles, la relation

$$(53) \quad dx_1 dx_2 \dots dx_n = \frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n.$$

La signification de cette équation ne laisse rien à désirer comme clarté si  $\xi_1$  est seulement fonction de  $x_1$ ,  $\xi_2$  de  $x_2$ , etc. Si donc, de tous les  $x$ ,  $x_1$  subit seul un accroissement, que j'appelle par exemple  $dx_1$ ,  $\xi_1$  variera seul de tous les  $\xi$ ; soit  $d\xi_1$  son accroissement. De même, à un accroissement  $dx_2$  de  $x_2$  correspondra un accroissement  $d\xi_2$  de  $\xi_2$ , etc. Et l'égalité (53) existe bien entre tous ces accroissements. Mais la chose se complique beaucoup si, comme il faut le supposer en général, chaque grandeur  $\xi$  est une fonction de tous les  $x$ .

Dans ce cas, en effet, si l'on suppose que  $x_1$  passe par toutes les valeurs possibles entre  $x_1$  et  $x_1 + dx_1$ , tandis que  $x_2$  garde une valeur fixe entre  $x_2$  et  $x_2 + dx_2$ ,  $x_3$  une entre  $x_3$  et  $x_3 + dx_3$ , et ainsi de suite, tous les autres  $x$  gardant une valeur constante, ce n'est pas seulement  $\xi_1$ , en général, mais tous les  $\xi$  qui varieront en même temps. De même si, laissant tous les autres  $x$  constants, on fait varier seulement  $x_2$  de  $x_2$  à  $x_2 + dx_2$ , tous les  $\xi$  varieront en général et chaque  $\xi$  subira dans ce second cas une variation toute différente de

la première. Nous aurons donc ainsi  $n$  accroissements différents de la grandeur  $\xi_1$ ; et aucun d'eux ne sera égal à la grandeur  $d\xi_1$ , de la formule (53). Ainsi, l'équation (53) ne pourrait plus se soutenir si l'on appelait  $d\xi_h$  le plus grand accroissement possible pour  $\xi_h$ , obtenu en associant à chaque valeur de  $x_1$ , comprise entre  $x_1$  et  $x_1 + dx_1$ , chaque valeur possible de  $x_2$  entre  $x_2$  et  $x_2 + dx_2$ , puis, à chacun des couples de valeurs ainsi obtenus, chaque valeur possible de  $x_3$  entre  $x_3$  et  $x_3 + dx_3$ , etc.

Si nous voulons donner un sens précis à l'équation (53) dans le cas général, il nous faut remonter plus loin. Cette équation n'a, en somme, une signification déterminée que s'il s'agit de la transformation de certaines intégrales définies étendues à un système de valeurs des  $x$ , en d'autres où les variables  $\xi$  ont été substituées aux premières. Nous allons nous servir ici de la désignation suivante. Supposons données les valeurs de chacune des variables  $x$  : il en résulte que toutes les valeurs correspondantes des  $\xi$  le sont également. Appelons celles-ci *valeurs des  $\xi$  correspondant aux  $x$  donnés*. Nous désignerons par *champ G des valeurs des  $x$*  un ensemble de systèmes de valeurs de ces variables déterminé de la façon suivante : On mettra d'abord dans ce champ G toutes les valeurs réelles de  $x_1$ , comprises entre deux limites arbitraires données  $x_1^0$  et  $x_1^1$ . Il faudra ensuite associer à chacune des valeurs de  $x_1$ , comprises dans ces limites toutes les valeurs réelles de la seconde variable  $x_2$  comprises aussi entre deux limites arbitrairement données  $x_2^0$  et  $x_2^1$ , mais où  $x_2^0$  et  $x_2^1$  peuvent être des fonctions continues de la valeur de  $x_1$ , à laquelle les valeurs correspondantes de  $x_2$  sont associées. De même, à chaque couple de valeurs de  $x_1$  et  $x_2$  satisfaisant à ces conditions on associera toutes les valeurs de  $x_3$  comprises entre  $x_3^0$  et  $x_3^1$ , ces deux limites  $x_3^0$  et  $x_3^1$  pouvant être fonctions de  $x_1$  et  $x_2, \dots$  (1). On sait donc ce que signifie l'intégrale définie

$$\int \int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

étendue à tout le champ G. Si nous supposons infiniment petite la différence  $x_1^1 - x_1^0$ , et de même la différence  $x_2^1 - x_2^0$  pour chaque valeur de  $x_1$ , la différence  $x_3^1 - x_3^0$  pour chaque couple de valeurs de  $x_1$  et de  $x_2, \dots$ , nous dirons que le champ de valeurs est infiniment peu étendu dans ses  $n$  dimensions, ou, plus simplement, qu'il est infiniment petit dans tous les sens, infiniment petit d'ordre  $n$ .

---

(1) S'il y avait des exceptions à la continuité, ce devrait être à des places isolées.  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1



Si  $n = 2$ ,  $x_1$  et  $x_2$  peuvent être regardés comme les coordonnées d'un point dans le plan; à chaque champ de valeurs correspond donc une portion de surface déterminée dans le plan. Si  $n = 3$ , chaque champ peut être représenté par un volume limité dans l'espace.

A chaque système de valeurs des  $x$  compris dans le champ  $G$  correspond maintenant un système de valeurs pour les  $\xi$ . Par *champ  $g$*  des  $\xi$  correspondant au champ  $G$  des  $x$ , nous entendons l'ensemble de tous les systèmes de valeurs des  $\xi$  qui correspondent à tous les systèmes de valeurs des  $x$  compris dans le champ  $G$ .

Ceci posé, le théorème du déterminant fonctionnel de Jacobi peut s'établir sans aucune ambiguïté.

Soit

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

une fonction arbitraire, bien déterminée et continue des variables indépendantes  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Si nous y exprimons  $x_1, x_2, \dots, x_n$  en fonctions de  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ , elle deviendra

$$F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n),$$

de telle sorte qu'on ait identiquement

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n).$$

Mais il n'en résulte aucunement que l'on ait

$$\begin{aligned} & \iint \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \\ &= \iint \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n \end{aligned}$$

en étendant la première intégrale à un champ quelconque de valeurs des  $x$  et la seconde au champ correspondant des  $\xi$ .

Désignons encore par  $D$  le déterminant fonctionnel

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_1} & \dots \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial x_2} & \frac{\partial \xi_2}{\partial x_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix},$$

l'intégrale définie d'ordre  $n$ , étendue au champ  $G$ ,

$$\iint \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

est toujours égale à l'intégrale définie

$$\int \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n \quad (1),$$

étendue au champ correspondant  $g$ .

Si le champ  $G$  est infiniment petit du  $n^{\text{ième}}$  ordre, il en est de même du champ  $g$ , puisque nous ne considérons que des valeurs  $\xi$  qui soient des fonctions continues des  $x$ , et l'on peut regarder la valeur des fonctions  $f$  et  $F$  et celle du déterminant  $D$  comme constantes dans tout ce champ. Comme, de plus, la valeur des deux fonctions est la même, on peut diviser par cette valeur commune, et il vient

$$(54) \quad \frac{1}{D} \int \dots d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = \int \dots dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (2).$$

Kirchhoff a écrit en réalité cette équation sous cette forme <sup>(3)</sup>.

On l'écrit cependant plus souvent, comme nous l'avons fait dans le numéro précédent, sous la forme

$$\frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = dx_1 dx_2 \dots dx_n.$$

Il faut entendre ici exactement par  $dx_1 dx_2 \dots dx_n$  l'intégrale multiple d'ordre  $n$  de cette grandeur étendue à un champ infiniment

(1) Naturellement on a, d'une façon analogue,

$$\int \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = \int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) D \cdot dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

$$\int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n = \int \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \Delta \cdot d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n,$$

$$\int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) \frac{1}{\Delta} dx_1 dx_2 \dots dx_n = \int \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n,$$

où

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial \xi_1} & \frac{\partial x_2}{\partial \xi_1} & \dots \\ \frac{\partial x_1}{\partial \xi_2} & \frac{\partial x_2}{\partial \xi_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Toutes les intégrales relatives aux  $x$  doivent être étendues à un champ arbitraire  $G$ , et celles relatives aux  $\xi$  au champ correspondant  $g$ .

(2) De même

$$\Delta \int \dots d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = \int \dots dx_1 dx_2 \dots dx_n.$$

(3) *Vorles. über Theorie der Wärme*. Teubner, 1894, p. 143.

petit d'ordre  $n$ , et par  $d\xi_1, d\xi_2 \dots d\xi_n$  l'intégrale d'ordre  $n$  de cette dernière grandeur étendue au champ correspondant  $g$ .

Puisque le théorème est appliqué uniquement à calculer une intégrale définie étendue à un champ fini et que l'on peut toujours la partager en une infinité d'autres étendues à des champs infiniment petits, on obtient un résultat toujours exact en écrivant les équations sous la forme suivante :

$$\frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = dx_1 dx_2 \dots dx_n, \quad F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = f(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

d'où

$$F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

d'où l'on conclut

$$\int \int \dots F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = \int \int \dots f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n.$$

La première de ces équations a la signification suivante : Chaque intégrale d'ordre  $n$  étendue à tous les  $x$  peut être divisée en un nombre infini d'autres étendues à des champs infiniment petits d'ordre  $n$ . Si l'on veut introduire les  $\xi$  comme variables d'intégration, il faut remplacer dans chacune de ces dernières, et par conséquent dans tout le champ d'intégration, le produit  $dx_1 dx_2 \dots dx_n$  par

$$\frac{1}{D} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n.$$

## 28. — Application des formules du n° 26.

Si l'on voulait introduire dans les raisonnements du n° 26 cette façon plus correcte de s'exprimer, au lieu de dire : « pour certains systèmes les valeurs initiales des coordonnées et des quantités de mouvement sont comprises entre

$$P_1 \text{ et } P_1 + dP_1 \dots Q_\mu \text{ et } Q_\mu + dQ_\mu »,$$

on devrait dire : « ces valeurs initiales sont comprises dans un champ infiniment petit d'ordre  $2\mu$ ,

$$G = \int dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dQ_1 dQ_2 \dots dQ_\mu ».$$

Au lieu de dire : « ces valeurs sont ensuite comprises au temps  $t$  entre

$$p_1 \text{ et } p_1 + dp_1 \dots q_\mu \text{ et } q_\mu + dq_\mu »,$$

il faudrait se servir de l'expression : « elles sont comprises dans le champ correspondant

$$g = \int dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu . » .$$

Pour abrégier, on n'a mis ici qu'un signe d'intégration pour tout le champ en question. Le champ  $g$ , correspondant au champ  $G$ , comprend toutes les combinaisons de valeurs que peuvent prendre les variables au bout du temps  $t$  regardé comme constant, lorsqu'elles ont au début, pour le temps zéro, un ensemble quelconque de valeurs comprises dans le champ  $G$ .

Toutes les conclusions du précédent numéro subsistent donc, en remplaçant seulement le produit unique des différentielles par l'intégrale de ce produit étendue à un champ infiniment petit dans tous les sens. L'équation (52) devient alors, d'une façon plus précise,

$$(55) \quad \int dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 dq_2 \dots dq_\mu = \int dP_1 dP_2 \dots dP_\mu dQ_1 dQ_2 \dots dQ_\mu .$$

Et l'on voit qu'il n'y a rien de changé au résultat final, si ce n'est que chaque expression différentielle est précédée d'un signe d'intégration qui s'applique à un champ infiniment petit correspondant.

Si l'on désirait fixer les idées au moyen d'un exemple, on pourrait prendre pour les  $x$  les coordonnées polaires dans l'espace  $r$ ,  $\mathfrak{S}$ ,  $\varphi$ , et pour  $\xi$  les coordonnées rectangulaires  $x$ ,  $y$ ,  $z$  d'un point. Le champ pour lequel  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont compris respectivement entre les limites

$$x \text{ et } x + dx, \quad y \text{ et } y + dy, \quad z \text{ et } z + dz$$

est fixé par un parallélépipède. Nous voulons attribuer aux variables  $\mathfrak{S}$  et  $\varphi$  des couples de valeurs tels qu'à chacun d'eux corresponde un point situé à l'intérieur de ce parallélépipède. Les limites  $r$  et  $r + dr$  entre lesquelles doit se trouver  $r$  pour tous les points situés à l'intérieur de ce parallélépipède ne sont pas les mêmes pour tous ces différents couples de valeurs. Quelle est, de toutes ces valeurs de  $dr$ , celle qu'il faut avoir en vue dans l'équation suivante?

$$dx dy dz = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial r} \\ \frac{\partial x}{\partial \mathfrak{S}} & \frac{\partial y}{\partial \mathfrak{S}} & \frac{\partial z}{\partial \mathfrak{S}} \\ \frac{\partial x}{\partial \varphi} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} dr d\mathfrak{S} d\varphi = r^2 \sin \mathfrak{S} dr d\mathfrak{S} d\varphi .$$

Cette égalité n'est d'ailleurs pas non plus exacte si l'on y donne à  $dr$  la valeur de la plus grande différence entre toutes les valeurs possibles de  $r$  correspondant aux points situés dans le parallélépipède, en y donnant à  $d\mathfrak{S}$  et  $d\varphi$  un sens analogue. Cette équation a une signification beaucoup plus précise : l'intégrale définie

$$\iiint dx dy dz,$$

étendue à un champ infiniment petit du troisième ordre, a la même valeur que l'intégrale

$$\iiint r^2 \sin \mathfrak{S} dr d\mathfrak{S} d\varphi,$$

étendue au champ correspondant; toutes deux sont, en effet, égales au volume de l'espace occupé par tous les points du champ; tandis qu'il serait évidemment tout à fait faux d'écrire

$$\iiint dx dy dz = \iiint dr d\mathfrak{S} d\varphi,$$

en étendant encore ici les deux intégrales à des champs correspondants.

Parmi les exemples spéciaux qu'on a donnés pour préciser la signification des équations mécaniques (52) et (55) (1), citons-en un brièvement, le plus simple possible. Un point matériel de masse 1 se déplace dans la direction de l'axe des abscisses, sous l'influence d'une force constante dirigée dans le même sens et qui lui communique une accélération  $\gamma$ . Les variables que nous appelions tout à l'heure les  $x$  seront ici l'abscisse initiale  $X$  et la vitesse initiale  $U$  du point matériel; quant aux  $\xi$ , ce seront l'abscisse  $x$  et la vitesse  $u$  après l'écoulement d'un temps donné invariable  $t$ . On a donc

$$(56) \quad x = X + Ut + \frac{\gamma t^2}{2}, \quad u = U + \gamma t.$$

Puisque nous n'avons que deux variables, nous pouvons représenter leurs valeurs initiales, et aussi leurs valeurs au temps  $t$ , par un point dans le plan, en prenant, pour abscisse, l'abscisse du point matériel; pour ordonnée, sa vitesse. Tous les points d'un rectangle de

---

(1) BOLTZMANN, *Wien. Sitzungsber.*, t. LXXIX, 14 déc. 1876, p. 508. — BRYAN, *Phil. mag.*, 5<sup>e</sup> sér., t. XXXIX, 1895, p. 531.

côtés  $dX$  et  $dU$  représentent un champ infiniment petit du deuxième ordre, c'est-à-dire qu'ils correspondent à tous les points matériels possibles pour lesquels, au début du temps, la coordonnée et la vitesse sont comprises entre

$$X \text{ et } X + dX, \quad U \text{ et } U + dU.$$

Le champ  $g$  des  $\xi$  correspondant à ce champ  $G$  comprend les coordonnées  $x$  et les vitesses  $u$  qu'ont tous ces points matériels au bout du temps considéré  $t$ . D'après les équations (56),  $u$  ne dépasse  $U$  que de la quantité constante  $\gamma t$ . Par contre, la différence  $x - X$  est d'autant plus grande que  $U$  est plus grand. On voit donc facilement que le champ  $g$  est un parallélogramme oblique ayant la base  $dX$ , la hauteur  $dU$  et, par conséquent, comme le veut l'équation (52), la même surface que le rectangle  $G = dU dX$ .

### 29. — Deuxième démonstration du théorème de Liouville.

Nous allons donner des équations (52) et (55) une seconde démonstration; mais, au lieu de raisonner directement du temps 0 au temps  $t$ , nous prendrons un intervalle de temps infiniment petit de  $t$  à  $t + \delta t$ . Nous rendrons d'ailleurs le théorème encore plus général en ne supposant pas spécialement que la variable indépendante soit le temps; nous l'appellerons  $s$ , la laissant complètement indéterminée; ce qui ne nous empêchera d'ailleurs pas de supposer, si nous le voulons, qu'elle représente le temps dans les exemples que nous pourrions prendre.

Des variables dépendantes quelconques  $s_1, s_2, \dots, s_n$  doivent être déterminées, comme des fonctions de la variable indépendante  $s$ , au moyen des équations différentielles

$$(57) \quad \frac{\delta s_1}{\delta s} = \frac{\sigma_1}{\sigma}, \quad \frac{\delta s_2}{\delta s} = \frac{\sigma_2}{\sigma}, \quad \dots, \quad \frac{\delta s_n}{\delta s} = \frac{\sigma_n}{\sigma}.$$

Les  $\sigma$  doivent être donnés explicitement comme des fonctions de  $s, s_1, s_2, \dots, s_n$ . Nous avons employé la notation  $\delta$  pour l'accroissement  $\delta s$  de la variable indépendante et les accroissements correspondants  $\delta s_1, \delta s_2, \dots, \delta s_n$  des variables dépendantes, afin de réserver la notation  $d$  pour une autre espèce d'accroissement.

Pour un système de points matériels, on pourrait identifier  $\delta s$  avec l'accroissement  $\delta t$  du temps. Quant à  $\delta s_1, \delta s_2, \dots, \delta s_n$ , ce seraient les

accroissements  $\delta x_1, \delta y_1, \dots$  des coordonnées et aussi les accroissements  $\delta u_1, \delta v_1, \dots$  des composantes de vitesses pendant le temps  $\delta t$ . On aurait, par exemple,

$$\delta x_1 = u_1 \delta t.$$

Les valeurs des variables dépendantes  $s_1, s_2, \dots, s_n$  doivent être déterminées comme des fonctions définies de la variable indépendante  $s$  par les équations différentielles (57) données une fois pour toutes, et par leurs valeurs initiales

$$(58) \quad S_1, S_2, \dots, S_n,$$

correspondant à un  $s$  déterminé, par exemple  $s = 0$ .

Envisageons maintenant toutes les valeurs que peuvent prendre, pour toutes les valeurs possibles de l'indépendante  $s$ , les variables dépendantes ayant d'abord des valeurs initiales données : nous appellerons l'ensemble de toutes ces valeurs *une série de valeurs*.

Cette série correspond à tout le mouvement d'un système mécanique qui partirait d'un état initial déterminé.

Dans la série provenant des valeurs initiales (58), les variables dépendantes doivent avoir, pour une valeur déterminée  $s$  de la variable indépendante, les valeurs

$$(59) \quad s_1, s_2, \dots, s_n,$$

et, pour une valeur infiniment voisine  $s + \delta s$ , les nouvelles valeurs

$$(60) \quad s'_1 = s_1 + \delta s_1, \quad s'_2 = s_2 + \delta s_2, \quad \dots, \quad s'_n = s_n + \delta s_n.$$

Pour abrégé, nous désignerons les valeurs (59) sous le nom de *valeurs des variables dépendantes* « correspondant aux valeurs initiales (58) et relatives à  $s$  (à la valeur  $s$  de la variable indépendante) ». Les valeurs (60) sont donc celles qui correspondent aux valeurs initiales (58) relatives à  $s + \delta s$ .

D'après les équations différentielles (57), les valeurs (59) et (60) sont liées par les relations

$$(61) \quad s'_1 = s_1 + \frac{\sigma_1}{\sigma} \delta s, \quad s'_2 = s_2 + \frac{\sigma_2}{\sigma} \delta s, \quad \dots, \quad s'_n = s_n + \frac{\sigma_n}{\sigma} \delta s,$$

où l'on doit substituer dans les fonctions  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$  les valeurs (59) des variables dépendantes et la valeur correspondante de la variable indépendante.

Allons encore plus loin et envisageons, au lieu d'une seule, toutes les séries possibles provenant de toutes les valeurs initiales possibles.

Mais, parmi elles, considérons spécialement celles qui correspondent à des valeurs initiales comprises dans les limites

$$S_1 \text{ et } S_1 + dS_1, \quad S_2 \text{ et } S_2 + dS_2, \quad \dots, \quad S_n \text{ et } S_n + dS_n,$$

ou dans tout autre champ infiniment petit d'ordre  $n$  déterminé  $G$  <sup>(1)</sup>, dans lequel soient aussi comprises les valeurs (58).

Les valeurs des variables dépendantes relatives à la valeur  $s$  et correspondant à toutes les valeurs initiales du champ  $G$  forment à leur tour un champ infiniment petit d'ordre  $n$ , que nous appellerons le *champ  $g$* .

Par contre, nous désignerons par  $g'$  le champ comprenant toutes les valeurs des variables dépendantes correspondant, relativement à  $s + \delta s$ , à toutes les valeurs initiales du champ  $G$ .

L'intégrale du produit  $ds_1 ds_2 \dots ds_n$  des différentielles de toutes les variables dépendantes, étendue à tout le champ  $g$ , sera désignée simplement par

$$\int ds_1 ds_2 \dots ds_n;$$

la même intégrale, pour le champ  $g'$ , sera

$$\int ds'_1 ds'_2 \dots ds'_n.$$

Ces signes d'intégrales expriment donc une intégration portant sur toutes les séries de valeurs qui ont leur origine dans le champ  $G$ , infiniment petit d'ordre  $n$ . Donc, d'après l'équation (54),

$$(62) \quad \int ds'_1 ds'_2 \dots ds'_n = D \int ds_1 ds_2 \dots ds_n,$$

$D$  représentant le déterminant fonctionnel

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial s'_1}{\partial s_1} & \frac{\partial s'_2}{\partial s_1} & \dots \\ \frac{\partial s'_1}{\partial s_2} & \frac{\partial s'_2}{\partial s_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Dans les dérivées partielles de ce déterminant fonctionnel, on doit regarder  $s$  et  $s + \delta s$ , donc aussi  $\delta s$ , comme des constantes, puisque  $s$  est le même pour toutes les séries de valeurs sur lesquelles on doit

(1) Le sens de cette expression est discuté en détail au n° 27.



faire porter l'intégration, ainsi que  $\delta s$ . Il résulte donc de l'équation (61)

$$\frac{\delta s'_1}{\delta s_1} = 1 + \frac{\delta s}{\sigma} \left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial s_1} - \frac{\sigma_1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial s_1} \right), \quad \frac{\delta s'_1}{\delta s_2} = \frac{\delta s}{\sigma} \left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial s_2} - \frac{\sigma_1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial s_2} \right), \quad \dots$$

En négligeant les termes renfermant les puissances supérieures de la grandeur infiniment petite  $\delta s$ , il vient

$$D = 1 + \frac{\delta s}{\sigma} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\partial \sigma_1}{\partial s_1} + \dots + \frac{\partial \sigma_n}{\partial s_n} \right) - \frac{\delta s}{\sigma} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\sigma_1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial s_1} + \dots + \frac{\sigma_n}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial s_n} \right) = 1 + \frac{\delta \tau}{\tau} - \frac{\delta \sigma}{\sigma} = \frac{\tau'}{\sigma' \tau},$$

où

$$(63) \quad \tau = e^{\int \frac{\delta \sigma}{\sigma} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\partial \sigma_1}{\partial s_1} + \dots + \frac{\partial \sigma_n}{\partial s_n} \right)}.$$

L'accent ajouté à droite des lettres signifie toujours que cette valeur correspond à la valeur  $s + \delta s$  de la variable indépendante, les valeurs initiales restant les valeurs (58).

On peut donc écrire l'équation (62) sous la forme

$$(64) \quad \frac{\sigma'}{\tau'} \int ds'_1 ds'_2 \dots ds'_n = \frac{\sigma}{\tau} \int ds_1 ds_2 \dots ds_n.$$

De même que nous passons ici pour la variable indépendante de la valeur  $s$  à la valeur  $s + \delta s$ , on pourra passer de  $s + \delta s$  à  $s + 2\delta s$ , de  $s + 2\delta s$  à  $s + 3\delta s$ , etc., et aussi de  $s - \delta s$  à  $s$ , etc. Désignons, par exemple, par deux accents (") les valeurs correspondant à la valeur  $s + 2\delta s$  de la variable indépendante, pour les valeurs initiales (58).

Soit  $g''$  le champ comprenant toutes les valeurs des variables dépendantes correspondant, pour  $s + 2\delta s$ , aux valeurs initiales du champ  $G$ , et soit

$$\int ds''_1 ds''_2 \dots ds''_n$$

l'intégrale étendue au champ  $g''$  du produit des différentielles de toutes les variables dépendantes. Comme on a obtenu l'équation (64), on trouverait

$$\frac{\sigma''}{\tau''} \int ds''_1 ds''_2 \dots ds''_n = \frac{\sigma'}{\tau'} \int ds'_1 ds'_2 \dots ds'_n = \frac{\sigma}{\tau} \int ds_1 ds_2 \dots ds_n.$$

Et, puisqu'on aurait une équation analogue pour tous les accroissements précédents et suivants de la variable indépendante  $s$ , on a, en

général,

$$(65) \quad \frac{\sigma}{\tau} \int ds_1 ds_2 \dots ds_n = \frac{\sigma_0}{\tau_0} \int dS_1 dS_2 \dots dS_n.$$

Ici  $\sigma_0$  et  $\tau_0$  sont les valeurs de  $\sigma$  et  $\tau$  pour  $s = 0$ ;  $\int dS_1 dS_2 \dots dS_n$  est l'intégrale du produit des différentielles de toutes les variables dépendantes, étendue au champ G.

On voit alors que l'équation (55) n'est qu'un cas particulier de cette équation (65), si l'on suppose que  $s$  soit le temps et que  $s_1, s_2, \dots, s_n$  soient les coordonnées généralisées  $p_1, p_2, \dots, p_\mu$  et les quantités de mouvement  $q_1, q_2, \dots, q_\mu$  d'un système mécanique quelconque.

Si, comme au n° 25, L et V représentent les énergies cinétique et potentielle de ce système, et si l'on pose  $L + V = E$ , les équations de Lagrange prennent la forme suivante, pour le système mécanique :

$$(66) \quad \frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial E}{\partial q_i}, \quad \frac{dq_i}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial p_i} \quad (1).$$

Le signe  $d$  a ici la même signification que  $\delta$  dans notre raisonnement précédent. Si donc nous spécialisons nos formules précédentes, en posant  $n = 2\mu$ ,  $\sigma = 1$ ,  $s = t$ ,

$$s_i = p_i, \quad \sigma_i = \frac{\partial E}{\partial q_i} \quad \text{pour} \quad 1 \leq i \leq \mu,$$

$$s_i = q_i, \quad \sigma_i = -\frac{\partial E}{\partial p_i} \quad \text{pour} \quad \mu + 1 \leq i \leq 2\mu,$$

on a

$$\frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\partial \sigma_1}{\partial s_1} + \dots + \frac{\partial \sigma_n}{\partial s_n} = 0, \quad \tau = \text{const.},$$

et l'équation (65) se réduit à l'équation (55).

Des raisonnements semblables à ceux que nous venons d'exposer ont été faits par Liouville (2), puis par Jacobi (3) (pour démontrer le théorème du dernier multiplicateur); mais c'est d'abord par l'auteur de ce Livre (4), puis par Maxwell (5) qu'ils ont été appliqués à

(1) JACOBI, *Vorles. üb. Dynamik*, 9<sup>e</sup> Leç., p. 71, éq. (8). — THOMSON et TAIT, *Nat. phil.*, nouv. édit., t. I, 1<sup>re</sup> P., p. 307. — RAUSENBERGER, *Mécanique*, t. I, p. 200. Leipzig, 1888.

(2) *Journal de Liouville*, t. III, p. 348.

(3) JACOBI, *Vorles. üb. Dynamik*, p. 93.

(4) BOLTZMANN, *Wien. Sitz.*, 2<sup>e</sup> sér., t. LVIII, 1868, p. 517; t. LXIII, 1871, p. 397 et 679.

(5) MAXWELL, *On Boltzmann's theorem*, *Cambr. phil. trans.*, t. XII, 3<sup>e</sup> sér., 1879, p. 547. — *Scient. Papers.*, t. II, p. 713.

l'étude statique de l'évolution produite avec le temps dans le mouvement d'un système ou d'un groupe de systèmes existant simultanément.

### 30. — Théorème du dernier multiplicateur de Jacobi.

Puisque nous avons sous la main les équations nécessaires, nous allons en profiter pour démontrer le théorème du dernier multiplicateur, quoiqu'il n'ait pas de relation directe avec ce qui va suivre.

Désignons par

$$\varphi_i(s, s_1, s_2, \dots, s_n) = \text{const.}, \quad \text{pour } i = 1, 2, \dots, n$$

les  $n$  intégrales des équations différentielles (57). Les valeurs  $a_1, a_2, \dots, a_n$  des constantes d'intégration doivent correspondre aux valeurs initiales (58), de sorte que

$$(67) \quad \varphi_i(0, S_1, S_2, \dots, S_n) = a_i, \quad \text{pour } i = 1, 2, \dots, n.$$

A toutes les valeurs initiales des variables dépendantes, comprises dans le champ G du numéro précédent, correspondront certaines valeurs des constantes d'intégration  $a$ , qui formeront de nouveau un champ infiniment petit d'ordre  $n$ , que nous appellerons *le champ A*.

Soit

$$\int da_1 da_2 \dots da_n$$

l'intégrale, étendue à tout le champ A, du produit des différentielles des constantes d'intégration. Désignons encore par  $s_1, s_2, \dots, s_n$  les valeurs des variables dépendantes, correspondant aux valeurs initiales (58), pour la valeur  $s$  de la variable indépendante. On a

$$(68) \quad \varphi_i(s, s_1, s_2, \dots, s_n) = a_i, \quad \text{pour } i = 1, 2, \dots, n,$$

les grandeurs  $a$  ayant les mêmes valeurs que dans l'équation (67). Comme dans le numéro précédent,  $g$  sera le champ formé de toutes les valeurs des variables dépendantes correspondant, pour la valeur  $s$  de la variable indépendante, aux valeurs initiales du champ G,

$$\int ds_1 ds_2 \dots ds_n$$

sera l'intégrale étendue au champ  $g$  du produit des différentielles des variables dépendantes, et

$$\int dS_1 dS_2 \dots dS_n$$

l'intégrale correspondante étendue au champ G.

Puisque les  $a$  sont liés aux  $S$  par les équations (67) et aux valeurs  $s_1, s_2, \dots, s_n$  par les équations (68), où  $s$  doit être regardé comme une constante, on a

$$\int da_1 da_2 \dots da_n = \Delta_0 \int dS_1 dS_2 \dots dS_n = \Delta \int ds_1 ds_2 \dots ds_n,$$

où

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} & \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_1} & \dots \\ \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_2} & \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix},$$

$\Delta_0$  étant la valeur correspondante pour  $s = 0$ . On a donc, d'après l'équation (65),

$$\frac{\Delta \tau}{\sigma} = \frac{\Delta_0 \tau_0}{\sigma_0} = C.$$

$\Delta_0, \tau_0$  et  $\sigma_0$  sont des expressions indépendantes de la valeur de  $s$ ; elles ne dépendent que des valeurs initiales des variables dépendantes, ou, ce qui revient au même, des constantes d'intégration  $a$ . Il en est donc de même de  $C$ .

Supposons maintenant que nous connaissions déjà toutes les intégrales excepté la seule  $\varphi_1 = a_1$ . L'équation

$$(69) \quad \int da_1 da_2 \dots da_n = \Delta \int ds_1 ds_2 \dots ds_n$$

est valable pour chaque valeur de  $s$ . Attribuons à  $s$  une valeur constante arbitraire et introduisons dans les deux intégrales définies des deux membres de l'équation les variables  $s_1, a_2, \dots, a_n$ , qui sont des fonctions déterminées de  $s_1, s_2, \dots, s_n$  aussi bien que de  $a_1, a_2, \dots, a_n$ , puisque  $s$  est traité comme une constante donnée.

Nous obtenons ainsi

$$\int ds_1 ds_2 \dots ds_n = \frac{1}{\Delta_1} \int ds_1 da_2 \dots da_n,$$

où

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} & \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_2} & \dots \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_3} & \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix},$$

$s$  et  $s_1$  doivent être regardées comme constantes dans toutes les diffé-

rentiations. Dans l'intégrale du premier membre de l'équation (69), il faut poser

$$da_1 = ds_1 \frac{\partial \varphi_1(s, s_1, a_2, a_3, \dots, a_n)}{\partial s_1}.$$

Puisque le champ d'intégration est infiniment petit d'ordre  $n$ , le dernier facteur peut sortir du signe d'intégration, et, en divisant par  $\int ds_1 da_2 da_3 \dots da_n$ , il vient

$$(70) \quad \frac{\partial \varphi_1(s, s_1, a_2, a_3, \dots, a_n)}{\partial s_1} = \frac{\Delta}{\Delta_1} = C \frac{\sigma}{\Delta_1 \tau}.$$

Mais, si toutes les intégrales excepté  $\varphi_1$  sont connues et si, grâce à elles, on exprime les grandeurs  $s_2, s_3, \dots, s_n$  au moyen de  $s, s_1$  et des constantes  $a_2, a_3, \dots, a_n$  dans la dernière équation différentielle qui reste à intégrer

$$(71) \quad \delta s_1 = \delta s \frac{\sigma_1}{\sigma},$$

l'expression (70) est le facteur intégrant de cette dernière équation. En multipliant par ce facteur, le premier membre devient

$$\frac{\partial \varphi_1(s, s_1, a_2, a_3, \dots, a_n)}{\partial s_1} \delta s_1,$$

le second membre doit donc devenir

$$- \frac{\partial \varphi_1(s, s_1, a_2, a_3, \dots, a_n)}{\partial s} \delta s.$$

C'est le théorème du dernier multiplicateur de Jacobi.

Puisque  $C$  n'est fonction que des constantes d'intégration,  $\frac{\sigma}{\Delta_1 \tau}$  est donc aussi facteur intégrant de l'équation différentielle (71).

$\sigma$  est donné.  $\Delta_1$  peut se calculer quand on connaît toutes les intégrales excepté  $\varphi_1$ .  $\tau$ , il est vrai, est en général inconnu. Pourtant, on peut souvent le trouver par hasard, par exemple dans les questions mécaniques où il se réduit à une constante.

Si les équations de mouvement (66) d'un système matériel ne renferment pas explicitement le temps, elles ont cependant la forme (57) après qu'on a éliminé la différentielle du temps,  $s$  étant simplement une des coordonnées,  $p_1$  par exemple. On a donc

$$\sigma = \frac{\partial E}{\partial q_1}, \quad \sigma_1 = \frac{\partial E}{\partial q_2}, \quad \dots, \quad \sigma_n = - \frac{\partial E}{\partial p_n},$$

et l'on a encore l'équation

$$\frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\partial \sigma_1}{\partial s_1} + \dots + \frac{\partial \sigma_n}{\partial s_n} = 0,$$

d'où il résulte

$$\tau = \text{const.}$$

On pourra donc trouver, sans qu'il soit besoin d'autre chose, le facteur intégrant de l'équation différentielle exprimant la différentielle de la dernière coordonnée au moyen de celles des autres coordonnées et des quantités de mouvement; il aura fallu pour cela exprimer d'abord, par l'élimination du temps, ces coordonnées et ces quantités de mouvement en fonction des constantes d'intégration et des deux dernières coordonnées. C'est de cette façon que Jacobi a utilisé les équations générales dans la plupart des applications qu'il a faites de son théorème du dernier multiplicateur.

### 31. — Introduction de l'énergie différentielle.

Avant d'arriver aux applications spéciales à la théorie des gaz, nous allons encore développer quelques propositions fondamentales générales.

Revenons au groupe déjà considéré au n° 26 d'un nombre infini de systèmes mécaniques semblablement constitués, l'état de chacun d'eux étant encore déterminé par les variables introduites au n° 25. Soient encore  $L$ ,  $V$  et  $E = L + V$  les énergies cinétique, potentielle et totale d'un des systèmes. Supposons que les systèmes considérés soient conservatifs, c'est-à-dire que, pour chacun d'eux,  $E$  ait une valeur constante restant la même pendant tout le mouvement. Cela revient à dire que nous excluons toute cause de dissipation d'énergie, telle que frottement, résistance du milieu, etc., et que, dans chaque système, il ne s'exerce que des forces intérieures, ou tout au moins des forces extérieures provenant de masses immobiles et invariables avec le temps. Les forces ne doivent dépendre que des positions;  $V$  doit donc être une fonction (bien déterminée, d'ailleurs) des coordonnées  $p_1, \dots, p_\mu$ .

Les valeurs

$$(72) \quad p_1, p_2, \dots, p_\mu, q_1, \dots, q_\mu,$$

que prennent, au temps  $t$ , les coordonnées et les quantités de mou-

vement d'un système pour lequel elles étaient, au temps zéro,

$$(73) \quad P_1, P_2, \dots, P_\mu, Q_1, \dots, Q_\mu,$$

seront désignées sous le nom de *valeurs correspondant à ces valeurs initiales* (73). Celles-ci déterminent d'ailleurs aussi la valeur  $E$  de l'énergie du système, qu'on appellera de même *valeur de l'énergie correspondant à ces valeurs initiales*. D'ailleurs il est entendu, puisque les systèmes sont conservatifs, que cette valeur  $E$  reste la même à toute autre époque  $t$ .

Nous allons d'abord considérer tous les systèmes partant de valeurs initiales comprises dans un champ  $G$  infiniment petit d'ordre  $2\mu$  et qui renferme les valeurs (73). Soit  $g$  le champ formé par les valeurs des coordonnées et des quantités de mouvement de tous ces systèmes au bout d'un temps déterminé quelconque  $t$ , le même pour tous les systèmes. Désignons par

$$(74) \quad \int dP_1 \dots dQ_\mu$$

l'intégrale étendue au champ  $G$  du produit des différentielles des coordonnées et des quantités de mouvement, et par

$$(75) \quad \int dp_1 \dots dq_\mu$$

la même intégrale étendue au champ  $g$ .

On a d'abord, d'après l'équation (55),

$$(76) \quad \int dP_1 \dots dQ_\mu = \int dp_1 \dots dq_\mu.$$

Dans chacune de ces intégrales nous pouvons introduire la différentielle de l'énergie  $E$  à la place d'une de celles qui s'y trouvent, par exemple à la place de la différentielle de la première quantité de mouvement  $q_1$ . Pour cela, nous avons à traiter comme constantes toutes les coordonnées et toutes les quantités de mouvements restantes, aussi bien que le temps  $t$ , qui joue d'ailleurs le rôle d'une constante dans toutes ces intégrations. Nous obtenons ainsi :

$$dE = \frac{\partial E}{\partial q_1} dq_1,$$

les grandeurs énoncées à l'instant étant constantes dans la différentielle partielle. D'ailleurs

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial V}{\partial q_1} + \frac{\partial L}{\partial q_1}.$$

Puisque  $V$  n'est fonction que des coordonnées, le premier terme est nul; on sait du reste (1) qu'on a, en désignant de nouveau par un point la dérivée relative au temps,

$$\frac{\partial L}{\partial q_1} = p_1 \dot{\phantom{q}}.$$

Donc aussi

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = p_1 \dot{\phantom{q}}$$

et

$$dE = p_1 dq_1.$$

De même

$$dE = P_1 dQ_1,$$

$P_1$  représentant la valeur au temps zéro de la dérivée de  $p_1$  par rapport au temps. La substitution de ces valeurs dans l'équation (76) donne

$$(77) \quad \frac{1}{P_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu dE = \frac{1}{P_1} \int dP_1 \dots dP_\mu dQ_2 \dots dQ_\mu dE.$$

Cette équation est valable en étendant respectivement les intégrations à deux champs infiniment petits d'ordre  $2\mu$ , pourvu que le champ  $g$  corresponde au champ  $G$ .

Nous pouvons donc choisir  $G$  de telle façon que, pour toutes les valeurs des autres variables, l'énergie soit comprise entre les mêmes limites  $E$  et  $E + dE$ , tandis que celles-ci, c'est-à-dire

$$(78) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{les coordonnées} \dots \dots \dots P_1, P_2, \dots, P_\mu, \\ \text{et les quantités de mouvement} \dots \dots \dots q_2, \dots, q_\mu, \end{array} \right.$$

sont comprises elles-mêmes dans un champ arbitraire  $G_1$  infiniment petit d'ordre  $2\mu - 1$ , mais renfermant les valeurs

$$(79) \quad P_1, P_2, \dots, P_\mu, Q_2, \dots, Q_\mu.$$

Il faut laisser ici de côté la quantité de mouvement  $Q_1$  seule, puisqu'elle est déterminée par les valeurs des variables (78) et de l'énergie.

Pour tous les systèmes satisfaisant à ces conditions initiales, l'énergie restera comprise au temps  $t$  entre les deux mêmes limites; soit  $g_1$  le champ infiniment petit d'ordre  $2\mu - 1$  formé par les valeurs qu'ont maintenant les variables (78) pour ces systèmes. Il comprend naturellement les valeurs des coordonnées et des quantités de mouvement correspondant, au temps  $t$ , aux valeurs initiales (79).

(1) JACOBI, *Vorles. über Dynamik*, 9<sup>e</sup> Lec., p. 70, éq. (4).



En choisissant ainsi les champs, on voit que, dans les deux membres de l'équation (77), on peut faire sortir  $dE$  du signe d'intégration, et, en divisant ensuite par cette quantité, l'équation devient

$$(80) \quad \frac{1}{p_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu = \frac{1}{P_1} \int dP_1 \dots dP_\mu dQ_2 \dots dQ_\mu.$$

Ici,  $E$  restant constant, l'intégrale du premier membre est étendue au champ  $g_1$ , celle du second au champ  $G_1$ . L'équation (80) a donc la signification suivante : Nous considérons un très grand nombre de systèmes ayant tous la même énergie  $E$ ; de plus, les valeurs des variables (78) sont comprises au début du temps dans le champ infiniment petit d'ordre  $2\mu - 1$ ,  $G_1$ , la quantité de mouvement restante  $q_1$  étant déterminée par la valeur choisie pour  $E$ . Enfin, pour tous ces systèmes, l'énergie a encore au temps  $t$  la même valeur  $E$ , et, de plus, nous appelons *champ  $g_1$  correspondant au champ  $G_1$  au bout du temps  $t$*  le champ renfermant, après un temps  $t$  qui doit être choisi identique pour tous les systèmes, les valeurs des variables (78) correspondant à ces systèmes. Ceci étant, l'équation (80) est toujours exacte en convenant que l'intégrale de droite est étendue au champ  $G_1$ , celle de gauche au champ correspondant  $g_1$ .

### 32. — Distribution ergodique.

Considérons encore un nombre excessivement grand de systèmes mécaniques ayant tous la même constitution que plus haut. Admettons aussi que l'énergie totale  $E$  ait exactement la même valeur pour tous. Mais, au contraire, nous supposerons qu'au temps zéro les coordonnées et les quantités de mouvement aient différentes valeurs pour les différents systèmes. Soit, en général,

$$f(p_1 p_2 \dots p_\mu q_2 \dots q_\mu, t) dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu$$

le nombre des systèmes pour lesquels, au temps  $t$ , les variables (78) sont comprises dans les limites

$$p_1 \text{ et } p_1 + dp_1 \dots p_\mu \text{ et } p_\mu + dp_\mu, \quad q_2 \text{ et } q_2 + dq_2 \dots q_\mu \text{ et } q_\mu + dq_\mu,$$

$q_1$  étant naturellement déterminé par la valeur admise pour l'énergie. Le nombre des systèmes pour lesquels les valeurs des variables (78) forment, au temps  $t$ , un champ  $g_1$  infiniment petit d'ordre  $2\mu - 1$

comprenant les valeurs

$$(81) \quad p_1 \dots p_\mu, \quad q_2 \dots q_\mu$$

est donc

$$(82) \quad f(p_1 \dots p_\mu, q_2 \dots q_\mu, t) \int dp_1 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu.$$

l'intégration s'étendant au champ  $g_1$ .

Au lieu de dire que les valeurs des variables (78) sont situées, pour certains systèmes, dans le champ  $g_1$ , nous dirons plus souvent que ces systèmes ont la phase  $pq$ . Nous pouvons donc dire aussi que l'expression (82) représente le nombre des systèmes qui ont, au temps  $t$ , la phase  $pq$ .

Nous appellerons encore *champ*  $G_1$  celui qui renferme, au temps zéro, les valeurs des variables (78) pour tous les systèmes qui ont, au temps  $t$ , la phase  $pq$ . Puisque le champ  $g_1$  contient les valeurs (81), naturellement le champ  $G_1$  doit contenir les valeurs initiales des variables correspondant aux valeurs (81),

$$(83) \quad P_1 \dots P_\mu, Q_2 \dots Q_\mu.$$

Nous dirons de même qu'un système a la phase  $PQ$ , au lieu de dire que, pour ce système, les valeurs des variables sont comprises dans le champ  $G_1$ .

Par analogie avec l'expression employée dans la formule (82), il faut désigner l'intégrale du produit des différentielles des variables (78), étendue au champ  $G_1$ , par la notation

$$\int dP_1 \dots dP_\mu dQ_2 \dots dQ_\mu.$$

Et, puisque  $t$  peut avoir dans l'expression (82) toute valeur que l'on veut,

$$(84) \quad f(P_1 \dots P_\mu, Q_2 \dots Q_\mu, 0) \int dP_1 \dots dP_\mu dQ_2 \dots dQ_\mu$$

sera le nombre des systèmes ayant au début du temps la phase  $PQ$ .

De plus, puisque ces systèmes sont exactement ceux qui ont au temps  $t$  la phase  $pq$ , les expressions (82) et (84) sont donc égales, ce qui donne, en tenant compte de l'équation (80),

$$(85) \quad p_i f(p_1 \dots p_\mu, q_2 \dots q_\mu, t) = P_i f(P_1 \dots P_\mu, Q_2 \dots Q_\mu, 0).$$

Nous dirons que la répartition des états entre les systèmes reste

stationnaire si le nombre des systèmes qui ont une phase quelconque  $pq$ , c'est-à-dire pour lesquels les valeurs des variables sont comprises dans un champ arbitraire  $g_1$ , est toujours le même quel que soit le temps. Mais l'expression (82) donne le nombre des systèmes qui possèdent la phase  $pq$  au temps  $t$  : la condition pour que cette répartition des états soit stationnaire s'exprimera donc en écrivant que l'expression (82) est absolument indépendante de la valeur du temps  $t$ , et cela pour des valeurs arbitraires des variables et pour un champ quelconque  $g_1$ , aussi longtemps que le champ  $g_1$  et les valeurs des variables (78) ne changent pas. En égalant les valeurs que prend l'expression (82) aux temps zéro et  $t$ , et en divisant par l'intégrale étendue au champ  $g_1$ , la condition pour que l'état reste stationnaire prend la forme

$$(86) \quad f(p_1 \dots p_\mu, q_2 \dots q_\mu, t) = f(p_1 \dots p_\mu, q_2 \dots q_\mu, 0),$$

les variables  $p, q$  ayant des valeurs arbitraires, mais égales pour les deux membres. On peut donc aussi bien les désigner par les grandes lettres correspondantes, pourvu que les valeurs  $P, Q$  soient les mêmes de part et d'autre du signe d'égalité; et l'égalité (86) devient

$$(87) \quad f(P_1 \dots P_\mu, Q_2 \dots Q_\mu, t) = f(P_1 \dots P_\mu, Q_2 \dots Q_\mu, 0).$$

Si l'on tient compte de cette égalité, l'équation (85) prend la forme

$$P_1 f(P_1, P_2 \dots P_\mu, Q_2 \dots Q_\mu, t) = p_1 f(p_1, p_2 \dots p_\mu, q_2 \dots q_\mu, t) \quad (*).$$

Puisque la fonction  $f$  ne renferme plus maintenant le temps, il vaut mieux faire sortir  $t$  du signe fonction et écrire

$$(88) \quad P_1 f(P_1, P_2 \dots P_\mu, Q_2 \dots Q_\mu) = p_1 f(p_1, p_2 \dots p_\mu, q_2 \dots q_\mu).$$

Dans cette expression,  $P_1 P_2 \dots P_\mu Q_2 \dots Q_\mu$  sont des valeurs initiales entièrement arbitraires; quant à  $p_1 p_2 \dots p_\mu q_2 \dots q_\mu$  ce sont les valeurs, au bout d'un temps également arbitraire  $t$ , des coordonnées et des quantités de mouvement d'un système partant de ces valeurs initiales.

Considérons donc un système  $S$  partant, pour se déplacer, d'une

(\*) Cette égalité, ou l'égalité (88) qui lui est identique, est nécessaire pour que la répartition soit stationnaire; mais elle est aussi suffisante, car d'elle et de l'égalité (85) résulte l'égalité (87) pour des valeurs quelconques des variables  $P$  et  $Q$ , ou l'égalité (86) pour des valeurs arbitraires  $p$  et  $q$ : or celle-ci est la condition mathématique d'une répartition stationnaire.

position déterminée par des valeurs initiales arbitraires des coordonnées et des quantités de mouvement; au cours du mouvement les coordonnées et les quantités de mouvement changeront constamment de valeurs. Ces grandeurs sont donc fonctions des valeurs initiales et du temps. Mais il y aura, en général, certaines fonctions des coordonnées et des quantités de mouvement (appelons-les des *invariants*) qui garderont la même valeur pendant tout le mouvement, comme, par exemple, dans un système libre, les composantes de vitesse du centre de gravité, ou les sommes de quantités de mouvement invariables d'après le principe des aires.

Imaginons maintenant que, dans l'expression

$$p_i f(p_1, p_2 \dots p_\mu, q_1 \dots q_\mu),$$

on substitue d'abord les valeurs initiales d'où part un système, et ensuite, successivement, les groupes de valeurs que prennent les coordonnées et les quantités de mouvement de ce système quand le temps augmente. Si nous voulons que la répartition soit stationnaire, il est nécessaire et suffisant que la valeur de  $p_i f$  reste constamment la même; en d'autres termes,  $p_i f$  ne peut contenir que des fonctions des coordonnées et des quantités de mouvement restant constantes pendant toute la durée du mouvement d'un système, qui ne dépendent, en d'autres termes, que des valeurs initiales et nullement du temps écoulé;  $p_i f$  ne peut donc être qu'une fonction des grandeurs que nous avons appelées des *invariants*.

Le cas le plus simple de répartition stationnaire des états entre les systèmes s'obtiendra en égalant à une constante la grandeur

$$p_i f(p_1, p_2 \dots p_\mu, q_1 \dots q_\mu).$$

Donc

$$(89) \quad \frac{C}{P_i} \int dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dq_1 \dots dq_\mu$$

est le nombre des systèmes pour lesquels les variables (78) sont situées dans le champ  $g_1$ , auquel doit être étendue l'intégration. Je me suis permis d'appeler *ergodique* la répartition d'états entre un nombre infini de systèmes exprimée par cette formule.

## 33. — Notion des momentoïdes.

Nous allons revenir, dans ce qui suit, sur la répartition dont nous venons de parler, en nous proposant de substituer aux quantités de mouvement (*moment*) d'autres variables.

La force vive L d'un des systèmes est une fonction quadratique homogène des quantités de mouvement; elle est telle que

$${}^2L = a_{11}q_1^2 + a_{22}q_2^2 \dots + 2a_{12}q_1q_2 + \dots,$$

où les coefficients  $a$  sont, en général, fonctions des coordonnées généralisées  $p$ . On sait qu'on peut toujours faire des substitutions linéaires de la forme

$$(90) \quad \begin{cases} q_1 = b_{11}r_1 + b_{12}r_2 + \dots + b_{1\mu}r_\mu, \\ q_2 = b_{21}r_1 + b_{22}r_2 + \dots + b_{2\mu}r_\mu, \\ \dots\dots\dots \\ q_\mu = b_{\mu 1}r_1 + b_{\mu 2}r_2 + \dots + b_{\mu\mu}r_\mu, \end{cases}$$

telles que l'on ait

$${}^2L = \alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 \dots + \alpha_\mu r_\mu^2.$$

Pour des systèmes mécaniques, il n'y a pas de cas d'exception où L ne puisse être mis sous cette forme; quant aux coefficients  $\alpha$ , qui sont naturellement en général des fonctions des coordonnées, ils ne peuvent être nuls ou négatifs, car on ne peut avoir, pour certains mouvements du système, de force vive nulle ou négative.

En multipliant tous les  $r$  par un seul et même facteur, qui, lui aussi, sera en général comme les coefficients  $b$  et  $\alpha$  fonction des coordonnées, on pourra arriver à ce que le déterminant des  $b$  soit égal à 1.

Nous désignerons par  $r$ , dans ce qui va suivre, ces grandeurs multipliées préalablement par ce facteur. On peut évidemment les exprimer inversement comme des fonctions linéaires des  $q$ . J'ai proposé de les appeler les *momentoïdes* correspondant aux coordonnées  $p$ .

Considérons pour les variables  $q$  un champ H infiniment petit d'ordre  $\mu$ , et proposons-nous, au moyen des équations (90), de substituer comme variables d'intégration les  $r$  aux  $q$  dans l'intégrale

$$\int dq_1 dq_2 \dots dq_\mu$$

étendue à ce champ. Nous considérons les  $p$  comme des constantes. Puisque le déterminant des  $b$  est égal à 1, il en résulte

$$(91) \quad \int dq_1 dq_2 \dots dq_\mu = \int dr_1 dr_2 \dots dr_\mu;$$

la dernière intégrale est étendue au champ des  $r$  correspondant au champ H, c'est-à-dire au champ contenant toutes les combinaisons de valeurs des  $r$  résultant, d'après les équations (90), de toutes les combinaisons de valeurs des  $q$  comprises dans le champ H.

Remplaçons de même dans l'intégrale du second membre de l'équation (76) les variables d'intégration  $q$  par les  $r$  qui sont liés par les équations (90). D'après l'équation (91) elle se transforme en

$$\int dp_1 \dots dp_\mu dq_1 \dots dq_\mu = \int dp_1 \dots dp_\mu dr_1 \dots dr_\mu.$$

La dernière intégrale doit être étendue au champ qui correspond au champ  $g$  de la première.

Cherchons maintenant à introduire la variable d'intégration E au lieu de  $q_1$  dans le premier membre de cette équation, de  $r_1$  dans le second, comme nous l'avons déjà fait pour tirer les équations (77) et (80) de l'équation (76). Puisque

$$\frac{\partial E}{\partial r_1} = \frac{\partial L}{\partial r_1} = \alpha_1 r_1,$$

il en résulte

$$\frac{1}{p_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu dE = \frac{1}{\alpha_1 r_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dr_2 \dots dr_\mu dE.$$

Nous pouvons maintenant, comme pour déduire (80) de (77), choisir le champ de telle façon que, pour toutes les valeurs possibles des autres variables, E reste compris entre les mêmes limites E et E + dE. Nous pourrions, en divisant par dE, obtenir, pour une valeur de E constante,

$$\frac{1}{p_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dq_2 \dots dq_\mu = \frac{1}{\alpha_1 r_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dr_2 \dots dr_\mu.$$

En substituant enfin ce résultat dans la formule (89), nous trouverons que, pour une répartition ergodique des états, le nombre des systèmes pour lesquels les variables

$$(92) \quad p_1 \dots p_\mu, \quad r_2 \dots r_\mu$$

sont comprises dans un champ quelconque infiniment petit d'ordre  $2\mu - 1$ , est égal à

$$(93) \quad \frac{G}{\alpha_1 r_1} \int dp_1 \dots dp_\mu dr_2 \dots dr_\mu,$$

l'intégration étant étendue à ce champ.

La délimitation de ce champ est arbitraire. Réalisons-la, dans ce qui va suivre, de la façon la plus simple possible, en supposant que les variables (92) doivent être comprises entre les limites

$$(94) \quad p_1 \text{ et } p_1 + dp_1, \quad p_2 \text{ et } p_2 + dp_2, \quad \dots, \quad p_\mu \text{ et } p_\mu + dp_\mu,$$

$$(95) \quad r_2 \text{ et } r_2 + dr_2, \quad r_3 \text{ et } r_3 + dr_3, \quad \dots, \quad r_\mu \text{ et } r_\mu + dr_\mu.$$

Le nombre des systèmes pour lesquels cette condition est remplie est, d'après la formule (93),

$$(96) \quad dN = \frac{C}{\alpha_1 r_1} dp_1 dp_2 \dots dp_\mu dr_2 \dots dr_\mu.$$

Désignons, pour abrégier, par  $d\pi$  le produit  $dp_1 dp_2 \dots dp_\mu$  et par  $d\varrho_k$  le produit  $dr_{k+1} dr_{k+2} \dots dr_\mu$ .

$$(97) \quad dN_1 = \frac{C d\pi dr_\mu}{\alpha_1} \int \dots \int \frac{1}{r_1} dr_2 dr_3 \dots dr_{\mu-1} = \frac{C d\pi dr_\mu}{\alpha_1} \int \frac{1}{r_1} \frac{d\rho_1}{dr_\mu}$$

est le nombre des systèmes pour lesquels les coordonnées sont comprises dans les limites (94) et  $r_\mu$  entre

$$(98) \quad r_\mu \text{ et } r_\mu + dr_\mu,$$

tandis que les autres  $r$  peuvent prendre toutes les valeurs possibles compatibles avec l'équation de la force vive.

Quant au nombre des systèmes qui ne sont soumis qu'à cette seule condition que les coordonnées soient comprises dans les limites (94), les quantités de mouvement satisfaisant seulement à l'équation de l'énergie, il est égal à

$$(99) \quad dN_2 = \frac{C d\pi}{\alpha_1} \int \frac{1}{r_1} d\rho_1.$$

Le nombre total de tous les systèmes a finalement la valeur

$$(100) \quad N = C \iint \frac{d\pi d\rho_1}{\alpha_1 r_1};$$

dans cette expression, de même qu'un produit de différentielles est représenté par un signe de différentiation unique, de même il n'y a qu'un seul signe d'intégration pour exprimer les intégrations portant sur ces diverses différentielles.

## 34. — Expression de la probabilité. — Valeurs moyennes.

Les expressions

$$1^{\circ} \frac{dN}{N}, \quad 2^{\circ} \frac{dN_1}{N}, \quad 3^{\circ} \frac{dN_2}{N}$$

expriment respectivement la probabilité :

1° Pour que, pour un système, les coordonnées et les momentoïdes soient compris dans les limites (94) et (95);

2° Pour que les coordonnées soient comprises dans les limites (94) et le momentoïde  $r_{\mu}$  dans les limites (98);

3° Pour que les coordonnées soient seulement comprises dans les limites (94).

Pour tous les systèmes du premier groupe, dont le nombre est donné par la formule (96) [coordonnées et momentoïdes dans les limites (94) et (95)], la force vive  $\frac{1}{2} \alpha_1 r_1^2$  correspondant au premier momentoïde  $r_1$  est la même. La valeur moyenne de cette grandeur pour tous les systèmes du troisième groupe [coordonnées soumises seulement à la condition (94)] est donc

$$(101) \quad \overline{\frac{\alpha_1 r_1^2}{2}} = \frac{1}{dN_2} \int \frac{\alpha_1 r_1^2}{2} dN = \frac{\alpha_1 \int r_1^2 d\rho_1}{2 \int \frac{1}{r_1} d\rho_1},$$

le signe d'intégration s'appliquant à toutes les valeurs possibles des momentoïdes. La valeur moyenne de  $\frac{1}{2} \alpha_1 r_1^2$  pour tous les systèmes est

$$(102) \quad \overline{\frac{\alpha_1 r_1^2}{2}} = \frac{\int d\pi \int r_1 d\rho_1}{2 \int \frac{d\pi}{\alpha_1} \int \frac{d\rho_1}{r_1}}.$$

La valeur moyenne de la fonction de force (énergie potentielle)  $V$  pour tous les systèmes est de même

$$(103) \quad \bar{V} = \frac{\int \frac{V}{\alpha_1} d\pi \int \frac{d\rho_1}{r_1}}{\int \frac{d\pi}{\alpha_1} \int \frac{d\rho_1}{r_1}}.$$



Les intégrations relativement aux momentoïdes peuvent être effectuées facilement à l'aide du calcul esquissé comme il suit :

Soient  $A$  et  $\alpha$  des constantes, on trouve, par la substitution

$$r = \sqrt{\frac{2A}{\alpha}} \sqrt{x},$$

l'équation suivante :

$$(104) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_{-\sqrt{\frac{2A}{\alpha}}}^{+\sqrt{\frac{2A}{\alpha}}} \sqrt{A - \frac{\alpha r^2}{2}}^\lambda dr &= \sqrt{\frac{2}{\alpha}} A^{\frac{\lambda}{2} + \frac{1}{2}} \int_0^1 x^{-\frac{1}{2}} (1-x)^{\frac{\lambda}{2}} dx \\ &= \sqrt{\frac{2}{\alpha}} A^{\frac{\lambda}{2} + \frac{1}{2}} B\left(\frac{1}{2}, \frac{\lambda}{2} + 1\right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{\alpha}} \frac{\Gamma\left(\frac{\lambda}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\lambda}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{\lambda}{2} + \frac{3}{2}\right)} A^{\frac{\lambda}{2} + \frac{1}{2}}; \end{aligned} \right.$$

$B$  et  $\Gamma$  désignent les fonctions eulériennes connues.

Utilisons d'abord cette formule pour le calcul de l'intégrale

$$J_x = \int r_1^x d\rho_1.$$

Désignons par  $A_k$  la grandeur

$$E - V - \frac{\alpha_{k+1} r_{k+1}^2}{2} - \frac{\alpha_{k+2} r_{k+2}^2}{2} - \dots - \frac{\alpha_\mu r_\mu^2}{2},$$

et par  $A_\mu$  la grandeur  $E - V$ . On a donc

$$r_1 = \sqrt{\frac{2A_1}{\alpha_1}} = \sqrt{\frac{2}{\alpha_1}} \sqrt{A_2 - \frac{\alpha_2 r_2^2}{2}},$$

d'où

$$J_x = \sqrt{\frac{2}{\alpha_1}} \int d\rho_2 \int \sqrt{A_2 - \frac{\alpha_2 r_2^2}{2}}^x dr_2.$$

Le momentoïde  $r_2$  prend ses valeurs extrêmes quand  $r_1 = 0$ , ce qui donne

$$r_2 = \pm \sqrt{\frac{2A_2}{\alpha_2}}.$$

Il faut faire l'intégration relative à  $r_2$  entre ces deux limites. En uti-

lisant la formule (104), on trouve

$$\begin{aligned} J_x &= \left(\frac{2}{\alpha_1}\right)^{\frac{x}{2}} \sqrt{\frac{2}{\alpha_2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{x}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{x}{2} + \frac{3}{2}\right)} \int A_2^{\frac{x}{2} + \frac{1}{2}} d\rho_2 \\ &= \left(\frac{2}{\alpha_1}\right)^{\frac{x}{2}} \sqrt{\frac{2}{\alpha_2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{x}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{x}{2} + \frac{3}{2}\right)} \int d\rho_3 \int_{-\sqrt{\frac{2A_3}{\alpha_3}}}^{+\sqrt{\frac{2A_3}{\alpha_3}}} \left(A_3 - \frac{\alpha_3 r_3^2}{2}\right)^{\frac{x}{2} + \frac{1}{2}} dr_3. \end{aligned}$$

En faisant aussi l'intégration par rapport à  $r_3$  d'après la formule (104), il vient

$$(105) \quad J_x = \left(\frac{2}{\alpha_1}\right)^{\frac{x}{2}} \sqrt{\frac{2}{\alpha_2}} \frac{2}{\alpha_3} \frac{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right]^2 \Gamma\left(\frac{x}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{x}{2} + \frac{4}{2}\right)} \int d\rho_4 \int_{-\sqrt{\frac{2A_4}{\alpha_4}}}^{+\sqrt{\frac{2A_4}{\alpha_4}}} \left(A_4 - \frac{\alpha_4 r_4^2}{2}\right)^{\frac{x}{2} + \frac{2}{2}} dr_4.$$

En continuant exactement de même les autres intégrations, sauf sur  $dr_\mu$  qu'on laissera avec son intégrale et en faisant  $x = -1$ , on trouvera l'intégrale de la formule (97). Il vient

$$\begin{aligned} &\int \int \dots \frac{1}{r_1} dr_2 dr_3 \dots dr_{\mu-1} \\ &= \sqrt{\frac{\alpha_1}{2} \frac{2}{\alpha_2} \frac{2}{\alpha_3} \dots \frac{2}{\alpha_{\mu-1}}} \frac{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right]^{\mu-1}}{\Gamma\left(\frac{\mu-1}{2}\right)} \left(A_\mu - \frac{\alpha_\mu r_\mu^2}{2}\right)^{\frac{\mu-3}{2}}. \end{aligned}$$

En désignant par  $\gamma$  la dernière expression, la valeur moyenne de  $\frac{1}{2} \alpha_\mu r_\mu^2$  pour tous les systèmes dont les coordonnées sont comprises dans les limites (94) est

$$\frac{\overline{\alpha_\mu r_\mu^2}}{2} = \frac{\int_{-\sqrt{\frac{2A_\mu}{\alpha_\mu}}}^{+\sqrt{\frac{2A_\mu}{\alpha_\mu}}} \frac{\alpha_\mu r_\mu^2}{2} \gamma dr_\mu}{\int_{-\sqrt{\frac{2A_\mu}{\alpha_\mu}}}^{+\sqrt{\frac{2A_\mu}{\alpha_\mu}}} \gamma dr_\mu}.$$

En effectuant les intégrations il vient

$$(105_a) \quad \frac{\overline{\alpha_\mu r_\mu^2}}{2} = \frac{A_\mu}{\mu} = \frac{E - V}{\mu}.$$

En laissant dans la formule (105)  $x$  arbitraire et effectuant toutes les intégrations, on aurait

$$J_x = \int r_1^x d\rho_1 = \sqrt{\frac{x}{\alpha_1}} \sqrt{\frac{2}{\alpha_2} \frac{2}{\alpha_3} \cdots \frac{2}{\alpha_\mu}} \frac{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right]^{\mu-1} \Gamma\left(\frac{x}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{x + \mu + 1}{2}\right)} A_\mu^{\frac{x + \mu - 1}{2}}.$$

Au moyen de ces deux dernières formules il sera facile d'obtenir le résultat de toutes les intégrations relatives aux  $r$  contenues dans les formules précédentes. On trouvera ainsi, sans raisonnements nouveaux, la forme définitive de  $dN_1$ ,  $dN_2$  et  $\frac{1}{2} \alpha_1 r_1^2$ . Pour effectuer les intégrations relatives aux  $p$ , la connaissance de la fonction de forces  $V$  serait naturellement nécessaire. Par exemple la probabilité pour que, dans un système soumis aux conditions (94),  $r_\mu$  soit compris entre  $r_\mu$  et  $r_\mu + dr_\mu$ , a pour valeur

$$(106) \quad \frac{dN_1}{dN_2} = \frac{\Gamma\left(\frac{\mu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\mu-1}{2}\right)} \sqrt{\frac{\alpha_\mu}{2}} \frac{\left(A_\mu - \frac{\alpha_\mu r_\mu^2}{2}\right)^{\frac{\mu-3}{2}}}{A_\mu^{\frac{\mu-2}{2}}} dr_\mu.$$

Si l'on pose

$$\frac{1}{2} \alpha_\mu r_\mu^2 = x,$$

on a

$$dr_\mu = \frac{1}{2\sqrt{x}} \sqrt{\frac{2}{\alpha_\mu}} dx.$$

Donc la probabilité pour que, dans un système satisfaisant aux conditions (94),  $r_\mu$  soit positif et  $\frac{1}{2} \alpha_\mu r_\mu^2$  compris entre  $x$  et  $x + dx$  est exprimée par

$$\frac{\Gamma\left(\frac{\mu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\mu-1}{2}\right)} \frac{(A_\mu - x)^{\frac{\mu-2}{2}}}{2 A_\mu^{\frac{\mu-2}{2}}} \frac{dx}{\sqrt{x}}.$$

Puisque, d'ailleurs, pour un  $r_\mu$  négatif la même valeur de  $\frac{1}{2} \alpha_\mu r_\mu^2$  est aussi vraisemblable, il s'ensuit que la probabilité pour que  $\frac{1}{2} \alpha_\mu r_\mu^2$  soit compris entre  $x$  et  $x + dx$ , que  $r_\mu$  soit positif ou négatif, est donnée par

$$(107) \quad \frac{\Gamma\left(\frac{\mu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\mu-1}{2}\right)} \frac{(A_\mu - x)^{\frac{\mu-2}{2}}}{A_\mu^{\frac{\mu-2}{2}}} \frac{dx}{\sqrt{x}}.$$

On peut entendre ici par  $r_\mu$  n'importe lequel des momentoïdes. Si  $\mu$  est très grand et si l'on pose  $A_\mu = \mu \xi$ , l'expression précédente devient

$$(108) \quad e^{-\frac{x}{2\xi}} \frac{dx}{\sqrt{2\pi\xi x}}.$$

Les formules générales donnent, de plus,

$$(109) \quad \frac{\overline{\alpha_1 r_1^2}}{2} = \frac{\alpha_1 J_1}{2J-1} = \frac{A_\mu}{\mu} = \frac{E-V}{\mu},$$

en concordance avec la formule (105<sub>a</sub>).

Il en est évidemment de même pour les autres parties de la force vive correspondant aux divers momentoïdes. Donc

$$(110) \quad \frac{\alpha_1 r_1^2}{2} = \frac{\alpha_2 r_2^2}{2} = \dots = \frac{\alpha_\mu r_\mu^2}{2}.$$

Si donc on a choisi les limites (94) et si la répartition d'états entre les systèmes est telle qu'on l'a supposée (ergodique), nous aurons toujours le droit d'énoncer la conclusion suivante :

Choisissons dans tous les systèmes ceux dont les coordonnées sont comprises dans les limites (94). Désignons par  $\frac{1}{2}\alpha_i r_i^2$  la force vive correspondant à l'un quelconque des momentoïdes et calculons, pour tous les systèmes considérés, la moyenne de toutes les valeurs de la grandeur  $\frac{1}{2}\alpha_i r_i^2$  à une époque quelconque  $t$ . On trouvera la même moyenne pour tous les temps  $t$  et pour toutes les valeurs de l'indice  $i$ ; cette moyenne est égale au quotient par  $\mu$  de la valeur de l'énergie  $E - V$  qui représente la force vive de chaque système pour les valeurs données aux coordonnées.

On ne peut naturellement qu'indiquer l'intégration par rapport aux coordonnées; on trouve alors, pour la valeur moyenne de  $\frac{1}{2}\alpha_i r_i^2$  pour tous les systèmes, une quantité indépendante de l'indice  $i$ ,

$$(111) \quad \frac{\overline{\alpha_i r_i^2}}{2} = \frac{\int \frac{\alpha_i r_i^2}{2} dN_i}{N} = \frac{\int (E - V) \frac{d\pi}{\alpha_1}}{\mu \int \frac{d\pi}{\alpha_1}}.$$

Naturellement, cette égalité ne donne la valeur moyenne de la force vive correspondant à chaque momentoïde que si la répartition est

supposée ergodique. Elle est alors certainement stationnaire. Mais, en général, il peut exister d'autres répartitions stationnaires pour lesquelles ce ne serait plus exact.

Dans le cas particulier où  $V$  est une fonction quadratique homogène des coordonnées, et  $L$  une autre des quantités de mouvement, on peut effectuer l'intégration, relative aux coordonnées, exactement par la même méthode que nous avons employée pour intégrer par rapport aux quantités de mouvement. La formule (103) donne donc

$$(111a) \quad \bar{V} = \bar{L} = \frac{E}{2},$$

en choisissant pour l'ajouter à  $V$  une constante telle que  $V$  s'annule quand tous les points matériels sont dans leur position de repos.

Avant de passer à l'application des théorèmes que je viens d'exposer à la théorie des gaz à molécules polyatomiques, je veux y ajouter encore une considération d'un ordre tout à fait général. Elle n'est pas établie, il est vrai, d'une façon bien rigoureuse au point de vue mathématique; mais elle aide à comprendre de prime abord certains faits d'expérience, et cependant permet peut-être de présumer que l'application de ces théorèmes n'est pas limitée à la théorie des gaz polyatomiques.

### 35. — Relation générale correspondant à l'équilibre de température.

Nous nous représentons maintenant un corps chaud quelconque sous la forme d'un système mécanique tel que ceux dont nous nous sommes occupés jusqu'ici, c'est-à-dire comme un système d'atomes ou de molécules, ou de tout autres particules constituantes, dont la position puisse être déterminée par des coordonnées généralisées.

Toutes les fois qu'un même corps reste abandonné à lui-même avec la même énergie calorifique et soumis aux mêmes conditions extérieures, il prend avec le temps, comme le montre l'expérience, le même état, quel que soit l'état initial d'où il provienne sous ces conditions. Au point de vue de la conception mécanique des phénomènes naturels, il en résulte que l'observation peut atteindre seulement certaines valeurs moyennes; telles sont la force vive moyenne d'une molécule dans une partie finie du corps, la quantité de mouvement qu'emportent en moyenne les molécules pendant un temps fini

à travers une surface finie, etc. Mais ces moyennes ont les mêmes valeurs dans l'immense majorité des cas possibles. Nous appelons chaque état particulier, pour lequel les moyennes ont ces valeurs, un *état probable*.

Même si son état initial n'était pas un état probable, le corps soumis à des conditions extérieures invariables passera donc vite à un état probable et y persistera pendant la durée des observations ultérieures. Aussi, malgré la modification continue du corps, bien qu'il puisse même, de nouveau et de temps à autre, dans un intervalle de temps de longueur inimaginable et dépassant la durée des observations possibles, s'écarter très notablement d'un état probable, il aura pourtant l'apparence d'un corps qui a atteint son état final stationnaire, car toutes les valeurs moyennes accessibles à l'observation resteront invariables.

La méthode la plus parfaite au point de vue mathématique consisterait, pour chaque état déterminé d'un corps chaud donné, à tenir compte des conditions initiales d'où il est parti par hasard, cette fois-là, pour arriver à l'état thermique actuel qui demeurera ensuite longtemps invariable. Mais, puisqu'on arrive toujours aux mêmes valeurs moyennes, quel qu'ait pu être l'état initial, ces valeurs moyennes ne peuvent différer de celles qu'on obtient en imaginant qu'on a affaire, non pas à un seul corps chaud, mais à une infinité de corps chauds, complètement indépendants les uns des autres, contenant la même quantité de chaleur, soumis aux mêmes conditions extérieures, et provenant d'une façon arbitraire de tous les états initiaux possibles. Nous obtiendrons donc les valeurs moyennes valables pour des corps chauds, en envisageant, dans notre représentation mécanique, au lieu d'un seul système mécanique, une infinité de tels systèmes, constitués de façon identique et provenant de conditions initiales différentes et arbitraires. Seulement les valeurs moyennes doivent s'appliquer également à toutes les époques, ce qui aura certainement lieu si l'état moyen de l'ensemble de tous les systèmes reste stationnaire; quant aux états en question, ils ne peuvent pas être uniques, et singuliers, mais ils doivent comprendre tous les états possibles du système.

Ces conditions seront remplies si l'on imagine une infinité de systèmes mécaniques possédant au début une répartition d'états telle que celle que l'on a désignée au n° 32 sous le nom de *distribution ergodique*; nous avons vu, en effet, d'abord que cette répartition d'états est stationnaire et, en second lieu, qu'elle comprend tous les

états possibles compatibles, d'une façon générale, avec l'équation de la force vive.

Donc, très vraisemblablement, les valeurs moyennes trouvées au n° 34 sont valables, non seulement pour l'ensemble de systèmes qui a été défini à cet endroit, mais aussi pour l'état final stationnaire de chaque corps chaud pris isolément; et en particulier très probablement aussi, dans ce cas, l'égalité des forces vives moyennes correspondant à chacun des momentoïdes n'est autre que la relation d'équilibre de température entre les différentes parties du corps chaud. D'ailleurs, il était déjà vraisemblable que la relation d'équilibre de température de plusieurs corps chauds ait une signification mécanique très simple, et indépendante de l'état initial des corps, puisqu'elle n'est pas influencée par la compression, la dilatation ou le déplacement de parties prises isolément.

Substituons à notre système général un système formé de deux gaz différents, séparés par une cloison solide, bonne conductrice de la chaleur; c'est là, évidemment, un cas particulier du cas général considéré plus haut; nous pourrions désigner par quelques-uns des  $r$  les composantes de vitesse du centre de gravité d'une molécule multipliées par sa masse totale. D'après l'équation (110), la force vive moyenne du centre de gravité d'une molécule doit donc avoir la même valeur pour les deux gaz, et de là résulte la loi d'Avogadro.

Cette force vive moyenne devrait d'ailleurs être égale à celle qui correspond à un momentoïde arbitrairement choisi, ce qui détermine le mouvement moléculaire de n'importe quel corps, pourvu qu'il soit en équilibre de température avec le gaz. Par suite, en utilisant un gaz parfait comme substance thermométrique, on devrait trouver, pour chaque momentoïde, l'accroissement de force vive correspondant égal au produit de l'accroissement de température par une constante, la même pour tous les momentoïdes. La chaleur existant dans un corps quelconque, sous forme de force vive du mouvement moléculaire, serait donc égale au produit de la température absolue par le nombre de momentoïdes qui déterminent le mouvement moléculaire et par une constante, la même pour tous les corps et toutes les températures.

Substituons maintenant, à l'un des systèmes mécaniques, un gaz unique à molécules complexes: ce sera un autre cas particulier; la force vive moyenne du centre de gravité de chaque molécule devra alors être égale au triple de la force vive moyenne correspondant à l'un quelconque des momentoïdes qui déterminent le mouvement in-

térieur de la molécule. D'ailleurs, en ce qui concerne les gaz, nous obtiendrons de nouveau ces théorèmes et d'une tout autre façon dans les numéros suivants.

Nous pouvons représenter par six des momentoïdes  $r$  d'un système assujéti uniquement à des forces intérieures les trois composantes de la vitesse du centre de gravité et les flux de quantité de mouvement suivant trois axes rectangulaires. Pour des systèmes ergodiques, la force vive moyenne qui leur correspond est égale à celle qui correspond à un autre momentoïde arbitrairement choisi; elle est donc infiniment petite si le système consiste en de très nombreux atomes. Aussi ces considérations se rapportent en fait à des corps en repos dénués de rotation, même s'ils sont soumis uniquement à des forces intérieures.

Au n° 32, nous nous sommes bornés à étudier les systèmes dans lesquels l'énergie conserve la même valeur; de même, nous pourrions nous limiter de nouveau à des systèmes dans lesquels d'autres grandeurs constantes ont encore la même valeur pendant tout le mouvement d'un système, par exemple les composantes de vitesse du centre de gravité ou les flux de quantité de mouvement, s'il s'agit de systèmes soumis uniquement à des forces intérieures. On doit alors introduire leurs différentielles à la place des différentielles de quelques-unes des quantités de mouvement, comme nous avons introduit au n° 31 la différentielle de l'énergie. On obtient ainsi d'autres distributions d'états stationnaires, non ergodiques. Les théorèmes qui s'y rapportent ne doivent pas être dénués de tout intérêt mécanique; mais nous ne voulons pas les étudier ici de plus près, car nous n'en aurons pas besoin pour ce qui suit (1).

---

(1) Voir BOLTZMANN, *Wien. Sitzungsber.*, II, Vol. LXIII, 1871, p. 704. — MAXWELL, *Camb. Phil. Trans.*, 12, t. III, p. 561. — *Scient. papers*, t. II, p. 730.





---

# CHAPITRE IV.

## GAZ A MOLÉCULES COMPOSÉES.

---

### 36. — Étude spéciale des molécules gazeuses composées.

Revenons aux équations générales du n° 26, qui ne reposent sur aucune autre hypothèse que celles dont on a déduit les principes de la Mécanique. Appliquons-les au cas particulier suivant : un gaz est entouré de toutes parts par un récipient à parois élastiques ; ses molécules ne sont pas forcément toutes semblables ; nous n'excluons donc pas le cas d'un mélange de plusieurs gaz.

Chaque molécule doit être considérée comme un système mécanique tel que ceux que nous avons définis au n° 25. On a posé en principe, dans cette théorie des gaz, que la distance moyenne des centres de gravité de deux molécules ne leur permet d'exercer une action mutuelle que pendant un temps court comparé au temps pendant lequel leur action réciproque est nulle. Nous ne voulons pourtant pas ici écarter le cas où deux ou plusieurs molécules agissent plus longtemps l'une sur l'autre, comme cela se produit dans des gaz partiellement dissociés ; mais nous admettrons toujours qu'à un moment donné le nombre des molécules exerçant une action l'une sur l'autre en une région de l'espace est extrêmement petit, comparé au nombre total des molécules contenues dans le récipient. Il ne doit jamais y avoir, dans le gaz, à exercer et subir des actions réciproques deux à deux, que de petits groupes isolés de molécules dont la distance à toutes les autres molécules soit très grande vis-à-vis de la sphère d'action de celles-ci. Il résulte de là que chaque molécule parcourt un chemin très long depuis le moment où elle sort d'une sphère d'action jusqu'à ce qu'elle rentre dans une autre, de telle sorte qu'on peut prévoir, par les principes du calcul des probabilités, la fréquence des différentes espèces de chocs.

La position d'une molécule d'une espèce donnée (que nous appellerons la *première*) doit être déterminée, ainsi que la position relative de ses particules constituantes, par  $\mu$  coordonnées généralisées  $p_1, p_2, \dots, p_\mu$ . Nous appellerons ces coordonnées et les quantités de mouvement correspondantes  $q_1, q_2, \dots, q_\mu$ , les variables (112)

$$(112) \quad p_1, p_2, \dots, p_\mu, q_1, q_2, \dots, q_\mu.$$

Soient  $r_1, r_2, \dots, r_\mu$  les momentôides correspondants.

Trois coordonnées déterminent la position absolue, dans le récipient, d'un point de la molécule, par exemple de son centre de gravité. Soient, par exemple, les trois coordonnées  $p_1, p_2$  et  $p_3$ , que nous supposerons même être, pour mieux fixer les idées, les coordonnées rectangulaires de ce centre de gravité. L'orientation de la molécule autour de son centre de gravité, et la position relative de ses particules constituantes, sont donc déterminées par les coordonnées restantes.

S'il ne s'exerce aucune force extérieure, on peut choisir indifféremment toutes les places à l'intérieur du récipient. Toutes les valeurs possibles des trois coordonnées  $p_1, p_2$  et  $p_3$  ont donc la même probabilité.

Mais nous n'écartérons pas *a priori* l'existence de toute force extérieure, afin de donner au problème la plus grande généralité possible. Nous aurons donc, en somme, trois sortes de forces, en plus de celles qui peuvent s'exercer entre les molécules et la paroi :

1° Les forces intérieures à la molécule, ou intramoléculaires, s'exerçant entre les différentes particules constituantes d'une même molécule ;

2° Les forces extérieures, telles que la pesanteur, que peuvent exercer sur les molécules les corps placés au dehors du récipient ;

3° Les forces d'action réciproque qui s'exercent entre deux molécules, ou même éventuellement entre un plus grand nombre de molécules, rapprochées d'une façon inusitée.

La fonction de force déterminant les forces des deux premières catégories ne doit dépendre que des coordonnées de la molécule en question. Pour les forces de la dernière catégorie, elle dépendra des coordonnées des différentes molécules en présence qui agissent mutuellement.

Quant aux forces extérieures, nous supposerons encore qu'elles ne changent que très lentement de valeur, en passant d'un point à un

autre de l'intérieur du vase, de telle sorte que nous pourrions partager cet intérieur en éléments de volume  $dp_1 dp_2 dp_3$  choisis comme il suit : quoique chaque élément de volume de cette nature renferme toujours un grand nombre de molécules de chaque espèce, les forces extérieures ne subiront qu'une variation infiniment petite, si l'on y déplace, d'un point à un autre arbitrairement choisi, le centre de gravité d'une molécule, sans modifier autrement la position ni l'état de la molécule. On pourra maintenant choisir indifféremment toutes les places possibles à l'intérieur de cet élément, et cela au moins dans chaque élément de volume, comme on le faisait dans tout le récipient en l'absence de forces extérieures.

### 37. — Application de la méthode de Kirchhoff aux gaz à molécules composées.

Soit, à un moment donné, que nous appellerons *temps zéro*,

$$A_1 e^{-2hE_1} dP_1 \dots dQ_\mu,$$

le nombre des molécules de la première espèce ayant leur centre de gravité dans un parallélépipède arbitrairement situé  $dP_1 dP_2 dP_3$ , pour lesquelles les variables

$$(113) \quad p_1, \dots, p_\mu, \quad q_1, \dots, q_\mu$$

ont des valeurs comprises entre les limites

$$P_1 \text{ et } P_1 + dP_1, \quad \dots, \quad Q_\mu \text{ et } Q_\mu + dQ_\mu,$$

et qui ne sont soumises à l'action d'aucune autre molécule.

Dans cette expression,  $A_1$  et  $h$  sont des constantes dont la première  $A_1$  est différente suivant les espèces de molécules, et dont la seconde  $h$  a toujours même valeur.

Quant à  $E_1$ , ce sera la valeur de la somme de la force vive totale d'une molécule et de la fonction de force des forces intramoléculaires et extérieures s'exerçant sur la même molécule, au temps zéro. Ce que nous entendons par cette fonction de force, c'est la fonction dont les dérivées partielles prises par rapport aux coordonnées, et changées de signes, représentent les forces; de telle sorte que  $E_1$  représente l'énergie totale de la molécule, qui reste invariable tant qu'il ne se produit aucune action mutuelle entre elle et les voisines.

Il résulte de là que le nombre des molécules de première espèce qui ne sont soumises à aucune action réciproque d'autres molécules et pour lesquelles, au temps zéro, les variables (112) sont comprises dans un champ G infiniment petit d'ordre  $2\mu$ , comprenant les valeurs

$$(114) \quad P_1, P_2, \dots, P_\mu, \quad Q_1, Q_2, \dots, Q_\mu,$$

est donné par

$$(115) \quad dN_1 = A_1 e^{-2hE_1} \int dP_1 \dots dQ_\mu,$$

l'intégration étant étendue au champ G.

Le centre de gravité doit pouvoir encore se déplacer suffisamment à l'intérieur du champ G, pour que l'expression (115) représente encore un nombre très grand de molécules, bien que toutes les variables soient comprises entre des limites très rapprochées.

Supposons qu'une molécule de première espèce, sans exercer d'action réciproque sur aucune autre, se meuve seulement sous l'influence des forces intérieures et extérieures. Les variables (112) partent pour elle, au début du temps, des valeurs initiales (114), et elles ont, au bout d'un temps quelconque  $t$ , les valeurs

$$(116) \quad p_1, p_2, \dots, q_\mu.$$

Ici ces lettres représentent des valeurs déterminées des variables, et non pas seulement ces variables en général comme dans la désignation (112).

Soit  $\varepsilon_1$  la valeur que prend au temps  $t$  l'énergie totale, c'est-à-dire la somme de la force vive et de la fonction de force des forces intramoléculaires et extérieures; on a, d'après le principe de la conservation de l'énergie,

$$(117) \quad \varepsilon_1 = E_1.$$

Supposons maintenant que toutes les molécules pour lesquelles les valeurs des variables (112) sont situées à l'origine du temps dans le champ G, se déplacent sous la seule influence des forces extérieures et intérieures, sans qu'il y ait d'action réciproque avec d'autres; les valeurs de ces variables (112) formeront au temps  $t$  un champ nouveau que nous appellerons *le champ g*. Il comprend naturellement les valeurs (116).

D'abord, s'il ne s'exerce absolument aucune action réciproque, entre les différentes molécules d'une même espèce, ni entre les mo-

lécules d'espèces différentes, ce seront les mêmes molécules pour lesquelles les variables seront au temps zéro comprises dans le champ  $G$ , et au temps  $t$  dans le champ  $g$ . Donc, en désignant par  $dn_1$  le nombre de ces dernières,  $dn_1$  sera aussi représenté par l'expression (115), et l'on aura

$$dn_1 = A_1 e^{-2hE_1} \int dP_1 \dots dQ_\mu.$$

Mais l'équation (55) donne

$$\int dP_1 \dots dQ_\mu = \int dp_1 \dots dq_\mu,$$

la dernière intégration s'étendant au champ  $g$  qui correspond à  $G$  au bout du temps  $t$ . En tenant compte de cette égalité et de l'égalité (117), il vient

$$(118) \quad dn_1 = A_1 e^{-2h\varepsilon_1} \int dp_1 \dots dq_\mu.$$

Cette dernière expression ne diffère de l'expression (115) qu'en ce que les valeurs des variables (116) y remplacent les valeurs (114),  $\varepsilon_1$  étant ainsi substitué à  $E_1$  et le champ  $g$  au champ  $G$ . D'ailleurs la formule (115) est valable pour des valeurs quelconques des variables et du champ qui les comprend : donc la formule (118) représente aussi le nombre des molécules de la première espèce pour lesquelles les valeurs des variables (112) sont, au temps zéro, comprises dans le champ  $g$ . Il en résulte que le nombre des molécules de première espèce dont les variables ont des valeurs comprises dans ce champ  $g$ , ne varie pas avec le temps.

Remarquons enfin que le champ  $G$  et, par conséquent, aussi le champ  $g$  ont été choisis d'une façon entièrement arbitraire. La conclusion précédente s'applique donc à n'importe quel champ, c'est-à-dire que le nombre des molécules pour lesquelles les variables (112) sont comprises dans un champ quelconque ne subit, pendant un temps quelconque  $t$ , aucune altération. La répartition reste donc stationnaire, si l'on ne considère que le mouvement intramoléculaire.

33. — Les variables qui déterminent l'état des molécules peuvent être comprises entre des limites très rapprochées pour un très grand nombre de molécules.

Dans ce qui précède, nous avons supposé que les limites des champs  $G$  et  $g$  étaient très resserrées, et pourtant notre raisonnement admet que pour un très grand nombre de molécules les valeurs des variables soient comprises à l'intérieur de ces champs. Cela n'offre aucune difficulté s'il ne s'exerce aucune force extérieure. Tous les points de l'intérieur du récipient se comportent alors exactement de même si l'on veut les choisir pour y fixer le centre de gravité d'une molécule. Le champ

$$\Gamma = \iiint dP_1 dP_2 dP_3,$$

à l'intérieur duquel doit se trouver le centre de gravité d'une molécule, n'a pas besoin d'être infiniment petit; on peut le choisir avec la grandeur que l'on veut, puisqu'on peut l'étendre à tout l'intérieur du récipient, dont les dimensions sont arbitraires. Seul le champ qui contient les variables restantes  $p_4, \dots, q_\mu$ , et que nous désignerons symboliquement par  $\frac{G}{\Gamma}$ , doit être infiniment petit d'ordre  $2\mu - 3$ .

Nous avons donc en somme deux grandeurs, dont l'une, à savoir le champ  $G$ , peut être choisie d'un ordre de grandeur arbitraire, tandis que l'autre, à savoir le champ  $\frac{G}{\Gamma}$ , doit être très petite; et il n'y a d'ailleurs aucune espèce de relation entre les ordres de grandeur de l'une et de l'autre. Les différentielles  $dp_4, \dots, dq_\mu$  expriment simplement que nous pouvons choisir le champ  $\frac{G}{\Gamma}$  aussi petit que nous voulons. Mais, une fois ce choix fait, et ce champ  $\frac{G}{\Gamma}$  bien défini, nous pouvons choisir le champ  $\Gamma$ , dont l'ordre de grandeur est complètement indépendant, assez grand pour que le champ  $G$  contienne encore un nombre très considérable de molécules.

Mais, dans le cas contraire où il y a des forces extérieures, la grandeur du champ  $\Gamma$  a une limite supérieure. Il faut en effet que ce champ soit assez petit pour qu'on puisse encore y considérer les forces extérieures comme constantes. Il faut donc considérer comme infiniment petits d'ordre  $2\mu$  le champ  $G$  et aussi, par conséquent, le champ  $g$ ; quant à la condition que chacun de ces champs renferme les va-

leurs des variables d'un très grand nombre de molécules, elle ne pourrait être remplie que si le nombre des molécules comprises dans l'unité de volume était infini, au sens mathématique du mot. Or nous l'avons supposé, dans cette théorie des gaz, très grand, mais cependant fini. Il en résulte que, dans ce cas, la condition que nous cherchons à réaliser n'est qu'un idéal, dont nous pourrions cependant attendre quelque concordance avec la réalité expérimentale pour les raisons qui suivent.

Nous supposons à chaque instant, dans la théorie moléculaire, que les lois des phénomènes observés dans la nature ne s'écartent pas essentiellement des limites dont elles s'approcheraient pour des molécules infiniment petites et en nombre infiniment grand. Nous avons déjà exposé cette manière de voir dans la première Partie, et nous l'avons justifiée à la fin du n° 6. Elle est absolument indispensable pour toute application du Calcul infinitésimal à la théorie moléculaire; sans elle, nos modes de représentation, toujours liés à des nombres très grands mais finis, ne se laisseraient pas, en général, appliquer avec rigueur à des grandeurs se comportant comme si elles étaient continues. Cette hypothèse apparaîtra comme clairement justifiée, si l'on songe aux expériences prouvant directement la constitution atomique de la matière : même dans l'entourage immédiat du plus petit corpuscule en suspension dans un gaz, le nombre des molécules est déjà si grand que, par n'importe quel procédé et même pendant un temps très court, on ne doit pas espérer pouvoir constater un écart observable entre les phénomènes réels et leur limite pour un nombre infini de molécules.

Mais nous devons aussi vérifier que cette manière de voir est d'accord avec l'expérience, en calculant les limites dont s'approchent les lois des phénomènes, quand le nombre des molécules va en croissant indéfiniment et leurs dimensions en décroissant indéfiniment. D'ailleurs, en calculant ces limites, nous avons encore en fait deux grandeurs dont les ordres de petitesse sont arbitraires et indépendants l'un de l'autre : les dimensions des éléments de volume et celles des molécules; pour chaque ordre de grandeur donné des éléments de volume, nous pouvons encore choisir les dimensions des molécules assez petites pour que chaque élément de volume en contienne encore un très grand nombre dont les propriétés soient comprises entre des limites données très resserrées.

Si l'on regarde avec Kirchhoff les expressions (115) et (118) comme de simples évaluations d'un degré de probabilité, on peut certes aussi

bien considérer ces expressions comme des fractions, ou même comme des grandeurs très petites : mais, par là, on perd beaucoup en clarté. Nous y reviendrons à la fin de ce Livre, au n° 92.

### 39. — Considération des chocs de deux molécules.

Nous n'avons pas encore considéré jusqu'ici l'action réciproque de deux molécules ; il nous faut rechercher à quelles conditions la répartition initiale des états des molécules ne sera pas modifiée par ces chocs. A cet effet, nous allons étudier la probabilité qu'il peut y avoir pour qu'il se trouve des groupes de plusieurs molécules. Nous restreindrons d'abord notre raisonnement en supposant que l'action réciproque simultanée de plus de deux molécules est si extraordinairement rare, que son influence est entièrement négligeable, et qu'il est inutile d'en tenir compte. En d'autres termes, nous nous limitons à la considération des *paires* de molécules.

Au début du temps, la formule (115) nous donne encore le nombre des molécules de première espèce pour lesquelles les variables (112) sont comprises dans le champ G renfermant les valeurs (114), et dont aucune n'est soumise à l'action réciproque d'une autre.

Désignons encore par

$$(119) \quad P_{\mu+1}, P_{\mu+2}, \dots, P_{\mu+\nu}, \quad Q_{\mu+1}, \dots, Q_{\mu+\nu}$$

les coordonnées et les quantités de mouvement qui fixent la position et l'état d'une molécule d'une espèce différente des premières (nous l'appellerons *de seconde espèce*). Pour le moment, nous ferons abstraction d'une troisième espèce de molécules. D'ailleurs, nos conclusions peuvent s'étendre sans la moindre difficulté au cas où plus de deux molécules exercent en même temps des actions mutuelles : le mode d'exposition est seulement encore plus pénible.

Le nombre des molécules de deuxième espèce pour lesquelles les variables (119) sont comprises dans un champ H renfermant les valeurs

$$(120) \quad P_{\mu+1}, \dots, Q_{\mu+\nu},$$

et telles qu'il n'y ait d'action réciproque entre aucune d'elles et n'importe quelle autre molécule, sera désigné, à l'instant initial, par

$$(121) \quad dN_2 = A_2 e^{-2hE_2} \int dP_{\mu+1} \dots dQ_{\mu+\nu},$$



l'intégration étant étendue au champ H.  $A_2$  désigne une constante.  $E_2$  est l'énergie totale de la molécule de seconde espèce en question.

Les centres de gravité de toutes ces molécules, tant de première que de seconde espèce, doivent d'ailleurs se trouver répartis tout à fait irrégulièrement à l'intérieur d'espaces tels que les forces extérieures puissent y être regardées comme à peu près constantes; de cette façon, dans le calcul des probabilités, on pourra regarder comme complètement indépendants l'un de l'autre les deux événements suivants : 1° les variables concernant une molécule de première espèce sont renfermées dans le champ G, et 2° celles qui concernent une molécule de seconde espèce sont contenues dans le champ H. C'est donc le produit des deux expressions (115) et (121), c'est-à-dire l'expression

$$(122) \quad dN_{12} = A_1 A_2 e^{-2h(E_1+E_2)} \int dP_1 \dots dQ_\mu dP_{\mu+1} \dots dQ_{\mu+\nu},$$

qui donnera, à l'instant initial, le nombre des couples de molécules tels que l'une d'elles, de première espèce, ait les valeurs de ses variables comprises dans le champ G, et que l'autre, de seconde espèce, ait les valeurs des siennes comprises dans le champ H. Nous exprimerons l'intégration par un signe unique d'intégrale et nous appellerons *champ J de toutes les variables* le champ total auquel on doit l'étendre : on devra donc entendre par *champ J*, l'ensemble des champs G et H.

Naturellement des expressions analogues à (122) sont valables quand les molécules du couple considéré appartiennent toutes deux à la première espèce, ou bien toutes deux à la seconde espèce.

Les ordres de grandeur des différents domaines doivent ici être choisis très différents. Quand il n'y a pas de forces extérieures, on peut encore regarder le champ

$$\Gamma = \iiint dP_1 dP_2 dP_3,$$

à l'intérieur duquel se trouve le centre de gravité de la première molécule, comme égal au volume tout entier du récipient qui contient le gaz, c'est-à-dire comme un champ de grandeur arbitraire. On peut alors considérer  $P_{\mu+1}$  comme désignant la différence des coordonnées  $x$  des centres de gravité des deux molécules, et, d'une façon analogue,  $P_{\mu+2}$  et  $P_{\mu+3}$  comme désignant la différence des  $y$  et des  $z$  correspondants. Cela ne nuit pas à la validité de l'expression (121), où  $P_{\mu+1}$ ,  $P_{\mu+2}$ ,  $P_{\mu+3}$  désignaient simplement les coordonnées du centre

de gravité de la molécule de seconde espèce, car, pour celle-ci, chaque position dans l'espace a la même probabilité. En étendant ainsi le champ  $\Gamma$ , l'expression (115), à savoir :

$$dN_1 = A_1 e^{-2\mu E_1} \int dP_1 \dots dQ_\mu,$$

donnera le nombre des molécules de première espèce contenues dans le vase tout entier, pour lesquelles les variables (113) sont comprises dans le champ

$$\int dP_1 \dots dQ_\mu,$$

champ infiniment petit d'ordre  $2\mu - 3$ . A chacune de ces molécules correspond un élément de volume

$$\int dP_{\mu+1} dP_{\mu+2} dP_{\mu+3},$$

occupant dans toutes exactement la même position relativement au centre de gravité; le nombre de ces éléments de volume est donc égal au nombre  $dN_1$  donné par la formule (115), et leur volume total est égal à

$$dN_1 \iiint dP_{\mu+1} dP_{\mu+2} dP_{\mu+3}.$$

Le nombre des molécules de seconde espèce situées dans tous ces éléments de volume, et dont les autres variables sont contenues dans le champ

$$\int dP_{\mu+1} \dots dQ_{\mu+\nu},$$

est égal, d'après l'équation (121), à

$$dN_1 A_2 e^{-2\nu E_2} \int dP_{\mu+1} \dots dQ_{\mu+\nu}.$$

Mais ceci est aussi égal au nombre  $dN_{1,2}$  des couples de molécules pour lesquels les variables prises ensemble sont contenues dans le champ  $J$ , ce qui est d'accord avec la formule (122). Nous obtenons donc à présent par de simples dénombrements cette formule (122), que nous avons d'abord déduite du théorème concernant la probabilité de la production simultanée de plusieurs événements.

Dans le cas où il y a des forces extérieures, le champ

$$\Gamma = \iiint dP_1 dP_2 dP_3$$

doit être choisi assez petit pour que les forces extérieures y soient sensiblement invariables; mais, en revanche, ce champ doit être beaucoup plus grand que l'espace tout entier occupé par la sphère d'action de deux telles molécules exerçant une action mutuelle l'une sur l'autre, de façon qu'il puisse contenir un nombre énorme des couples de molécules pour lesquels les variables sont à l'intérieur du champ J.

Quant au champ du centre de gravité de la seconde molécule, on doit le regarder comme extrêmement petit, comparé au champ  $\Gamma$ .

Si tous les champs sont infiniment petits, et si l'unité de volume ne renferme qu'un nombre fini de molécules, les valeurs des variables ne peuvent, naturellement, plus être contenues dans ces champs pour un grand nombre de molécules, et en même temps être comprises entre des limites infiniment resserrées au sens mathématique du mot. Dans le cas où il existe des forces extérieures, le seul problème qui se pose encore, c'est donc de chercher les limites vers lesquelles tendraient les phénomènes si le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume était infini et en supposant que les phénomènes réels ne s'écartent pas sensiblement de ces limites (comparez le n° 38).

Nous désignerons encore par  $p_{\mu+1}$ ,  $p_{\mu+2}$ ,  $p_{\mu+3}$ , au lieu des coordonnées du centre de gravité de la deuxième molécule, les différences des coordonnées des centres de gravité des deux molécules, et la formule (121) restera valable comme précédemment. De là résulte que l'on peut calculer le nombre  $dN_{1,2}$  comme on l'a fait plus haut, en l'absence de forces extérieures, et l'on obtient encore pour ce nombre la valeur (122).

Comme nous négligeons provisoirement les cas où il y a des actions réciproques entre plus de deux molécules à la fois, nous n'avons à considérer que les groupes de deux molécules entre lesquels il se trouve y avoir action réciproque juste à l'instant initial. Considérons encore, en premier lieu, un couple de molécules dont l'une soit de première espèce et l'autre de seconde espèce. L'expression

$$(123) \quad dN'_{1,2} = A_1 A_2 e^{-2\psi(E_1+E_2+\Psi)} \int dP_1 \dots dQ_{\mu+\nu}$$

donne le nombre des couples de ce genre, dont les molécules se sont trouvées exercer une action l'une sur l'autre juste à l'instant initial et pour lesquels les variables déterminant la position et l'état de chacune des deux molécules sont comprises dans un champ J

infiniment petit d'ordre  $2(\mu + \nu)$ . Ce champ  $J$  doit encore comprendre des valeurs définies, données, des variables (112) et (119), valeurs que nous désignerons comme précédemment par  $P_1 \dots Q_\mu$  et  $P_{\mu+1} \dots Q_{\mu+\nu}$ , et que nous appellerons comme ci-dessus *les valeurs* (114) et (120), bien que, naturellement, elles ne puissent pas coïncider numériquement avec celles qui ont été désignées plus haut de la même façon : avec ces valeurs des variables il n'y avait pas alors d'actions mutuelles et il y en a maintenant. Dans la formule (123), l'intégration doit être étendue au champ  $J$ . Quant à  $\Psi$ , c'est la valeur de la fonction de force des forces d'action mutuelle, c'est-à-dire de celles qui agissent entre les particules constituantes de l'une et de l'autre molécule pendant la durée de leur action réciproque. La constante additive qui s'ajoute à  $\Psi$  doit être déterminée de façon à annuler cette fonction pour toutes les distances auxquelles les molécules n'exercent pas d'action mutuelle. Nous pourrons encore désigner par  $p_{\mu+1}, p_{\mu+2}, p_{\mu+3}$  les différences des coordonnées des centres de gravité des deux molécules.

D'ailleurs, on doit encore regarder chaque point situé à l'intérieur d'un élément de volume du récipient, comme représentant avec la même probabilité la position du centre de gravité de la première molécule, dans chacun des couples considérés, à condition que cet élément de volume soit assez petit pour que les forces extérieures puissent y être envisagées comme constantes.

**40. — La distribution d'états admise au n° 37 n'est pas détruite par les chocs.**

Du reste, la formule (123) doit être regardée comme la plus générale et comme renfermant aussi la formule (122) : en effet, elle se ramène à cette dernière, dans le cas où les deux molécules n'ont pas d'action réciproque à l'origine du temps, où, par suite,  $\Psi$  est nul et où le champ  $J$  se subdivise en deux champs séparés  $G$  et  $H$ .

Ici encore, on aura une formule analogue à (123) dans le cas où les deux molécules en question, qui exercent une action l'une sur l'autre, appartiennent à la même espèce.

Laissons maintenant s'écouler un temps arbitraire  $t$ , assez court toutefois pour qu'on puisse négliger les cas où, durant cet intervalle de temps, une même molécule vient à exercer plus d'une fois une action sur une autre molécule et subir l'action réciproque.

Soit un couple de molécules, l'une de première espèce, l'autre de seconde espèce, tel que les variables déterminant la position de la première molécule aient eu, à l'origine du temps, les valeurs (114) et celles qui déterminent la position de la seconde, les valeurs (120); au bout du temps  $t$ , les mêmes variables auront les valeurs

$$(124) \quad p_1, \dots, q_\mu, \quad p_{\mu+1}, \dots, q_{\mu+\nu}.$$

On désignera par  $\varepsilon_1$  pour la première molécule, et par  $\varepsilon_2$  pour la seconde, les valeurs respectives de l'énergie totale, en y comprenant seulement la force vive et la somme des fonctions de force correspondant aux forces intérieures et extérieures, mais non celle qui correspond aux actions mutuelles; la valeur de cette dernière fonction de force sera désignée par  $\psi$ . Naturellement, les valeurs (124) sont encore, numériquement parlant, différentes des valeurs (116) et (119), bien qu'elles soient désignées par les mêmes lettres.

On appellera *champ i* celui que remplissent, au bout du temps  $t$ , les valeurs des variables caractérisant la position et l'état des deux molécules, si les valeurs des mêmes variables remplissaient le champ J à l'origine du temps.

On peut, dans tous les cas, regarder l'ensemble des deux molécules comme un système mécanique auquel l'équation analogue à l'équation (55) est applicable, ce qui donne

$$(125) \quad \int dp_1 \dots dq_{\mu+\nu} = \int dP_1 \dots dQ_{\mu+\nu},$$

la seconde intégrale étant étendue au champ J, et la première au champ correspondant  $i$ . Cette équation est valable, que les deux molécules à l'origine du temps ou bien à l'époque  $t$  exercent une action réciproque ou non. Elle est également valable si les deux molécules n'exercent jamais d'action réciproque pendant tout cet intervalle de temps  $t$ : dans ce cas, chacun des champs J et  $i$  se résout en deux champs séparés, qui sont G et H pour le premier,  $g$  et  $h$  pour le second. On a, de plus, en général, par suite du principe de la conservation de l'énergie,

$$(126) \quad E_1 + E_2 + \Psi = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \psi.$$

Cette dernière équation, elle aussi, est valable, qu'il y ait ou non action réciproque: en effet, pour toutes les époques où il n'y en a pas, la fonction de force correspondante s'annule tout simplement.

L'expression (123) désigne toujours le nombre des couples de mo-

lécules, tels que les valeurs des variables déterminant leur position et leur état aient rempli le champ  $J$  à l'origine du temps. Eu égard aux équations (125) et (126), cette expression devient

$$(127) \quad dn'_{12} = A_1 A_2 e^{-2h(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \psi)} \int dp_1 \dots dq_{\mu+\nu},$$

l'intégration s'étendant au champ  $i$  qui correspond au champ  $J$ .

Mais les couples de molécules, dont les variables ont des valeurs remplissant le champ  $J$  à l'origine du temps, sont identiques aux couples de molécules dont les variables ont des valeurs remplissant le champ  $i$  à l'époque  $t$ . La formule (127) donne donc aussi le nombre de ces derniers. Mais on peut encore employer la formule (123), applicable dans tous les cas, pour calculer le nombre des couples de molécules dont les valeurs des variables remplissaient le champ  $i$  à l'origine du temps : il suffit d'y remplacer  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\Psi$  et le champ d'intégration  $J$  respectivement par  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\psi$  et le champ  $i$ . Cette substitution redonne simplement l'expression (127), et ce résultat est encore tout à fait indépendant de l'existence ou de l'absence d'actions mutuelles au temps zéro, au temps  $t$  et, en général, à un instant quelconque compris dans cet intervalle de temps. Mais le champ  $J$  et, par suite aussi, le champ  $i$  que le premier détermine, sont complètement arbitraires : donc, le nombre des couples de molécules dont les variables ont des valeurs comprises à l'intérieur de champs arbitrairement choisis est le même au temps zéro et au temps  $t$ ; la répartition des états reste donc encore stationnaire, même en considérant les chocs de molécules.

On voit de suite qu'on peut appliquer des considérations tout à fait analogues aux couples dont les deux molécules sont de même espèce, appartiennent au même gaz; et aussi qu'on peut les étendre d'une façon tout à fait semblable au cas où plus de deux gaz différents sont enfermés dans le même récipient.

On a jusqu'ici choisi le temps  $t$  assez petit pour qu'on puisse faire abstraction des molécules qui, deux fois pendant cet intervalle, viennent à exercer une action sur une autre molécule et subir l'action réciproque. Mais, comme on l'a vu, la distribution des états au temps  $t$  est exactement la même qu'au temps zéro : on peut donc encore appliquer la même conclusion à un intervalle de temps égal, puis encore à un autre, etc. On voit donc que la répartition des états doit rester toujours stationnaire. De plus, pour calculer la probabilité d'un choc se produisant d'une façon déterminée entre deux molécules, nous

avons admis qu'on puisse regarder comme des événements absolument indépendants l'un de l'autre ces deux faits que chacune des deux molécules, respectivement, se trouve dans l'état où elle est réellement; cela doit encore être vrai pour toutes les époques ultérieures. Ainsi donc, selon notre hypothèse, chaque molécule venant de l'endroit où, pour la dernière fois, il y avait action réciproque entre elle et une autre molécule, et se dirigeant vers celui où la prochaine action réciproque se produira, passe parmi de très nombreuses autres molécules; par suite, l'état du gaz au second endroit est complètement indépendant de l'état du gaz au premier endroit, et est déterminé par les lois des probabilités seulement. Mais, naturellement, il faut songer que ce sont là justement des lois de probabilités. Pratiquement, on négligera de considérer la possibilité d'un écart; cependant, dans le cas où le nombre des molécules est fini, si extraordinairement petite et inimaginable que soit la probabilité de cet écart, elle n'est pas nulle : dans chaque cas déterminé donné, les lois des probabilités permettent même de la calculer numériquement et elle s'annule seulement pour le cas limite où l'on a affaire à une infinité de molécules.

#### 41. — Généralisations.

Nous nous sommes imposé une restriction en admettant que les cas où plus de deux molécules exercent des actions mutuelles ne jouent aucun rôle. Mais on conçoit que cette restriction n'a été faite que pour simplifier le raisonnement, qui serait tout aussi rigoureux sans elle. On pourrait calculer la probabilité de l'existence de groupes de trois molécules ou davantage, absolument comme on a discuté celle de l'existence de certains couples de molécules; on trouverait que la loi n'est pas modifiée non plus par des actions mutuelles quelconques de deux ou plusieurs molécules : la répartition d'états représentée par une formule analogue à la formule (123) est stationnaire. De même, l'influence des parois, laissée de côté jusqu'ici, peut conserver à cette distribution son caractère stationnaire, dans le cas où les molécules sont renvoyées par la paroi exactement comme s'il se trouvait de l'autre côté un gaz de constitution identique. Naturellement, tout autre mode d'action des parois exigerait de nouveaux calculs. D'ailleurs, il est évident aussi que, avec des vases de dimensions suffisantes, l'influence des parois ne s'étend pas beaucoup à l'intérieur.

Nous n'avons pas, à la vérité, prouvé dans ce qui précède que la répartition exprimée par la formule (123) soit, dans tous les cas, la seule distribution stationnaire possible. On ne peut pas en fournir la preuve avec cette généralité, puisque, en fait, il existe d'autres distributions particulières d'états que l'on peut obtenir également stationnaires. Ce serait, par exemple, le cas de molécules gazeuses toutes formées de points matériels qui auraient tous été placés primitivement dans un plan ou sur une droite, les parois étant partout perpendiculaires à ce plan ou à cette droite. Mais ce sont là des répartitions spéciales pour lesquelles toutes les variables ne prennent qu'un nombre relativement petit de valeurs, parmi toutes celles qui sont possibles, tandis que la formule (123) fournit une distribution d'états dans laquelle toutes les variables peuvent prendre toutes les valeurs possibles.

D'ailleurs, on n'imagine guère, *a priori*, qu'il puisse exister plusieurs répartitions stationnaires pour lesquelles toutes les variables parcourent toutes les valeurs, sans restriction, qui sont possibles pour elles. De là vient encore l'analogie complète que montrent la répartition représentée par la formule (123) et celle que l'on trouve pour les gaz à molécules monoatomiques. Cette analogie a sa raison intrinsèque bien déterminée.

Par exemple, au jeu de loto, chaque quine particulière donnée a rigoureusement la même probabilité que la quine 12345, et cette dernière a seulement l'avantage sur les autres de posséder une propriété déterminée bien tranchante, qui n'appartient à aucune autre. Dans le cas qui nous occupe, la répartition d'états la plus probable ne possède ce caractère de probabilité que parce que l'immense majorité des répartitions également possibles présentent ces mêmes valeurs moyennes qui les rendent reconnaissables à l'observation (<sup>1</sup>). La répartition la plus probable est donc celle qui admet le plus grand nombre de permutations des valeurs individuelles des variables, entre les molécules considérées isolément, sans changement de ces valeurs moyennes. J'ai déjà montré dans la première Partie (n° 6) comment, en supposant le gaz constitué par des molécules monoatomiques, cette condition mathématique conduit à la loi de répartition de Maxwell. Sans entrer à ce propos dans le détail, je ferai cependant remarquer que les déductions faites à ce sujet ne doivent pas s'appliquer seulement au cas des molécules monoatomiques, mais

---

(<sup>1</sup>) Le criterium pour la possibilité égale est fourni par le théorème de Liouville.



qu'on peut aussi en établir de tout à fait analogues pour les gaz à molécules polyatomiques. Dans ce cas, les momentoïdes correspondant aux coordonnées généralisées jouent donc exactement le même rôle que les composantes de la vitesse du centre de gravité dans le cas des molécules monoatomiques; la fonction de force des actions extérieures et intérieures réunies joue le même rôle que précédemment la fonction de force des actions extérieures seules; de sorte que nous obtenons immédiatement la formule (123) comme généralisation des formules trouvées dans la première Partie.

Que la formule (123) soit la seule qui corresponde à l'équilibre thermique, c'est ce que nous chercherons à rendre vraisemblable dans le Chapitre VII pour plusieurs raisons; nous en donnerons aussi une preuve directe dans quelques-uns des cas particuliers les plus simples. Mais ici, pour ne pas fatiguer le lecteur en restant trop longtemps dans un sujet trop abstrait, nous nous contenterons provisoirement des propositions établies à l'aide de la formule (123), et nous en déduirons les conséquences les plus importantes.

#### 42. — Valeur moyenne de la force vive correspondant à un momentoïde.

Considérons d'abord le cas où le récipient contient plusieurs gaz, dont aucun toutefois n'a subi de dissociation partielle. Dans ce cas, à chaque instant, le nombre des molécules qui exercent une action mutuelle l'une sur l'autre est infiniment petit comparé au nombre de celles qui n'ont d'action sur aucune autre, et il est permis, dans le calcul des moyennes, de considérer seulement ces dernières, auxquelles se rapporte la formule (118).

Introduisons dans cette formule, au lieu des quantités de mouvement  $q_1, q_2, \dots, q_\mu$ , les momentoïdes correspondants  $r_1, r_2, \dots, r_\mu$ ; le nombre des molécules de l'espèce en question, pour lesquelles les coordonnées et les momentoïdes sont compris dans un champ quelconque  $K$  renfermant les valeurs

$$(128) \quad p_1, p_2, \dots, p_\mu, r_1, \dots, r_\mu,$$

sera donné par l'expression

$$(129) \quad dn = \Lambda e^{-2h\varepsilon} \int dp_1 \dots dp_\mu dr_1 \dots dr_\mu,$$

valable pour chaque espèce de gaz, quelle qu'elle soit, contenu dans

le récipient ; en effet, dans la conversion des variables  $q$  en variables  $r$ , le déterminant est égal à 1. La constante  $h$  doit avoir la même valeur pour tous les gaz en présence renfermés dans le même récipient. La constante  $A$ , au contraire, peut avoir une valeur différente pour chaque espèce de gaz.  $\epsilon$  est la somme de l'énergie cinétique d'une molécule et de la fonction de force des forces extérieures et intramoléculaires de la même molécule, fonction de force que nous appellerons maintenant  $V$ .

On a, comme on l'a vu, pour l'énergie cinétique d'une molécule, l'expression

$$L = \frac{1}{2} (\alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_\mu r_\mu^2) = \frac{1}{2} \sum \alpha r^2,$$

le premier terme désignant à nouveau la partie de la force vive définie par le premier momentoïde.

Choisissons le champ  $K$  de la façon la plus simple, c'est-à-dire de façon qu'il contienne toutes les combinaisons de valeurs pour lesquelles les coordonnées sont comprises entre les limites

$$(130) \quad p_1 \text{ et } p_1 + dp_1, \quad \dots, \quad p_\mu \text{ et } p_\mu + dp_\mu,$$

et les momentoïdes entre les limites

$$(131) \quad r_1 \text{ et } r_1 + dr_1, \quad \dots, \quad r_\mu \text{ et } r_\mu + dr_\mu;$$

on aura

$$(132) \quad dn = A e^{-h(2V + \sum \alpha r^2)} dp_1 dp_2 \dots dr_\mu.$$

Ceci est le nombre des molécules de n'importe quelle espèce déterminée, pour lesquelles les valeurs des variables sont comprises entre les limites (130) et (131).

La valeur moyenne de la portion  $\frac{1}{2} \alpha_i r_i^2$  de la force vive, qui dépend du momentoïde  $r_i$  pour une valeur quelconque de l'indice  $i$ , a la valeur suivante :

$$(133) \quad \frac{1}{2} \frac{\alpha_i r_i^2}{\alpha_i r_i^2} = \frac{\int \alpha_i r_i^2 dn}{2 \int dn} = \frac{\int \alpha_i r_i^2 e^{-h(2V + \sum \alpha r^2)} dp_1 \dots dr_\mu}{2 \int e^{-h(2V + \sum \alpha r^2)} dp_1 \dots dr_\mu},$$

le signe unique d'intégrale désignant une intégration étendue à toutes les valeurs possibles des différentielles.

Si l'on effectue d'abord, au numérateur comme au dénominateur, l'intégration par rapport à  $r_i$ , on peut, dans l'un comme dans l'autre,

faire sortir tous les facteurs qui ne contiennent pas  $r_i$  du signe qui exprime l'intégration par rapport à  $r_i$ . L'expression qui se place avant le signe d'intégration est alors exactement la même au numérateur et au dénominateur. L'intégrale par rapport à  $r_i$  a pour expression au numérateur

$$\int \alpha_i r_i^2 e^{-h\alpha_i r_i^2} dr_i$$

et au dénominateur

$$2 \int e^{-h\alpha_i r_i^2} dr_i.$$

Pour trouver ici les limites d'intégration, il faut songer que toutes les valeurs de  $-\infty$  à  $+\infty$  sont possibles pour la vitesse  $p$  suivant laquelle varie chaque coordonnée. Les  $r$  sont des fonctions linéaires des  $p$  et peuvent, par suite, prendre également toutes les valeurs de  $-\infty$  à  $+\infty$ . Ce sont donc les limites d'intégration qu'il faut prendre pour  $r_i$ .

En intégrant par parties la première intégrale, ou bien en calculant les deux intégrales par la formule (39) du n° 7 de la première Partie, on aura

$$\int \alpha_i r_i^2 e^{-h\alpha_i r_i^2} dr_i = \frac{1}{2h} \int e^{-h\alpha_i r_i^2} dr_i.$$

On peut maintenant mettre au numérateur le facteur  $\frac{1}{2h}$ , au dénominateur le facteur 2 devant tous les signes d'intégration; alors les expressions multipliées par chacun de ces facteurs au numérateur et au dénominateur deviendront égales; on peut simplifier les deux termes et l'on obtient

$$(134) \quad \frac{1}{2} \overline{\alpha_i r_i^2} = \frac{1}{4h}, \quad \bar{L} = \frac{\mu}{4h}.$$

$\bar{L}$  désigne la valeur moyenne de la force vive totale d'une molécule de l'espèce considérée. La force vive correspondant à chaque momentaïde a donc en moyenne la même valeur et, par suite, elle est la même pour toutes les espèces de gaz, puisque  $h$  a la même valeur pour toutes. De même que dans la première Partie, page 128, cette loi peut aussi être étendue à des gaz qui seraient en équilibre thermique, étant séparés l'un de l'autre par une paroi bonne conductrice de la chaleur.

Jusqu'ici, nous avons toujours intégré séparément par rapport à chaque  $p$  et à chaque  $r$ , indépendamment des autres variables, et, d'une façon générale, considéré les  $p$  comme des variables indépen-

dantes. Nous avons donc toujours admis qu'il n'y a aucune équation entre les coordonnées généralisées  $p_1, p_2, \dots, p_\mu$ .  $\mu$  est donc le nombre des variables indépendantes nécessaires pour fixer la position absolue dans l'espace de toutes les particules constituantes d'une molécule et leur situation relative, les unes par rapport aux autres. On appelle  $\mu$  le nombre de degrés de liberté d'une molécule considérée comme un système mécanique.

On peut toujours choisir pour trois des  $r$  les composantes de la vitesse du centre de gravité d'une molécule suivant trois directions de coordonnées, puisque la force vive totale d'un système est toujours la somme de la force vive du mouvement du centre de gravité et du mouvement relatif par rapport au centre de gravité (1). Le produit de la moitié de la masse totale d'une molécule par le carré moyen d'une des composantes de la vitesse de son centre de gravité est alors la force vive moyenne correspondant au momentoïde en question; d'après (134), elle a donc la valeur  $\frac{1}{4h}$  pour chacune des directions des coordonnées. Mais la somme de ces trois forces vives moyennes pour les trois directions de coordonnées est égale au produit de la moitié de la masse totale de la molécule par le carré moyen de la vitesse de son centre de gravité. Ce dernier produit sera appelé la force vive moyenne du mouvement du centre de gravité ou du mouvement de translation de la molécule en question, et désigné par  $\bar{S}$ . On a donc

$$(135) \quad \bar{S} = \frac{3}{4h}, \quad \frac{\bar{S}}{L} = \frac{3}{\mu}.$$

La force vive moyenne du mouvement du centre de gravité d'une molécule est donc aussi la même pour n'importe quels gaz en équilibre thermique les uns avec les autres. De là résulte, comme on l'a vu au n° 7 de la première Partie, la loi de Boyle-Charles-Avogadro, qui se montre donc aussi fondée, au point de vue cinétique, pour les gaz à molécules complexes (2).

(1) Cf. BOLTZMANN, *Vorles. üb. die Principe der Mechanik*, I<sup>re</sup> Partie, § 64, p. 208.

(2) Nous nous représentons un corps solide ou liquide déterminé donné sous la forme d'un agrégat de  $n$  points matériels, possédant, par conséquent,  $3n$  degrés de liberté, par exemple les  $3n$  coordonnées rectangulaires de ces points. S'il est entouré d'une masse gazeuse beaucoup plus grande, on peut en quelque sorte le regarder comme constituant une molécule gazeuse unique et les lois trouvées dans le texte peuvent lui être appliquées. La force vive totale est donc  $\frac{3n}{4h}$ . Si la température subit un

43. — Le rapport  $\alpha$  des chaleurs spécifiques.

Admettons pour un instant qu'il n'y ait dans les récipients considérés qu'une espèce unique de gaz, et qu'on puisse négliger les forces extérieures agissant sur lui; de cette façon, les seules forces à considérer seront les forces intramoléculaires, les forces d'action mutuelle des molécules et la réaction de pression des parois des vases sur le gaz.

Désignons, comme au n° 8 de la première Partie, par  $dQ_2$  la quantité de chaleur employée à accroître la force vive du mouvement du

accroissement qui donne à  $\frac{1}{4h}$  l'accroissement  $d\left(\frac{1}{4h}\right)$ , la chaleur totale mesurée en unités mécaniques, produite par l'accroissement de la force vive moyenne, sera

$$dQ_t = 3n d\left(\frac{1}{4h}\right).$$

Cette chaleur, rapportée à l'unité de masse et à l'unité d'élévation de température, est ce que Clausius appelle la *vraie chaleur spécifique*. Elle est invariable dans tous les états et pour toutes les formes d'agrégat. Ce serait la chaleur spécifique totale, si le corps avait l'état d'un gaz dissocié en atomes. Elle est, pour tous les corps, proportionnelle au nombre des atomes dont ils sont constitués. La chaleur spécifique totale est aussi proportionnelle à ce nombre (loi de Dulong et Petit pour les éléments chimiques, loi de Neumann pour les combinaisons chimiques), si la quantité de chaleur élémentaire  $dQ_i$  employée à produire du travail interne est dans un rapport constant avec celle  $dQ_t$  qui sert à accroître la force vive. C'est là toujours le cas quand les forces intérieures agissant sur chaque atome sont proportionnelles à la distance de celui-ci à sa position de repos ou encore, plus généralement, sont des fonctions linéaires des variations de ses coordonnées. Alors la fonction de force  $V$  est une forme quadratique homogène des coordonnées, exactement comme la force vive  $L$  en est une des quantités de mouvement. Les intégrations, dans la formule qui donne  $\bar{V}$ , s'effectuent donc exactement comme celles qui seraient obtenues par la formule (134) et l'on trouve

$$dQ_i = dQ_t.$$

[Comparer la formule (111<sub>a</sub>) et la fin du n° 45.]

La capacité calorifique totale est donc double de la vraie ou de celle qui correspond à l'état d'un gaz monoatomique. La loi d'action admise pour les forces moléculaires internes est acceptable approximativement pour la plupart des corps solides. Pour ceux dont la capacité calorifique est plus petite que la moitié résultant de la loi de Dulong et Petit (Diamant), on doit admettre que les mouvements liés à certains paramètres se mettent si lentement en équilibre avec les autres qu'ils ne peuvent être pris en considération dans les expériences sur les chaleurs spécifiques. (Comparer le n° 35. Sur le cas où les molécules effectuent des oscillations à peu près pendulaires, voir *Wien. Sitzungsber.*, t. LIII, 1866, p. 219; t. LVI, 1867, p. 686; t. LXIII, 1871, p. 731. — RICHARZ, *Wied. Ann.*, t. XLVIII, 1893, p. 708. — STAIGMÜLLER, *Wied. Ann.*, t. LXXV, 1898, p. 670.)

centre de gravité de toutes les molécules, et par  $dQ_3$  la quantité de chaleur employée à accroître la force vive et la fonction de force du mouvement intramoléculaire, quand la température du gaz subit un accroissement déterminé  $dT$ . Comme au n° 8 de la première Partie, nous désignerons aussi par  $\beta$  le rapport  $\frac{dQ_3}{dQ_2}$ . Dans ces expressions, les chaleurs doivent toujours être mesurées en unités mécaniques.

La quantité de chaleur  $dQ_3$  se partage naturellement en deux autres :  $dQ_5$ , chaleur employée à accroître la force vive du mouvement intramoléculaire, et  $dQ_6$ , employée à accroître la valeur de la fonction de force des forces agissant entre les particules constituantes d'une même molécule, c'est-à-dire des forces intramoléculaires.

Nous avons désigné par  $\bar{S}$  la force vive moyenne du mouvement du centre de gravité d'une molécule. Si  $n$  est le nombre total des molécules du gaz, la force vive totale du mouvement des centres de gravité de ses molécules est  $n\bar{S}$ ; par suite, on a

$$dQ_2 = n d\bar{S}.$$

Puisque nous avons désigné par  $\bar{L}$  la force vive totale moyenne d'une molécule,  $\bar{L} - \bar{S}$  est la force vive moyenne du mouvement intramoléculaire d'une molécule. La force vive du mouvement intramoléculaire de toutes les molécules du gaz est donc

$$n(\bar{L} - \bar{S}),$$

ou, d'après la formule (135),

$$n\bar{S} \left( \frac{\mu}{3} - 1 \right).$$

On a donc

$$(136) \quad dQ_5 = n \left( \frac{\mu}{3} - 1 \right) d\bar{S} = \left( \frac{\mu}{3} - 1 \right) dQ_2.$$

Si l'on désigne par  $\bar{V}$  la valeur moyenne de la fonction de force pour une molécule, on a

$$(137) \quad dQ_6 = n d\bar{V}.$$

Nous ne pouvons pas calculer la dernière grandeur, à moins de faire une hypothèse particulière sur la fonction de force  $V$ . Donc, sans restreindre la généralité de la formule, nous poserons simplement pour le moment

$$dQ_6 = z dQ_2,$$

et nous obtiendrons alors

$$\beta = \frac{dQ_5 + dQ_6}{dQ_2} = \frac{\mu}{3} - 1 + \varepsilon.$$

Le rapport  $\alpha$  des chaleurs spécifiques du gaz sera donc, d'après la formule (56) du n° 8 de la première Partie,

$$(138) \quad \alpha = 1 + \frac{2}{\mu + 3\varepsilon}.$$

#### 44. — Valeurs de $\alpha$ dans quelques cas particuliers.

1° Dans le cas où les molécules sont de simples points matériels, elles n'ont aucun autre mouvement en dehors du mouvement du centre de gravité; donc  $\varepsilon$  est nul.

Pour fixer leur position dans l'espace, trois coordonnées rectangulaires suffisent : on a donc

$$\varepsilon = 0; \quad \mu = 3; \quad \alpha = 1 + \frac{2}{3}.$$

2° Supposons maintenant que les molécules doivent être regardées comme des corps élastiques, parfaitement polis et indéformables; cela exclut toute variation de la fonction de force des actions intramoléculaires; donc  $\varepsilon$  est encore nul.

Si d'ailleurs chaque molécule est construite d'une façon absolument symétrique autour de son centre de gravité, ou, plus généralement encore, si elle a la forme d'une sphère dont le centre de gravité coïncide avec le centre de figure, chaque molécule peut prendre des rotations quelconques autour d'un axe arbitraire passant par son centre de gravité; mais, pour aucune molécule isolée, la vitesse de cette rotation ne peut être modifiée par les chocs, de quelque façon que ce soit.

Si toutes les molécules étaient dépourvues de rotation au début, elles resteront telles à toutes les époques. Si, au contraire, elles possédaient des rotations initiales, chaque molécule conservera sa rotation indépendante de toutes les autres, sans que cette rotation exerce aucune influence observable.

Les trois coordonnées du centre de gravité sont donc les seules variables à considérer, au point de vue des chocs, parmi celles qui

fixent la position d'une molécule, et l'on a encore

$$\varepsilon = 0; \quad \mu = 3; \quad \alpha = 1 + \frac{2}{3} \text{ (}^1\text{)}.$$

3° Il en est autrement, si les molécules sont des corps élastiques parfaitement polis et indéformables, qui ont ou bien des formes de révolution différentes de la forme sphérique, ou bien la forme de sphères dont le centre de gravité ne coïncide pas avec le centre de figure. Si ce sont des corps de révolution différents de la sphère, on admettra ou bien, d'une façon générale, que leur masse est disposée symétriquement autour de l'axe de révolution, ou bien, au moins, que celui-ci est un axe principal d'inertie, que le centre de gravité est sur cet axe, et que le moment d'inertie de la molécule est le même relativement à toute droite passant par le centre de gravité et perpendiculaire à l'axe de révolution. Si ce sont des sphères à centre de gravité excentrique, le moment d'inertie de la molécule doit aussi avoir la même valeur par rapport à toute droite passant par le centre de gravité et perpendiculaire à la droite qui joint le centre de gravité au centre de figure. Dans ce cas, il n'y aura donc que la rotation autour de l'axe de révolution qui soit sans influence sur les chocs. Toutes les autres rotations seront continuellement modifiées par les chocs, de sorte que leur force vive doit se mettre en équilibre thermique avec la force vive du mouvement de translation.

Pour définir la position d'une molécule dans l'espace, cinq variables sont maintenant nécessaires : les trois coordonnées de son centre de gravité et les deux angles déterminant la position de son axe de révolution dans l'espace.

D'ailleurs  $\varepsilon$  est encore nul; par suite, on a

$$\varepsilon = 0; \quad \mu = 5; \quad \alpha = 1, 4.$$

4° Enfin, si les molécules sont des corps élastiques parfaitement polis, indéformables, mais ne réalisant aucun des cas qu'on vient de considérer, leur rotation autour de tous les axes possibles sera modifiée par les chocs. Il faudra donc, pour définir la position d'une

(<sup>1</sup>) D'une façon générale, on obtient immédiatement de nouveau dans ces deux cas, d'après la formule (118), toutes les formules développées dans la première Partie pour des molécules monoatomiques, et cela aussi bien pour les cas où il n'y a pas d'actions extérieures (n° 7) que pour ceux où il en existe (n° 19); ces formules ne sont donc que des cas particuliers de la formule (118).



molécule, outre les trois coordonnées de son centre de gravité, donner encore trois angles déterminant la rotation totale autour du centre de gravité, et l'on aura

$$\varepsilon = 0; \quad \mu = 6; \quad \alpha = 1 + \frac{1}{3}.$$

#### 45. — Comparaison avec l'expérience.

Il est remarquable qu'en fait, pour la vapeur de mercure, dont les molécules étaient déjà regardées depuis longtemps comme monoatomiques pour des raisons d'ordre chimique, les recherches de Kundt et Warburg aient conduit à une valeur du rapport  $\alpha$  très voisine de celle que nous avons obtenue pour les molécules simples, à savoir  $\frac{5}{3}$ . De même, pour l'hélium, le néon, l'argon, le métargon et le krypton, Ramsay a trouvé des valeurs de  $\alpha$  tout à fait voisines. La faible activité chimique de ces gaz plaide aussi en faveur de la monoatomicité de leurs molécules.

De plus, pour tous les gaz à molécules polyatomiques très simplement construites (peut-être pour tous ceux pour lesquels on n'a pu constater jusqu'ici de variations de  $\alpha$  avec la température), l'observation donne des valeurs de  $\alpha$  très voisines des deux autres que nous avons trouvées 1,4 et  $\frac{4}{3}$ .

La question est certes encore loin d'être élucidée. Le rapport  $\alpha$  a, pour plusieurs gaz, des valeurs encore plus petites; d'autre part, Wüllner a trouvé que souvent le rapport  $\alpha$  varie considérablement avec la température, et cela précisément pour ces derniers gaz. Une telle variabilité de  $\alpha$  avec la température s'obtient aussi dans notre théorie: c'est, d'une façon générale, dès que la fonction de force  $V$  des actions intramoléculaires, qui s'exercent entre les particules constituantes d'une même molécule, prend de l'influence; cependant, même avec cela, il est facile de voir que la théorie du rapport des chaleurs spécifiques n'est pas épuisée.

Si les molécules sont des sphères dont la masse est distribuée de façon symétrique autour du centre de figure, il est certes tout à fait impossible que les chocs puissent leur communiquer une rotation quelle qu'elle soit, ou bien leur enlever une rotation qu'elles possédaient déjà. Cependant il est invraisemblable qu'elles puissent réellement rester pour toute l'éternité sans rotation, ou bien douées de la même rotation. Une hypothèse beaucoup plus acceptable consiste à admettre qu'elles s'approchent seulement de très près de ce carac-

tère; et ainsi, si l'état de leur rotation n'est pas notablement modifié, ce n'est que dans l'intervalle de temps employé à déterminer les chaleurs spécifiques; au contraire, au bout d'un très long laps de temps, cet état de rotation se sera conformé aux autres mouvements moléculaires, et cela si lentement que l'échange d'énergie qui en sera résulté échappera à notre observation.

On peut alors admettre d'une façon analogue que, dans les gaz pour lesquels  $\alpha$  est égal à 1,4, les particules constituant les molécules ne sont pas du tout liées à la façon de corps complètement indéformables; on doit plutôt regarder ces liaisons comme seulement assez intimes pour que les oscillations de ces particules, les unes par rapport aux autres, ne soient pas sensiblement modifiées pendant l'intervalle de temps employé à observer les chaleurs spécifiques: c'est seulement au bout d'un temps plus long qu'elles se mettent en équilibre thermique avec le mouvement de translation, et cela avec une telle lenteur que le fait n'est plus accessible à l'expérience. Dans tous les cas, pour l'air, aux températures où il commence à rayonner sensiblement de la chaleur, d'autres variables définissant l'état d'une molécule, en plus des cinq connues, doivent contribuer à l'équilibre thermique pendant le temps employé à effectuer les observations; par suite,  $\alpha$  sera variable avec la température et plus petit que 1,4, et il devra en être de même pour tous les autres gaz.

Naturellement, par suite du caractère obscur des processus moléculaires, toutes les hypothèses sur leur nature doivent être proposées avec les plus grandes réserves. L'hypothèse actuelle trouverait une confirmation expérimentale s'il était prouvé que, pour tous les gaz dont le rapport  $\alpha$  varie avec la température, les observations exigeant un long intervalle de temps conduisent à une valeur de  $\alpha$  plus petite que les observations de plus courte durée.

Malgré l'introduction d'une fonction de force des actions intramoléculaires,  $\alpha$  reste indépendant de la température dans le cas où les particules constituantes des molécules ont certaines positions d'équilibre relatif, et où les forces, qui prennent naissance quand elles s'éloignent de ces positions d'équilibre, sont des fonctions linéaires de leurs distances à ces positions. Si donc  $\lambda$  désigne le nombre des variables dont dépend la position relative des particules constituantes d'une molécule, les coordonnées peuvent toujours être choisies de façon que la fonction de force prenne la forme

$$\frac{1}{2} (\beta_1 p_1^2 + \beta_2 p_2^2 + \dots + \beta_\lambda p_\lambda^2).$$

La quantité  $\frac{1}{2} \beta_i p_i^2$  désigne alors l'énergie potentielle intramoléculaire correspondant à la coordonnée  $p_i$ . Sa valeur moyenne peut se calculer exactement comme nous venons de calculer celle de  $\frac{1}{2} \alpha_i r_i^2$ , et l'on obtient encore  $\frac{1}{4h}$  pour chaque valeur de  $i$ . De là résulte

$$\bar{V} = \frac{\lambda}{4h}; \quad \frac{\bar{S}}{\bar{V}} = \frac{3}{\lambda}.$$

Comme ces équations sont complètement analogues aux équations (135), on aura

$$dQ_6 = \frac{1}{3} \lambda dQ_2,$$

d'où

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \lambda,$$

$$x = 1 + \frac{2}{\mu + \lambda} \quad (1).$$

Comme exemple, considérons le cas où chaque molécule consiste en deux simples points matériels, ou bien en deux sphères parfaitement polies dont la masse est distribuée avec une symétrie parfaite autour de leur centre de figure. Ces deux sphères doivent n'exercer aucune action mutuelle à une certaine distance l'une de l'autre, s'attirer quand elles sont plus éloignées, se repousser quand elles sont plus rapprochées, et ces actions doivent être, dans chaque cas, proportionnelles aux variations de la distance. Cette distance est alors la seule coordonnée fixant leur position mutuelle : donc  $\lambda$  est égal à 1.

D'ailleurs, cinq coordonnées sont encore nécessaires pour définir la position absolue dans l'espace. Le nombre total  $\mu$  des  $p$  ou des degrés de liberté est donc égal à six, et l'on a

$$x = 1 + \frac{2}{7} = 1,2857.$$

Il ne serait pas difficile de traiter d'autres exemples particuliers, mais cela me semble superflu, tant qu'on ne dispose pas de documents expérimentaux plus complets.

(1) Cf. STAIGMÜLLER, *Wied. Ann.*, t. LXV, 1898, p. 655, et la note des pages 120 et 121 de cet Ouvrage.

## 46. — Autres valeurs moyennes.

Dans ce qui précède, pour calculer la valeur moyenne de la force vive correspondant à un momentoïde, nous avons calculé celle qu'on obtient en prenant la moyenne de toutes les valeurs qui se présentent pour toutes les molécules d'une espèce déterminée contenues dans le vase. Cette valeur moyenne n'est pas modifiée, si l'on impose en même temps des restrictions arbitraires à une ou plusieurs des coordonnées, si par exemple on prend seulement la moyenne des valeurs appartenant à toutes les molécules de cette espèce qui ont leur centre de gravité situé à l'intérieur d'un champ  $\int \int \int dP_1 dP_2 dP_3$  infiniment petit d'un ordre arbitrairement choisi : la température est supposée identique en toutes les régions du gaz. Ce théorème, évident quand il n'y a pas d'actions extérieures, est encore valable quand il existe des actions dues à des forces extérieures arbitraires.

Les valeurs moyennes en question sont tout aussi peu modifiées, si l'on ne fait intervenir dans la moyenne que les molécules qui ont encore d'autres coordonnées renfermées dans des limites arbitraires finies ou très étroites. Alors la valeur moyenne en question sera encore donnée exactement par la formule (133); si ce n'est que l'intégration ne devra pas y être étendue à toutes les valeurs des coordonnées, mais seulement aux champs donnés, qui sont naturellement les mêmes pour le numérateur et le dénominateur. On peut alors, absolument comme au n° 42, faire sortir du signe  $\int$ , au numérateur comme au dénominateur, le facteur tout entier qui multiplie l'intégrale relative à  $dr_i$ , et, après avoir effectué l'intégration par rapport à  $r_i$ , diviser les deux membres par ce facteur commun, ce qui donne pour l'intégrale, comme à l'endroit cité, la valeur  $\frac{1}{4h}$ .

Si les  $\alpha$  sont constants, la formule (132) montre que la probabilité relative pour que la valeur d'un momentoïde arbitraire soit comprise entre n'importe quelles limites, et pour qu'elle soit comprise entre n'importe quelles autres limites, différentes des premières, est tout à fait indépendante de la position de la molécule dans l'espace et de la situation relative de ses particules. Nous appellerons ce théorème, qui nous sera utile plus tard, le *théorème S*. Le cas auquel il se rapporte se produit, si l'on désigne par les  $r$  des grandeurs proportionnelles aux composantes de vitesse de points matériels, ou bien

aux vitesses angulaires de rotation d'un corps solide autour de ses axes principaux d'inertie.

Pour l'espèce de gaz à laquelle la formule (129) se rapporte, on trouvera le nombre  $dn'$  des molécules pour lesquelles les valeurs seulement des coordonnées sont comprises entre les limites (130), sans que les valeurs des quantités de mouvement soient assujetties à aucune condition restrictive, en intégrant la formule (129) relativement à tous les  $r$  de  $-\infty$  à  $+\infty$ . On obtient ainsi

$$(139) \quad dn' = \frac{A \pi^{\frac{\mu}{2}}}{h^{\frac{\mu}{2}} \sqrt{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_\mu}} e^{-2hV} dp_1 dp_2 \dots dp_\mu.$$

La valeur moyenne  $\bar{V}$  de la fonction de force est

$$\frac{\int V dn'}{\int dn'}$$

où les intégrations doivent être étendues à toutes les valeurs possibles des coordonnées.

Le nombre des molécules, pour lesquelles les coordonnées sont situées dans un champ quelconque arbitraire  $F$  infiniment petit d'ordre  $\mu$ , et le nombre des molécules pour lesquelles elles sont situées dans un autre champ  $F'$  également infiniment petit d'ordre  $\mu$ , et cela sans restriction relative aux valeurs des quantités de mouvement, sont dans le rapport

$$(140) \quad \frac{\frac{e^{-2hV}}{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_\mu}} \int dp_1 \dots dp_\mu}{\frac{e^{-2hV'}}{\sqrt{\alpha'_1 \alpha'_2 \dots \alpha'_\mu}} \int dp'_1 \dots dp'_\mu}.$$

Les lettres sans accent se rapportent au champ  $F$ , les lettres avec accent au champ  $F'$ ; la première intégrale doit être étendue au premier champ et l'autre au second.

S'il n'y a ni actions intramoléculaires, ni forces extérieures, et si les molécules ne sont constituées que par de simples points matériels, on a là le rapport du produit des volumes de tous les éléments de volume, qui sont à la disposition des points matériels situés dans le champ  $F$ , au produit analogue relatif au champ  $F'$ . Les exposants

tielles sont alors égales à 1 et, par suite, le rapport

$$\frac{\int dp_1 \dots dp_\mu}{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_\mu}} : \frac{\int dp'_1 \dots dp'_\mu}{\sqrt{\alpha'_1 \alpha'_2 \dots \alpha'_\mu}}$$

est toujours égal au rapport de ces produits d'éléments de volume.

**47. — Considération des molécules entre lesquelles il se trouve y avoir action réciproque.**

Dans les derniers numéros, nous sommes toujours partis de la formule (129); nous avons donc admis que l'action mutuelle de deux molécules dure assez peu de temps pour qu'on puisse, dans le calcul des valeurs moyennes, négliger les molécules qui se trouvent précisément à l'époque actuelle en train d'exercer des actions mutuelles deux à deux. Cependant, les théorèmes développés dans ce numéro et dans le précédent sont également vrais pour les molécules qui se trouvent justement dans cette situation.

Considérons par exemple dans le gaz tous les couples de molécules, dont une molécule appartient à la première espèce, l'autre à la seconde espèce, et pour lesquels les coordonnées des deux molécules sont comprises dans n'importe quel champ D infiniment petit d'ordre  $\mu + \nu$ , sans qu'aucune condition restrictive soit imposée aux momentoïdes. Dans le cas où il n'y a pas de forces extérieures qui agissent, on peut naturellement étendre encore le champ, pour le centre de gravité de l'une des molécules, à tout l'intérieur du récipient. Pour le nombre de ces couples de molécules, nous trouvons, en intégrant par rapport à tous les  $r$  l'expression (127), après y avoir au préalable remplacé les  $q$  par les  $r$ , l'expression suivante :

$$dN = AA_1 e^{-h(V+V_1+\psi)} \int dp_1 \dots dp_{\mu+\nu} \int e^{-h\Sigma\alpha r^2} dr_1 \dots dr_{\mu+\nu}.$$

V désigne ici la fonction de force des forces intramoléculaires et extérieures pour la première molécule,  $V_1$  la même fonction pour la seconde molécule;  $\psi$  est la fonction de force des forces d'action mutuelle. La somme  $\Sigma$  s'étend à tous les momentoïdes des deux molécules. L'intégrale relative aux  $p$  doit être étendue, en ce qui concerne les coordonnées des deux molécules, au champ D; celle qui est relative aux  $r$ , à toutes les valeurs possibles de ces variables, donc, pour

chaque  $r$ , de  $-\infty$  à  $+\infty$ . En intégrant par rapport aux  $r$ , on obtient

$$(141) \quad dN = \frac{\pi^{\frac{\mu+\nu}{2}} \mathbf{A} \mathbf{A}_1 e^{-2h(\mathbf{V}+\mathbf{V}_1+\Psi)}}{h^{\frac{\mu+\nu}{2}} \sqrt{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{\mu+\nu}}} \int dp_1 \dots dp_{\mu+\nu}.$$

Pour toutes les molécules de première espèce, entrant dans tous les couples de molécules dont le nombre total a été désigné par  $dN$ , on peut maintenant calculer la valeur moyenne de la force vive  $\frac{1}{2} \alpha_i v_i^2$  correspondant à un des momentôides. La valeur obtenue est encore égale à  $\frac{1}{4h}$ . Je n'ai pas l'intention d'écrire les formules détaillées dont cela résulte, car elles sont tout à fait analogues aux formules correspondantes développées au n° 42 pour une seule molécule. Pour tous ces couples de molécules, la force vive moyenne du mouvement du centre de gravité de n'importe quel couple de molécules est aussi égale à  $\frac{3}{4h}$ .

J'établirai seulement encore une proposition qui nous sera utile dans la théorie de la dissociation des gaz. En plus du champ que nous venons de désigner par  $D$ , considérons-en un autre  $D'$  pour les coordonnées des deux molécules, qui soit arbitraire et infiniment petit d'ordre  $\mu + \nu$ . Toutes les valeurs des variables ayant trait à ce second champ seront désignées par un accent. (Se rappeler qu'on a désigné précédemment par  $p$  les dérivées par rapport au temps : ici les  $p'$  désigneront donc d'autres valeurs des  $p$ .)

Le nombre des couples de molécules dont l'une appartient à la première espèce, et l'autre à la seconde espèce, et pour lesquels les variables sont comprises dans le champ  $D'$ , sans que les valeurs des momentôides soient soumises à aucune condition, est donné par une formule correspondant à (141) :

$$dN' = \frac{\pi^{\frac{\mu+\nu}{2}} \mathbf{A} \mathbf{A}_1 e^{-2h(\mathbf{V}+\mathbf{V}_1+\Psi')}}{h^{\frac{\mu+\nu}{2}} \sqrt{\alpha'_1 \dots \alpha'_{\mu+\nu}}} \int dp'_1 \dots dp'_{\mu+\nu}.$$

On a donc

$$(142) \quad \frac{dN'}{dN} = \frac{e^{-2h(\mathbf{V}+\mathbf{V}_1+\Psi')} \sqrt{\alpha_1 \dots \alpha_{\mu+\nu}} \int dp'_1 \dots dp'_{\mu+\nu}}{e^{-2h(\mathbf{V}+\mathbf{V}_1+\Psi)} \sqrt{\alpha'_1 \dots \alpha'_{\mu+\nu}} \int dp_1 \dots dp_{\mu+\nu}}.$$

Cette formule, ainsi que la formule (140), n'est qu'une généralisation, remarquable par sa simplicité et sa symétrie, de la formule (167),

page 127 de la première Partie, c'est-à-dire de la formule tout à fait banale servant aux mesures de hauteurs barométriques, d'après laquelle les nombres de molécules contenues dans l'unité de volume, à différentes hauteurs  $z$ , varient comme

$$e^{-2hmgz} = e^{-\frac{gz}{rT}}.$$

Comme cette formule permet de calculer la pression de la vapeur saturée et les lois de la dissociation (*voir* nos 60 et 62-73), on doit la considérer comme une des formules fondamentales de la théorie des gaz.

Si les molécules de chaque couple, toutes les autres circonstances restant identiques, n'exerçaient l'une sur l'autre aucune action mutuelle, ni quand les valeurs des variables sont comprises dans le champ D, ni quand elles sont comprises dans le champ D', on aurait encore la même expression pour le quotient  $\frac{dN'}{dN}$ ; seulement, on devrait y faire

$$\psi = \psi' = 0.$$

Si donc on est parvenu à calculer le rapport  $\frac{dN'}{dN}$  dans ce dernier cas, on peut obtenir la valeur qu'il prend quand une action mutuelle quelconque se produit, en multipliant par  $e^{-2h(\psi'-\psi)}$  la valeur de  $\frac{dN'}{dN}$  qu'on a calculée dans le cas où il n'y a pas d'action mutuelle; on la multiplierait par  $e^{-2h\psi'}$  dans l'hypothèse suivante: dans le champ D' seul, il y a parfois action mutuelle, et parfois il n'y en a pas, mais dans le champ D, il n'y en a dans aucun des deux cas. On peut aussi considérer le rapport  $\frac{dN'}{dN}$  comme la probabilité relative des deux événements suivants: que pour un couple de molécules les valeurs des variables soient comprises dans le champ D', ou que, d'autre part, elles soient comprises dans le champ D.

Ainsi qu'on le montrerait aisément, l'action mutuelle simultanée d'un nombre de molécules supérieur à deux conduit à une proposition analogue. La probabilité relative d'après laquelle se présentent deux groupes ou *constellations* de ces molécules est  $e^{-2h(\psi'-\psi)}$  fois plus grande quand il y a des actions mutuelles exercées dans les deux groupes de molécules que lorsqu'il n'y en a pas,  $\psi$  et  $\psi'$  étant les valeurs de la fonction de force des actions mutuelles pour les deux constellations.



---

# CHAPITRE V.

## L'ÉQUATION DE VAN DER WAALS DÉDUITE DE LA NOTION DE VIRIEL.

---

### 48. — Indication des points sur lesquels les conclusions de Van der Waals avaient besoin d'être complétées.

Dans le Chapitre I, pour démontrer les équations de Van der Waals, nous avons en général suivi la méthode que lui-même a d'abord établie, méthode remarquable par sa clarté et sa simplicité. Cependant, on a déjà fait observer dans la note des pages 12 et 13 qu'elle n'est peut-être pas à l'abri de toute objection.

On pourrait tout d'abord mettre en doute l'hypothèse suivante faite au n° 3, et plus loin aussi : on a admis que chaque élément de volume, aussi bien dans le récipient entier que dans le cylindre situé près de la limite de l'espace occupé par le gaz, et désigné alors sous le nom de *cylindre*  $\gamma$ , offre la même probabilité comme position du centre d'une molécule, que sa distance au centre d'une autre molécule soit seulement un peu supérieure à  $\sigma$ , ou bien qu'il soit beaucoup plus éloigné de toutes les autres molécules.

Dans le cas où il n'y a pas d'autres forces, en dehors des forces de percussion, la justification d'une telle hypothèse résulte d'ailleurs immédiatement de l'équation (140) où  $V$  est alors constant, de sorte qu'elle fournit des nombres moyens de centres de molécules contenus dans des éléments de volume égaux, qui sont partout égaux.

Au contraire, la force de cohésion de Van der Waals produira une condensation des molécules plus grande à l'intérieur du fluide que dans le voisinage immédiat de la paroi, ce que Van der Waals n'a cependant pris en considération ni en cherchant l'expression des chocs sur la paroi, ni en calculant l'influence de la densité du gaz sur le terme  $\frac{a}{v^2}$ ; dans les deux cas, il est essentiel justement de consi-

dérer les éléments de volume situés à la limite du gaz, et la grandeur entière à calculer devient d'autant plus petite que les particules situées tout près de la surface sont plus négligeables, comparées à celles qui sont à l'intérieur.

On ne peut donc pas, comme ce sera le cas pour les formules de ce Chapitre, regarder la précision comme augmentée autant que l'on veut, par ce fait que l'on fait croître à volonté le rapport du volume à la surface.

Van der Waals calcule la correction de la loi de Boyle-Charles produite par les dimensions finies des noyaux rigides des molécules, comme nous l'avons analysée dans le Chapitre I, exactement comme s'il n'y avait pas de force de cohésion; mais il détermine encore le terme à ajouter à la pression extérieure par suite de la force de cohésion, comme si les molécules étaient infiniment petites. Comme on pouvait à cause de cela contester l'exactitude de la formule de Van der Waals, nous en donnerons une seconde démonstration, déduite de la théorie du viriel, dont Van der Waals l'a d'ailleurs également déjà tirée, et qui est à l'abri de toute objection. Cette seconde démonstration prouve que la conclusion de Van der Waals est parfaitement justifiée. Cependant, il nous serait naturellement impossible d'obtenir par des calculs exacts l'inverse de  $v - b$  qui figure dans la formule de Van der Waals, puisque ce dernier lui-même ne regarde pas cette valeur comme exacte; nous obtenons plutôt une série indéfinie, ordonnée suivant les puissances croissantes de  $\frac{b}{v}$ .

#### 49. — Notion générale du viriel.

La notion de viriel a été introduite par Clausius dans la théorie des gaz. Soit un nombre quelconque de points matériels donnés.

Soient :

$m_h$  la masse de l'un d'eux;

$x_h, y_h, z_h$  ses coordonnées rectangulaires;

$c_h, u_h, v_h, w_h$  sa vitesse et ses trois composantes suivant les trois axes de coordonnées;

$\xi_h, \eta_h, \zeta_h$  les composantes de la force totale qui agit sur ce point matériel, toutes ces valeurs se rapportant à une époque arbitraire  $t$ .

Les forces agissantes doivent être telles que tous les points matériels pris ensemble puissent se mouvoir sous leur influence pendant

un temps de durée arbitraire, sans qu'aucune coordonnée ni aucune composante de vitesse de l'un de ces points puisse croître indéfiniment, et les conditions initiales doivent être telles qu'il en soit réellement ainsi. Si longue que l'on puisse choisir la durée du mouvement, la valeur absolue de chacune des coordonnées et de chacune des composantes de vitesse doit cependant rester inférieure à une certaine grandeur déterminée finie, qui pourra avoir la valeur  $E$  pour les coordonnées, et la valeur  $\varepsilon$  pour les composantes de vitesse. Les mouvements de cette espèce, dont font partie évidemment tous les mouvements moléculaires déterminant des phénomènes thermiques dans des corps d'étendue finie, seront dits *rester finis*.

Soit maintenant  $G$  la valeur d'une grandeur quelconque à une époque déterminée  $t$  : comme précédemment nous appellerons la grandeur

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} G dt = \bar{G}$$

la valeur moyenne de la grandeur  $G$  pendant la durée  $\tau$  du mouvement.

D'après les équations générales du mouvement d'un point matériel, on a

$$m_h \frac{du_h}{dt} = \xi_h;$$

et, par suite,

$$\frac{d}{dt} (m_h x_h u_h) = m_h u_h^2 + x_h \xi_h.$$

En multipliant les deux membres de cette équation par  $dt$ , intégrant par rapport à un intervalle de temps arbitraire (de 0 à  $\tau$ ), et enfin divisant par  $dt$ , on obtient

$$m_h \overline{u_h^2} + \overline{x_h \xi_h} = \frac{m_h}{\tau} (x_h^{\tau} u_h^{\tau} - x_h^0 u_h^0),$$

l'indice supérieur  $\tau$  caractérisant les valeurs à l'époque  $\tau$ , et l'indice 0 les valeurs à l'époque zéro. Par suite du caractère que possède le mouvement de rester fini, on a

$$m_h (x_h^{\tau} u_h^{\tau} - x_h^0 u_h^0) < 2 m_h E \varepsilon.$$

Si la durée totale  $\tau$  du mouvement croît au delà de toutes limites,  $2 m_h E \varepsilon$  reste fini; donc l'expression  $\frac{2 m_h E \varepsilon}{\tau}$  tend vers zéro quand  $\tau$  croît indéfiniment. Par suite, si l'on prend les moyennes par rapport

à un intervalle de temps suffisamment long, on a

$$m_h \overline{u_h^2} + \overline{x_h \xi_h} = 0.$$

On obtient des équations analogues pour toutes les directions de coordonnées et tous les points matériels. En les ajoutant toutes, on a

$$(143) \quad \sum m_h \overline{c_h^2} + \sum \overline{(x_h \xi_h + y_h \eta_h + z_h \zeta_h)} = 0;$$

$\frac{1}{2} \sum m_h c_h^2$  est la force vive  $L$  du système à l'époque  $t$ . Clausius désigne l'expression

$$\sum (x_h \xi_h + y_h \eta_h + z_h \zeta_h)$$

sous le nom de *viriel des forces* qui agissent sur le système.

L'équation précédente signifie donc que le double de la moyenne de la force vive prise par rapport au temps est égale à la moyenne, prise avec le signe —, du viriel du système évaluée par rapport à un intervalle de temps très long.

Admettons donc qu'entre deux points matériels  $m_h$  et  $m_k$ , situés à la distance  $r_{hk}$  l'un de l'autre, il y ait une force  $f_{hk}(r_{hk})$  dirigée suivant  $r_{hk}$  : nous l'appellerons la *force intérieure* et la regarderons comme *positive* si c'est une répulsion et *négative* si c'est une attraction. En plus, chaque point matériel doit encore être soumis à une force extérieure, qui dépend des causes extérieures au système de points et dont nous désignerons les composantes suivant les trois directions de coordonnées par  $X_h, Y_h, Z_h$ . On a alors

$$\xi_1 = X_1 + \frac{x_1 - x_2}{r_{12}} f_{12}(r_{12}) + \frac{x_1 - x_3}{r_{13}} f_{13}(r_{13}) + \dots$$

On voit facilement (1) que l'équation (143) se transforme en

$$(144) \quad 2\bar{L} + \sum \overline{(x_h X_h + y_h Y_h + z_h Z_h)} + \sum \sum \overline{r_{hk} f_{hk}(r_{hk})} = 0.$$

Le premier terme est le double de la moyenne par rapport au temps, de la force vive totale  $L$  du système. Le second s'appellera le

(1) De la façon la plus simple, en calculant séparément le viriel de chaque force qui s'exerce entre deux points matériels quelconques, et aussi celui des forces extérieures, et en considérant que, lorsqu'il y a action simultanée de plusieurs systèmes de forces, le viriel total est égal à la somme des viriels dus à chaque système de forces, pris isolément, puisque les  $\xi_h, \eta_h, \zeta_h$  sont contenus linéairement dans les expressions qui donnent le viriel.

*viriel extérieur* et le troisième le *viriel intérieur*. Si l'on désigne ces deux viriels par  $W_e$  et  $W_i$ , l'équation (144) s'écrit

$$(145) \quad 2\bar{L} + W_e + W_i = 0.$$

### 30. — Viriel de la pression extérieure agissant sur un gaz.

Considérons le cas particulier d'un gaz qui se trouve à l'état statique et dont les molécules se comportent exactement suivant l'hypothèse de Van der Waals analysée au Chapitre I : supposons-le contenu à l'intérieur d'un vase quelconque de volume  $V$  et constitué par  $n$  molécules identiques de masse  $m$  et de diamètre  $\sigma$  : soit  $\bar{c}^2$  le carré moyen de la vitesse d'une molécule ; on a

$$(146) \quad 2L = \sum m_h \bar{c}_h^2 = n m \bar{c}^2.$$

Admettons qu'il n'y ait pas d'autres forces extérieures que la pression exercée sur les parois du vase, dont l'intensité rapportée à l'unité de surface sera désignée par  $p$ . Supposons d'abord que le vase ait la forme d'un parallélépipède, d'arêtes  $\alpha, \beta, \gamma$ , trois des arêtes concourantes étant choisies comme axes des  $x$ , des  $y$  et des  $z$ . Les deux faces ayant l'aire  $\beta\gamma$  doivent avoir respectivement les abscisses zéro et  $\alpha$ . Les pressions exercées sur ces faces dans la direction des  $x$  positifs sont respectivement  $p\beta\gamma$  et  $-p\beta\gamma$ . Pour l'ensemble de ces deux faces, la somme  $\sum x_h X_h$  prend donc la valeur  $-p\alpha\beta\gamma$ , c'est-à-dire  $-pV$ . Il en est de même pour les deux autres directions de coordonnées ; donc, pour le gaz tout entier,

$$\sum (x_h X_h + y_h Y_h + z_h Z_h) = -3pV.$$

Puisque les pressions ne varient pas avec le temps, la moyenne de cette grandeur a donc aussi la même valeur : c'est celle du viriel extérieur  $W_e$ .

On démontrera facilement la même équation pour un vase de forme quelconque. Soit  $d\omega$  un élément de surface de la projection  $\omega$  de la surface extérieure du vase sur le plan des  $yz$ , et  $K$  un cylindre ayant  $d\omega$  comme base, perpendiculaire à cette base et prolongé indéfiniment dans les deux sens. Ce cylindre découpe successivement dans la surface du vase les éléments de surface  $do_1, do_2, \dots$  d'abscisses  $x_1, x_2, \dots$  ; soient  $N_1, N_2, \dots$ , les normales correspondantes

menées vers l'intérieur du gaz. La composante suivant l'axe des  $x$  de la pression exercée sur l'élément de surface  $do_1$  est égale à

$$p do_1 \cos(N_1 x) = p d\omega.$$

La même composante, pour l'élément de surface  $do_2$ , est égale à

$$p do_2 \cos(N_2 x) = -p d\omega,$$

et ainsi de suite. La somme  $\Sigma x_h X_h$ , étendue à tous les éléments de surface situés à l'intérieur du cylindre K, a donc la valeur

$$-p d\omega(x_2 - x_1 + x_4 - x_3 + \dots).$$

Le facteur qui multiplie  $-p$  désigne précisément la partie du volume de l'intérieur du récipient découpée par le cylindre. On trouvera donc la somme  $\Sigma x_h X_h$  étendue au gaz tout entier, en intégrant cette expression par rapport à tous les éléments de surface  $d\omega$  de la projection totale  $\omega$ , et par là on obtient le volume total du gaz multiplié par  $-p$ . Comme le même raisonnement s'applique à l'axe des  $y$  et à l'axe des  $z$ , on a finalement

$$(147) \quad \Sigma (x_h X_h + y_h Y_h + z_h Z_h) = -3pV = W_e.$$

### 51. — Probabilité de l'existence de couples de molécules ayant leurs centres à une distance donnée.

Le viriel intérieur consiste en deux parties; l'une  $W'_i$ , due aux forces qui s'exercent pendant le choc de deux molécules; l'autre  $W''_i$ , due aux forces d'attraction admises par Van der Waals.

Pour trouver  $W'_i$ , désignons comme précédemment par  $\sigma$  le diamètre d'une molécule, et appelons *sphère de protection* d'une molécule une sphère décrite autour du centre de cette molécule avec le rayon  $\sigma$ , c'est-à-dire ayant un volume huit fois plus grand que celui de la molécule elle-même. Le centre d'une seconde molécule ne peut pas s'approcher du centre de la précédente à une distance inférieure à  $\sigma$ . Calculons à présent la probabilité pour que le centre d'une molécule déterminée, spécialement considérée, s'approche du centre de l'une des autres molécules, que nous appellerons *les molécules restantes* pour leur donner un nom précis, à une distance comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$ ,  $\delta$  étant infiniment petit en comparaison de  $\sigma$ .

Pour que la notion de probabilité soit autant que possible à l'abri

des objections, imaginons que le même gaz se trouve répété à un nombre énorme d'exemplaires ( $N$  fois), dans des vases de formes absolument identiques, et situés en différents endroits de l'espace. La molécule que nous considérons spécialement occupera, en général, dans chacun de ces  $N$  gaz, des positions différentes à l'intérieur du récipient. Parmi tous ces  $N$  gaz, il y en aura  $N_1$  pour lesquels les molécules restantes seront très voisines dans leurs positions relatives par rapport au vase.  $N_1$  est donc très petit comparé à  $N$ , mais ce doit être toujours un nombre très grand. L'influence des parois sur l'intérieur peut toujours être rendue d'autant plus faible que le récipient choisi est plus grand, et les forces de cohésion de Van der Waals, qui agissent sur une molécule dans toutes les directions, s'annulent mutuellement.

Par suite, d'après l'équation (140), dans chacun de ces  $N_1$  gaz, toutes les positions possibles à l'intérieur du vase sont également probables pour le centre de la molécule spécialement considérée. Soit  $N_2$  le nombre de ces gaz pour lesquels le centre de la molécule spécialement considérée est à une distance de l'une des molécules restantes comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$ .  $N_1$  et  $N_2$  sont dans le même rapport que l'espace total à la disposition de la molécule spécialement considérée dans l'un des  $N_1$  gaz, et l'espace où ce centre doit se trouver pour que sa distance à l'une des molécules restantes soit comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$ . Nous appellerons ce dernier espace, *l'espace favorable*.

Puisque, dans tous les  $N_1$  gaz, le centre de chacune des molécules restantes a une position donnée, et que le centre de la molécule spécialement considérée ne peut pas s'en approcher à une distance inférieure à  $\sigma$ , on obtiendra l'espace disponible en général, dans l'un de ces gaz, pour le centre de la molécule considérée, en retranchant du volume total  $V$  du gaz le volume  $\Gamma$  des sphères de protection de toutes les molécules restantes, c'est-à-dire

$$\Gamma = \frac{4\pi(n-1)\sigma^3}{3}.$$

Puisque l'unité est négligeable comparée à  $n$ , l'espace total disponible dans l'un des  $N_1$  gaz, pour le centre de la molécule spécialement considérée, peut s'écrire

$$(148) \quad V - \frac{4\pi n \sigma^3}{3}.$$

Le terme soustractif est le volume total de toutes les sphères de protection contenues dans le volume  $V$ , c'est-à-dire huit fois le volume de toutes les molécules contenues dans le volume  $V$ . Ce terme doit être petit comparé à  $V$ , et nous regarderons son ordre de petitesse comparé à  $V$  comme définissant le premier ordre de petitesse. Pour trouver l'espace favorable, construisons autour du centre de chaque molécule restante un *feuillet sphérique*, compris entre deux sphères concentriques, ayant pour centre commun celui de la molécule et pour rayons respectifs  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$ . L'espace favorable est la somme des volumes de tous ces feuillets sphériques. On trouve, pour cette somme,

$$\Delta = 4\pi(n-1)\sigma^2\delta,$$

expression à laquelle nous pouvons encore substituer

$$\Delta = 4\pi n\sigma^2\delta.$$

En première approximation. négligeons dans l'expression (148) le terme soustractif : le rapport de l'espace favorable à l'espace généralement disponible sera

$$\frac{4\pi n\sigma^2\delta}{V}.$$

Donc, parmi nos  $N_1$  gaz, il y en a

$$\frac{4\pi n\sigma^2 N_1 \delta}{V},$$

pour lesquels le centre de la molécule spécialement considérée se trouve à une distance comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$  du centre d'une molécule restante. Mais, puisque l'état de nos  $N_1$  gaz peut aussi être choisi d'une façon complètement arbitraire, il en est encore de même de chacun des  $N$  gaz. Dans

$$\frac{4\pi n\sigma^2 N \delta}{V}$$

de ceux-ci, le centre de la molécule considérée aura la propriété définie. Puisqu'il en est de même de toutes les autres molécules, il y aura en tout, dans tous les  $N$  gaz,

$$\frac{4\pi n^2\sigma^2 N \delta}{V},$$

molécules dont le centre sera situé à une distance comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$  du centre d'une autre molécule quelconque; on aura donc,



dans chaque gaz,

$$\frac{4\pi n^2 \sigma^2 \delta}{V},$$

molécules remplissant cette condition, et le nombre des couples de molécules existant dans un gaz pour lesquels la distance des centres est comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$ , sera

$$(149) \quad \frac{2\pi n^2 \sigma^2 \delta}{V}.$$

Si l'on veut tenir compte aussi des termes d'un ordre de petitesse immédiatement supérieur, on ne devra pas seulement substituer l'expression (148) à  $V$ ; il faudra encore effectuer une correction au numérateur.  $\Delta$  désignait le volume total de tous les feuilletts sphériques d'épaisseur  $\delta$ , construits autour des centres de toutes les molécules restantes. Ce volume ne doit pas être regardé tout entier comme volume favorable, car les sphères de protection de deux molécules peuvent empiéter partiellement. Si alors une partie d'un des feuilletts sphériques est située à l'intérieur de la sphère de protection d'une autre molécule, le volume correspondant n'offre pas de place disponible pour le centre de la molécule spécialement considérée, et doit être soustrait de l'espace favorable  $\Delta$ . En toute rigueur, nous aurions dû aussi, dans le calcul de l'espace  $\Gamma$  à soustraire de  $V$ , pour trouver l'espace disponible d'une façon générale, tenir compte de cette circonstance que deux sphères de protection peuvent se pénétrer. Mais on voit de suite que nous aurions ainsi obtenu un terme additif infiniment petit du second ordre, en comparaison du premier terme  $V$ , et, par suite, négligeable, puisque nous cherchons seulement les termes infiniment petits du premier ordre. La grandeur  $\frac{\delta}{\sigma}$  doit être d'un ordre de petitesse beaucoup plus élevé que  $\frac{\sigma^3}{V}$ ; par suite, tous les termes contenant  $\delta^2$  sont négligeables : on peut donc faire abstraction des cas où, parmi les molécules restantes, deux ou plusieurs ont des feuilletts sphériques d'épaisseur  $\delta$  qui se pénètrent l'un l'autre, et l'on n'a à tenir compte non plus ni de la pénétration simultanée de trois sphères de protection, ni de l'action mutuelle de trois molécules.

Calculons maintenant le terme de correction de la grandeur  $\Delta$ . Les sphères de protection de deux molécules se pénètrent quand la distance de leurs centres est comprise entre  $\sigma$  et  $2\sigma$ . Soit  $r$  une distance comprise entre ces limites. D'après la formule (149), le nombre des couples de molécules existant dans l'un des gaz, tels que les centres

soient à une distance l'un de l'autre comprise entre  $r$  et  $r + dr$ , est égal à

$$\nu = \frac{2\pi n^2 r^2 dr}{V}.$$

Par sphère de protection, nous entendons une surface sphérique décrite autour du centre de la molécule avec le rayon  $\sigma$ . Puisque  $r$  est compris entre  $\sigma$  et  $2\sigma$ , les sphères de protection de ces  $\nu$  couples de molécules se pénètrent mutuellement; un calcul facile montre que, pour chacun de ces couples de molécules, la partie de la surface de l'une des sphères de protection comprise à l'intérieur de l'autre est égale à

$$\pi\sigma(2\sigma - r).$$

Sur toute la sphère de protection se trouve un feuillet d'épaisseur  $\delta$ . La partie de ce feuillet comprise à l'intérieur de la sphère de protection de l'autre molécule, et, par suite, exclue du volume disponible pour le centre de la molécule spécialement considérée, a pour volume

$$\pi\sigma(2\sigma - r)\delta.$$

Une portion égale du feuillet sphérique lié à l'autre molécule du couple est située à l'intérieur de la sphère de protection de la première molécule du couple, et n'est donc pas non plus disponible. Il faut, par conséquent, retrancher en tout des deux feuillets sphériques du couple de molécules le volume

$$2\pi\sigma(2\sigma - r)\delta,$$

indisponible pour le centre de la molécule spécialement considérée. Pour tous les  $\nu$  couples, on doit retrancher l'espace

$$\frac{4\pi^2}{V} n^2 \sigma \delta (2\sigma - r) r^2 dr.$$

Comme  $r$  peut prendre toutes les valeurs comprises entre  $\sigma$  et  $2\sigma$ , le volume total qu'il faut soustraire du volume de tous les feuillets sphériques est égal à

$$\frac{4\pi^2}{V} n^2 \sigma \delta \int_{\sigma}^{2\sigma} (2\sigma - r) r^2 dr = \frac{11}{3} \frac{\pi^2 n^2 \sigma^5 \delta}{V}.$$

Le volume total de tous les feuillets sphériques contenus dans un gaz était

$$\Delta = 4\pi n \sigma^2 \delta.$$

Donc, il reste pour le volume favorable, c'est-à-dire à l'intérieur duquel le centre de la molécule spécialement considérée peut se trouver, si sa distance au centre d'une des molécules restantes est comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$ , la valeur

$$4\pi n\sigma^2\delta\left(1 - \frac{11}{12}\frac{\pi n\sigma^3}{V}\right).$$

Le quotient de cette expression par le volume total disponible

$$V\left(1 - \frac{4}{3}\frac{\pi n\sigma^3}{V}\right)$$

peut être mis sous la forme

$$\frac{4\pi n\sigma^2\delta}{V}\left(1 + \frac{5}{12}\frac{\pi n\sigma^3}{V}\right),$$

puisque l'on ne tient pas compte des termes du second ordre. Ce quotient exprime la probabilité pour que le centre de la molécule considérée soit à une distance comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$  du centre d'une autre molécule. Les conclusions ultérieures subsistent comme précédemment. La dernière expression, multipliée par  $\frac{1}{2}n$ , donne le nombre, à un instant quelconque, des couples de molécules d'un gaz pour lesquels les deux molécules ont leurs centres situés à une distance comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$ . Le nombre de ces couples de molécules est donc

$$(150) \quad \frac{2\pi n^2\sigma^2\delta}{V}\left(1 + \frac{5}{12}\frac{\pi n\sigma^3}{V}\right).$$

Le nombre des molécules dont ces couples sont formés est naturellement deux fois plus grand.

## 52. — Viriel provenant des dimensions finies des molécules.

Ce qui précède permet de calculer le viriel moyen de diverses façons. La plus simple est de se servir de la formule (142) du n° 47. Nous y remplaçons l'élasticité des molécules par une force répulsive centrifuge  $f(r)$ , fonction de la distance  $r$  au centre, qui s'annule pour  $r \geq \sigma$ , mais qui croît au delà de toutes limites dès que  $r$  est seulement un peu plus petit que  $\sigma$ . Une telle distance du centre de deux molécules, qui n'est que très peu inférieure à  $\sigma$ , sera dorénavant désignée par  $r$ . Si la répulsion débutait seulement pour des distances un peu

inférieures à  $r$ , le nombre des couples de molécules pour lesquels la distance des centres est comprise entre  $r$  et  $r + \delta$ , serait, d'après la formule (150), égal à

$$(151) \quad \frac{2 \pi n^2 r^2 \delta}{V} \left( 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi n r^3}{V} \right).$$

Au lieu de cette expression, puisque  $r$  diffère seulement infiniment peu de  $\sigma$ , on peut prendre l'expression (150) elle-même. Calculons à présent de combien le nombre de ces couples de molécules est diminué par la force répulsive. Si, dans la formule (142), on remplace les  $p$  par les coordonnées rectangulaires du centre de la molécule, on trouve que le nombre des systèmes pour lesquels ces coordonnées sont comprises dans les éléments de volume  $do_1, do_2, \dots$  est proportionnel à

$$e^{-2hV_0} do_1 do_2 \dots$$

$V_0$  désigne l'énergie potentielle dont les dérivées partielles, par rapport aux coordonnées changées de signe, donnent les forces qui tendent à faire croître ces coordonnées. Pour nos couples de molécules,  $V_0$  est simplement fonction de  $r$ ; il est d'ailleurs égal à l'intégrale  $\int f(r) dr$ , précédée du signe  $-$ . Dès que la distance des centres de deux molécules est égale, ou supérieure à  $\sigma$ , il n'y a plus aucune répulsion, l'énergie potentielle a donc la même valeur qu'à une distance infinie, valeur que nous désignerons par  $F(\infty)$ . Nous désignerons au contraire par  $F(r)$  la valeur de l'énergie potentielle à la distance  $r$ .

La probabilité pour que la distance des centres de deux molécules, en l'absence de toute force répulsive, soit comprise entre  $r$  et  $r + \delta$  et la probabilité du même événement, quand les forces répulsives agissent, sont donc dans le rapport suivant :

$$\frac{e^{-2hF(\infty)}}{e^{-2hF(r)}}$$

et le nombre des couples de molécules pour lesquels la distance des centres est comprise entre  $r$  et  $r + \delta$  est alors donné par l'expression suivante, qui remplace l'expression (151) :

$$(152) \quad \frac{2 \pi n^2 r^2 \delta}{V} \left( 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi n r^3}{V} \right) e^{2h[F(\infty) - F(r)]}.$$

Comme on a

$$V_0 = F(r) = - \int f(r) dr,$$

il en résulte que

$$F(\infty) - F(r) = - \int_r^{+\infty} f(r) dr.$$

Comme d'ailleurs  $\delta$ , dans la formule (152), représente un accroissement infiniment petit de  $r$ , nous pouvons le désigner par  $dr$ , suivant la notation générale du calcul différentiel, et la formule (152) s'écrit

$$(153) \quad \frac{2\pi n^2 r^2 dr}{V} \left(1 + \frac{5}{12} \frac{\pi n r^3}{V}\right) e^{-2h \int_r^{+\infty} f(r) dr}.$$

Multiplions cette expression par le viriel  $r f(r)$  du couple de molécules en question, et intégrons pour toutes les molécules en train de se choquer, nous obtiendrons le viriel total  $W'_i$  provenant des forces qui prennent naissance pendant le choc. Si donc  $\sigma - \varepsilon$  désigne la plus petite distance à laquelle puissent s'approcher les centres de deux molécules, quand elles se précipitent l'une sur l'autre avec une vitesse énorme, on obtient

$$W'_i = \frac{2\pi n^2}{V} \int_{\sigma-\varepsilon}^{\sigma} \left(1 + \frac{5}{12} \frac{\pi n r^3}{V}\right) r^3 f(r) e^{-2h \int_r^{+\infty} f(r) dr} dr.$$

Comme  $r$  diffère toujours infiniment peu de  $\sigma$ , on peut, quand il n'est pas sous le signe fonctionnel  $f$ , le remplacer par  $\sigma$  et le faire sortir du signe  $\int$ ; il vient alors

$$W'_i = \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{V} \left(1 + \frac{5}{12} \frac{\pi n \sigma^3}{V}\right) \int_{\sigma-\varepsilon}^{\sigma} f(r) e^{-2h \int_r^{+\infty} f(r) dr} dr.$$

La dernière intégrale peut s'obtenir aisément en introduisant, comme nouvelle variable,

$$x = \int_r^{+\infty} f(r) dr.$$

Cette variable sera égale à zéro pour la limite supérieure, mais infinie pour la limite inférieure; elle est en effet égale à la force vive avec laquelle l'une des molécules doit se précipiter sur l'autre, supposée au repos, pour que les centres s'approchent jusqu'à la distance  $\sigma - \varepsilon$ . On aura donc, en introduisant cette nouvelle variable,

$$\int_{\sigma-\varepsilon}^{\sigma} f(r) e^{-2h \int_r^{+\infty} f(r) dr} dr = \int_0^{\infty} e^{-2hx} dx = \frac{1}{2h} = \frac{\overline{mc^2}}{3}.$$

En effet, d'après le n° 42, la force vive moyenne  $\frac{1}{2} m \overline{u^2}$  correspondant à un moméntoïde est égale à  $\frac{1}{4h}$ , et chacune des composantes de la vitesse totale  $c$  représente un moméntoïde [*comparer aussi* première Partie, p. 47, équation (44)]. Si, comme précédemment [équation (20), p. 14], nous posons

$$b = \frac{2\pi\sigma^3}{3m},$$

il en résulte

$$(154) \quad W_i = nm\overline{c^2} \frac{b}{v} \left(1 + \frac{5b}{8v}\right),$$

$v = \frac{V}{nm}$  désignant le volume spécifique.

### 53. — Viriel des forces de cohésion de Van der Waals.

Le viriel provenant des forces attractives se calcule sans difficulté, si l'on conserve l'hypothèse faite au n° 2 (p. 4) sur le mode d'action de ces forces. Soient  $\rho$  la densité du gaz;  $do$  et  $d\omega$  deux éléments de volume de ce gaz, situés à la distance  $r$ , dont les molécules s'attirent avec la force  $F(r)$ , ou se repoussent avec la force  $-F(r)$ . Les nombres des molécules contenues dans chacun de ces éléments de volume sont respectivement

$$\frac{\rho do}{m} \quad \text{et} \quad \frac{\rho d\omega}{m},$$

et le viriel des molécules contenues dans les deux éléments de volume est

$$-\frac{\rho^2 do d\omega}{m^2} r F(r).$$

Le viriel total des molécules contenues dans l'élément  $do$  est donc, par rapport à toutes les autres,

$$-\frac{\rho^2}{m^2} do \int r F(r) d\omega.$$

Puisque les molécules qui se trouvent à des distances moléculaires important seules ici, l'expression

$$\frac{1}{m^2} \int r F(r) d\omega$$

a la même valeur pour tous les éléments de volume  $do$  situés à l'intérieur du gaz; cette valeur, ne dépendant que de la nature de la fonction  $F$ , doit être une constante caractéristique de la substance, que nous désignerons par  $3\alpha$ . Nous trouverons le viriel total  $W_i''$  en intégrant encore par rapport à tous les éléments de volume  $do$ , ce qui donne le volume total  $V$ . Les molécules très voisines de la surface limitant le gaz contribuent infiniment peu à ce résultat. On a donc

$$(155) \quad W_i'' = 3\rho^2 \alpha V.$$

En substituant dans

$$W_i = W_i' + W_i''$$

les valeurs (154) et (155) à  $W_i'$ , et  $W_i''$ , et aussi les valeurs (146) et (147) dans l'équation (145) du viriel, on obtient

$$nm\bar{c}^2 \left( 1 + \frac{b}{v} + \frac{5b^2}{8v^2} \right) - 3\alpha V\rho^2 = 3pV.$$

D'après l'équation (21), posons à présent

$$\bar{c}^2 = 3rT.$$

D'ailleurs, on a

$$\frac{V}{nm} = v = \frac{1}{\rho};$$

par suite, l'équation précédente s'écrit

$$(156) \quad p + \frac{\alpha}{v^2} = \frac{rT}{v} \left( 1 + \frac{b}{v} + \frac{5b^2}{8v^2} \right).$$

En négligeant les quantités de l'ordre de  $\frac{b^2}{v^2}$ , le second membre devient identique à l'expression  $\frac{rT}{v-b}$  trouvée par Van der Waals. Mais déjà les termes du même ordre de grandeur que  $\frac{b^2}{v^2}$  ne sont plus les mêmes. Le défaut d'exactitude de la formule de Van der Waals pour des valeurs arbitraires de  $v$  a été déjà remarqué par Van der Waals lui-même, puisque, d'après cette formule,  $p$  devrait être infini pour  $v = b$ , tandis que la pression peut évidemment être déjà infinie pour des valeurs beaucoup plus petites de  $v$ .

#### 34. — Formules substituées à celles de Van der Waals.

Nos déductions actuelles montrent que l'expression de la pression donnée par Van der Waals ne coïncide déjà plus avec la valeur

qu'elle présente théoriquement pour de très petites valeurs de  $\nu$ , dès que l'on prend en considération les termes du même ordre que  $\frac{b^2}{\nu^2}$ . Comme la détermination théorique des termes d'un ordre de grandeur encore plus élevé exige de longs et minutieux calculs, on pourrait chercher à remplacer l'équation de Van der Waals par une autre qui, du moins, donnerait des termes de l'ordre de  $\frac{b^2}{\nu^2}$  coïncidant encore avec ceux de la théorie. On a vu d'ailleurs que l'on peut déterminer théoriquement la plus petite valeur de  $\nu$  pour laquelle la pression commence à devenir infinie. Cette valeur est  $\nu = \frac{1}{3}b$  (comparez n° 6), car, du moins, c'est très approximativement pour cette valeur du volume que les molécules sont entassées d'une façon aussi compacte que possible, tellement serrées que toute diminution du volume devrait les faire pénétrer les unes dans les autres. On peut donc former l'équation caractéristique de façon que, de plus,  $p$  soit infini pour cette valeur de  $\nu$ .

Pour nous éloigner le moins possible de la forme de l'équation de Van der Waals, nous écrivons l'équation caractéristique sous la forme suivante :

$$(157) \quad \left( p + \frac{a}{\nu^2} \right) (\nu - xb) = rT \left( 1 + \frac{yb}{\nu} + \frac{zb^2}{\nu^2} \right),$$

$x$ ,  $y$  et  $z$  désignant des nombres convenables à déterminer. On a d'ailleurs ainsi l'avantage d'obtenir une équation du troisième degré, pour déterminer  $\nu$ , quand  $p$  et  $T$  sont donnés. En posant

$$y = 1 - x, \quad z = \frac{5}{8} - x,$$

les termes de l'ordre de  $\frac{b^2}{\nu^2}$  coïncideront encore, pour les petites valeurs de  $\frac{b}{\nu}$ , avec ceux qui ont été obtenus théoriquement. Si nous posons

$$(158) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{1}{3}, \\ \text{et, par suite,} \\ y = \frac{2}{3}, \quad z = \frac{7}{24}, \end{array} \right.$$

la condition que  $p$  soit infini pour  $\nu = \frac{1}{3}b$  sera également remplie. D'ailleurs, comme tous nos raisonnements ne sont qu'approximativement justes, il est peut-être plus rationnel de ne pas attribuer



exactement ces valeurs aux nombres  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , mais plutôt de leur donner des valeurs qui permettent d'atteindre un accord aussi satisfaisant que possible avec les observations.

Si l'on ne voulait multiplier  $rT$  au numérateur par aucun facteur, une fonction quadratique de  $\frac{b}{v}$  au dénominateur, et, par suite, une équation de la forme suivante :

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v} \left( 1 + \frac{xb}{v} + \frac{yb^2}{v^2} \right)^{-1}$$

serait difficilement très recommandable, car alors  $p$  devrait, s'il devient en général infini et si les termes contenant la première puissance de  $\frac{b}{v}$  concordent, devenir encore infini pour une valeur de  $v$ , supérieure ou égale à  $\frac{1}{2}b$ .

Le dernier cas se produirait, si l'on posait

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v} \left( 1 - \frac{b}{2v} \right)^{-2}.$$

Il vaut beaucoup mieux poser

$$(158_a) \quad p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v - \varepsilon b},$$

en choisissant pour  $\varepsilon$  une fonction transcendante ou même une fonction algébrique de degré élevé, qui ait une valeur très voisine de 1 pour les grandes valeurs de  $v$  et une valeur très voisine de  $\frac{1}{3}$  pour  $v = \frac{b}{3}$ , et qui d'ailleurs satisfasse le mieux possible aux données expérimentales. C'est à une communication verbale de M. Van der Waals que je dois la formule (158<sub>a</sub>). (*Comparer* aussi la publication de M. Kamerlingh-Onnes citée plus loin, p. 161.) D'ailleurs, Van der Waals a manié si heureusement sa formule qu'il sera bien difficile, même à l'aide des raisonnements les plus subtils, d'en obtenir une autre d'une application beaucoup plus utile que celle qu'il a trouvée comme par inspiration.

Une façon plus générale d'établir une meilleure concordance de la formule primitive de Van der Waals avec l'expérience consisterait à introduire, dans les expressions  $\frac{a}{v^2}$  et  $v - b$  qui figurent dans cette formule, au lieu de constantes, des fonctions du volume et de la température qu'on déterminerait empiriquement, ou même d'une façon tout à fait générale, à remplacer ces expressions  $\frac{a}{v^2}$  et  $v - b$  par des fonctions analogues qu'on chercherait à adapter le mieux possible

aux expériences et qui, naturellement, devraient être choisies de façon à conserver la même allure qualitative aux théorèmes relatifs à l'état critique et à la liquéfaction. Clausius et Sarrau ont modifié la formule de Van der Waals dans ce sens. Ces auteurs, eux aussi, ont bien été guidés par des idées théoriques. (Clausius semble d'ailleurs avoir eu l'intention de considérer la réunion des molécules en complexes plus volumineux.) Cependant, leurs équations ont encore plus le caractère de formules approchées empiriques, et je ne m'étendrai pas davantage ici sur ces formules, sans vouloir naturellement contester en aucune façon leur utilité pratique.

### 53. — Viriel dans le cas d'une loi quelconque de répulsion des molécules.

Nous pouvons, au moyen de l'équation (153), et suivant la même méthode, calculer aussi la grandeur  $W'_i$  dans le cas où les molécules ne se comportent pas comme des sphères élastiques, mais comme des points matériels entre lesquels une répulsion centrale arbitraire  $f(r)$  prend naissance pendant la durée du choc. Comme on ne peut plus alors négliger le temps pendant lequel les deux molécules qui se choquent agissent l'une sur l'autre, la correction qui permettait de déduire le formule (150) de (149) n'est plus exacte, mais cette dernière formule est encore exacte en première approximation.

Le nombre des couples de molécules contenus dans le gaz, dont la distance est comprise entre  $r$  et  $r + dr$ , est donc

$$\frac{2\pi n^2 r^2 dr}{v},$$

pour les valeurs de  $r$  telles que, à cette distance, aucune force n'agisse encore. La modification apportée à ce nombre par l'influence des forces répulsives a été trouvée précédemment par la formule générale (142). Cette dernière, elle aussi, demeure applicable au cas actuel sans changement aucun. Par suite, dès qu'une force répulsive agit à la distance  $r$ , le nombre des couples de molécules, situées à une distance l'une de l'autre comprise entre  $r$  et  $r + dr$ , est donné par l'expression suivante, correspondant à (153) :

$$\frac{2\pi n^2 r^2 dr}{v} e^{-2h \int_r^\infty f(r) dr}.$$

Chacun des couples de molécules ainsi définis fournit au viriel  $W'_i$

un terme  $rf(r)$ . La somme de tous ces termes est donc

$$(159) \quad W'_i = \frac{2\pi n^2}{\nu} \int_{\zeta}^{\sigma} r^3 f(r) e^{-2h \int_r^{\infty} J(r) dr} dr,$$

$\zeta$  désignant la plus petite distance à laquelle deux molécules peuvent s'approcher l'une de l'autre, et  $\sigma$  la plus grande à laquelle elles cessent d'agir l'une sur l'autre. D'ailleurs, au lieu d'intégrer entre  $\zeta$  et  $\sigma$ , on peut intégrer entre zéro et  $\infty$ , car, pour  $r < \zeta$ , l'exponentielle est nulle, et, pour  $r > \sigma$ , la fonction  $f(r)$  s'annule.

Si l'on pose, comme dans le Chapitre III de la première Partie,

$$f(r) = Kr^{-3},$$

les hypothèses faites ici ne seront pas vérifiées rigoureusement, il est vrai : en particulier, toutes les molécules agissent continuellement les unes sur les autres; mais cette répulsion décroît si rapidement, quand la distance va en croissant, que, vraisemblablement, l'écart qui en résulte dans nos formules est tout à fait insignifiant. On obtient alors

$$W'_i = \frac{2\pi n^2}{\nu} K \int_0^{\infty} \frac{dr}{r^2} e^{-\frac{hK}{2r^4}} = \frac{2\pi n^2}{\nu} \sqrt[4]{\frac{2}{h}} K^{\frac{3}{4}} \int_0^{\infty} e^{-x^4} dx.$$

Ici encore, comme à la page 190 de la première Partie, nous introduirons la distance à laquelle s'approcheraient deux molécules, si l'une était immobile et si l'autre se précipitait sur la première avec une vitesse dont le carré soit égal au carré moyen de la vitesse d'une molécule. Mais nous désignerons ici cette distance par  $\sigma$ , au lieu de  $s$  qui a été employé à l'endroit cité. On a alors

$$\frac{K}{2m^2c^2} = \frac{1}{3} hK = \sigma^4$$

et, par suite,

$$W'_i = \frac{4\pi n^2 \sigma^3 m \bar{c}^2}{\nu} \sqrt[4]{\frac{2}{3}} \int_0^{\infty} e^{-x^4} dx.$$

Si l'on suppose d'ailleurs que les forces d'attraction admises par Van der Waals existent, et qu'on les introduise comme précédemment dans le calcul, on obtient, en substituant toutes les valeurs calculées dans l'équation (145), l'équation suivante, applicable à l'unité de masse du gaz :

$$rT \left( \frac{1}{\nu} + \frac{b}{\nu^2} \right) = p + \frac{a}{\nu^2},$$

dans laquelle

$$b = \frac{4}{3} \pi n \sigma^3 \sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^\infty e^{-x^4} dx.$$

Cependant,  $\sigma$  n'est plus constant à présent, mais inversement proportionnel à la racine quatrième de la température absolue. Le coefficient numérique  $b$  de l'un des termes de correction est donc seulement devenu différent et variable avec la température. La grandeur  $b$  est inversement proportionnelle à la puissance  $\frac{3}{4}$  de la température absolue, puisque la grandeur  $\sigma$  est inversement proportionnelle à la racine quatrième de la température.

### 56. — Principe de la méthode de Lorentz.

Nous avons précédemment, dans le cas où les molécules gazeuses se comportent comme des sphères élastiques, déduit le viriel intérieur de la formule (154) au moyen de la formule (142). On peut le trouver, sans employer cette dernière formule, d'une autre façon, indiquée pour la première fois par H.-A. Lorentz. On a, par définition,

$$W'_i = \frac{1}{t} \int_0^t \sum r f(r) dt,$$

la somme devant s'étendre à tous les couples de molécules qui viennent à se choquer pendant la durée du très long temps  $t$ . Puisque l'état est stationnaire, on peut prendre, au lieu d'un temps très long, l'unité de temps, c'est-à-dire poser  $t = 1$ .

Intégrons isolément chaque terme de la somme, nous aurons

$$(160) \quad W'_i = \sum \int_0^1 r f(r) dt,$$

la somme devant être étendue à tous les couples de molécules qui se choquent pendant l'unité de temps. Mais le mouvement relatif des deux molécules est exactement le même que si l'une d'elles était en repos et que l'autre eût la moitié de la masse. Si l'on suppose que, dans ce mouvement relatif, la première molécule se précipite sur la seconde au repos, avec la vitesse relative  $g$ , la composante de  $g$  perpendiculaire à la ligne des centres des molécules n'est pas modifiée; mais la composante  $\gamma$  dans la direction de la ligne des centres est exactement inversée par la force totale  $f(r)$ . On a donc, pour

chaque choc,

$$\int f(r) dt = \frac{m}{2} 2\gamma = m\gamma.$$

Mais

$$\int rf(r) dt = \sigma \int f(r) dt,$$

puisque, pendant la durée du choc,  $r$  est toujours très voisin de  $\sigma$ . En substituant dans (160), il vient

$$(161) \quad W_i = m\sigma \sum \gamma,$$

la somme devant s'étendre à tous les couples de molécules qui se choquent pendant l'unité de temps.

Pour calculer cette somme, demandons-nous d'abord combien de molécules, dans le gaz, se choquent d'une façon donnée déterminée pendant un temps très court  $dt$ . Si les molécules doivent se heurter pendant le laps de temps  $dt$ , leurs centres doivent déjà, au commencement de cet intervalle de temps  $dt$ , se trouver à une distance seulement très peu inférieure à  $\sigma$ . D'après la formule (150), à une époque arbitraire, par suite aussi à l'époque considérée, le nombre des couples de molécules du gaz, dont les centres sont à une distance l'un de l'autre comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$ , est donné par

$$\frac{2\pi n^2 \sigma^2 \beta \delta}{V},$$

où

$$(162) \quad \beta = 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi n \sigma^3}{V} = 1 + \frac{5b}{8v},$$

$v$  désignant le volume spécifique. Ces couples de molécules contiennent

$$(163) \quad \frac{4\pi n^2 \sigma^2 \beta \delta}{V}$$

molécules. Chacune de ces molécules est située près d'une autre, la distance des centres étant comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$ .

Dans le cas actuel, nous ne devons plus faire appel encore à l'équation (142), mais à une loi de probabilité en admettant que, dans l'espace où se trouvent les molécules dont le nombre est donné par la formule (163), règne la même répartition moyenne des molécules et parmi celles-ci la même répartition des états que dans le gaz tout entier. Cela résulte immédiatement du théorème que nous avons

appelé *théorème S* (n° 46, p. 128). Par suite, parmi les molécules dont la formule (163) donne le nombre, il y en a

$$(164) \quad \frac{4\pi n^2 \sigma^2 \beta \delta}{V} \varphi(c) dc,$$

dont la vitesse est comprise entre  $c$  et  $c + dc$ , si, comme dans la formule (8),  $\varphi(c) dc$  désigne la probabilité pour que la vitesse d'une molécule soit comprise entre ces limites, de sorte que, parmi les  $n$  molécules du gaz, il y en ait  $n\varphi(c) dc$  ayant des vitesses comprises entre ces limites. Comme on l'a vu dans la première Partie [*comparer* aussi la formule (8), p. 9 de la seconde Partie],  $\varphi(c)$  a pour expression

$$(165) \quad \varphi(c) = 4 \sqrt{\frac{m^3 h^3}{\pi}} c^2 e^{-hmc^2}.$$

L'expression (164) donne donc le nombre des molécules qui, au début de l'intervalle de temps  $dt$ , ont une vitesse comprise entre  $c$  et  $c + dc$ , et dont le centre est à une distance comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$  du centre de n'importe quelle autre molécule. Parmi toutes ces molécules, nous considérerons à présent seulement celles pour lesquelles la vitesse de cette autre molécule est comprise entre  $c'$  et  $c' + dc'$ , et telles que la direction de cette vitesse forme un angle compris entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$  avec la vitesse de la première.

Mais la distribution de vitesses de Maxwell règne également parmi ces autres molécules, d'une façon complètement indépendante de l'état de chacune des molécules considérées en premier lieu et dont elles sont respectivement voisines; d'autre part, pour leur vitesse, chaque direction de l'espace a la même probabilité: il nous faut donc maintenant, pour trouver le nombre des molécules de l'espèce définie parmi toutes celles dont le nombre est donné par la formule (164), multiplier cette dernière expression par

$$\frac{1}{2} \varphi(c') dc' \sin \varepsilon d\varepsilon.$$

Le produit

$$(166) \quad d\mu = 2\pi n^2 \sigma^2 \frac{\beta \delta}{V} \varphi(c) \varphi(c') \sin \varepsilon dc dc' d\varepsilon,$$

donne donc le nombre des couples de molécules pour lesquels les conditions suivantes sont réunies :

la vitesse de l'une des molécules, que nous appellerons *molécule c*, est comprise entre  $c$  et  $c + dc$ ;

celle de l'autre molécule (*molécule c'*) est comprise entre  $c'$  et  $c' + dc'$ ;

l'angle des directions des deux vitesses est compris entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$ ; enfin les centres des molécules, à l'origine de l'intervalle de temps  $dt$ , ont une distance comprise entre  $\sigma$  et  $\sigma + \delta$ .

Construisons autour du centre de chacune des molécules dont la vitesse est comprise entre  $c$  et  $c + dc$ , un feuillet sphérique limité par deux sphères concentriques, la surface intérieure ayant le rayon  $\sigma$  et la surface extérieure le rayon  $\sigma + \delta$ ; l'expression (166) donne le nombre des molécules dont le centre est situé au commencement de l'intervalle de temps  $dt$  dans l'un de ces feuillets sphériques, et dont la vitesse comprise entre  $c'$  et  $c' + dc'$  forme un angle compris entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$  avec la vitesse de la molécule qui a son centre coïncidant avec celui du feuillet sphérique.

### 57. — Nombre des chocs.

Chaque molécule  $c'$  est très voisine d'une molécule  $c$ . Pour trouver le nombre de celles qui se choquent réellement dans l'intervalle de temps infiniment court  $dt$ , imaginons que toutes les molécules  $c$  soient en repos, mais que chaque molécule  $c'$  se meuve avec la vitesse relative

$$(167) \quad g = \sqrt{c^2 + c'^2 - 2cc' \cos \varphi},$$

qu'elle possède par rapport à la molécule  $c$  voisine, de sorte qu'elle fasse le chemin  $g dt$  dans la direction de la vitesse relative  $g$  pendant l'intervalle de temps  $dt$ .

De plus, figurons-nous à nouveau une sphère  $K$  de rayon  $\sigma$  décrite autour du centre de chaque molécule  $c$ . Supposons qu'on fasse passer, par le centre de chacune de ces sphères  $K$ , une droite  $G$  ayant la direction de la vitesse relative de la molécule  $c'$  qui se trouve dans le voisinage de la molécule  $c$  en question. Prolongeons la droite  $G$  dans les deux sens opposés et traçons tous les rayons de chacune des sphères  $K$  qui forment, avec le prolongement de  $G$ , un angle compris entre  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S} + d\mathfrak{S}$ . Les extrémités de tous ces rayons occupent, sur la surface de chacune des sphères  $K$ , une zone annulaire ayant comme surface

$$2\pi\sigma^2 \sin \mathfrak{S} d\mathfrak{S}.$$

De chaque point de chacune de ces zones annulaires, traçons un segment de droite, de longueur  $g dt$  et de direction contraire à celle

de la vitesse relative de la molécule  $c'$  en question. Tous les segments de droite ainsi tracés remplissent, pour l'une des zones, un espace en forme d'anneau qui a pour volume

$$2\pi\sigma^2 g \sin\mathfrak{S} \cos\mathfrak{S} d\mathfrak{S} dt;$$

on voit facilement que l'ensemble des molécules  $c'$ , dont les centres sont contenus, au début de l'intervalle de temps  $dt$ , à l'intérieur d'un de ces espaces annulaires, et dont nous pouvons désigner le nombre par  $d\nu$ , viendront à se choquer respectivement pendant l'intervalle de temps  $dt$ , avec la molécule  $c$  qui se trouve dans leur voisinage, de telle façon que la ligne des centres, tracée du centre de la molécule  $c'$  vers celui de la molécule  $c$  correspondante, forme un angle compris entre  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S} + d\mathfrak{S}$  avec la vitesse relative de la molécule  $c'$  par rapport à la molécule  $c$ . Mais le nombre  $d\nu$  et le nombre  $d\mu$  donné par l'équation (166) sont entre eux, comme le volume  $2\pi\sigma^2 g \sin\mathfrak{S} \cos\mathfrak{S} d\mathfrak{S} dt$  de l'un des espaces annulaires où se trouvent les centres des  $d\nu$  molécules, et le volume  $4\pi\sigma^2 \delta$  de l'un des feuilletts sphériques où se trouvent les centres des  $d\mu$  molécules, d'où l'on tire

$$d\nu = \frac{2\pi\sigma^2}{V} n^2 \beta \sin\mathfrak{S} \cos\mathfrak{S} g \varphi(c) \varphi(c') \frac{\sin\varepsilon d\varepsilon}{2} dc dc' d\mathfrak{S} dt.$$

En divisant par  $dt$ , on obtient le nombre des couples de molécules contenus dans le gaz qui se choquent pendant l'unité de temps et qui, avant le choc, satisfont aux conditions suivantes :

La vitesse de l'une des molécules est comprise entre  $c$  et  $c + dc$ ;

La vitesse de l'autre entre  $c'$  et  $c' + dc'$ ;

L'angle de ces deux vitesses est compris entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$ ;

Et enfin l'angle formé par la direction de la ligne des centres tracée de la deuxième vers la première molécule, avec la vitesse que possède la deuxième molécule relativement à la première, est compris entre  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S} + d\mathfrak{S}$ .

Ce nombre a pour expression

$$(168) \quad d\nu_{cc'\varepsilon\mathfrak{S}} = \frac{2\pi\sigma^2}{V} n^2 \beta \sin\mathfrak{S} \cos\mathfrak{S} g \varphi(c) \varphi(c') \frac{\sin\varepsilon d\varepsilon}{2} dc dc' d\mathfrak{S}.$$

En divisant cette expression (168) par  $n\varphi(c)dc$ , nous obtenons le nombre des chocs qu'une molécule unique, dont la vitesse resterait constamment égale à  $c$ , subirait par seconde, dans le gaz, de la part de molécules ayant une vitesse comprise entre  $c'$  et  $c' + dc'$ , les



angles  $\varepsilon$  et  $\mathfrak{D}$  satisfaisant aussi aux conditions précédentes. Intégrons cette expression par rapport à  $\mathfrak{D}$  de zéro à  $\frac{\pi}{2}$ , par rapport à  $\varepsilon$  de zéro à  $\pi$ , et par rapport à  $c'$  de zéro à  $+\infty$  : nous obtiendrons le nombre total  $n_c$  des chocs subis en général par seconde par une molécule qui se déplacerait dans le gaz en conservant la vitesse  $c$ . Nous pouvons calculer la moyenne  $\overline{g_c}$  de toutes les vitesses relatives qu'une molécule, qui se meut avec la vitesse  $c$ , possède par rapport à toutes les autres molécules possibles; cette moyenne a pour expression

$$(169) \quad \overline{g_c} = \int_0^\infty dc' \varphi(c') \int_0^\pi g \frac{\sin \varepsilon d\varepsilon}{2}.$$

On a donc

$$n_c = \frac{\pi \sigma^2 n \beta}{V} \overline{g_c}.$$

Si l'on substitue dans (169) la valeur (165) pour la fonction  $\varphi$ , et la valeur (167) pour  $g$ , on trouve, comme nous l'avons déjà vu dans la première Partie, p. 61,

$$\begin{aligned} \overline{g_c} &= 4 \sqrt{\frac{m^3 h^3}{\pi}} \int_0^\infty c'^2 dc' e^{-hmc'^2} \int_0^\pi \frac{\sin \varepsilon d\varepsilon}{2} \sqrt{c^2 + c'^2 - 2cc' \cos \varepsilon} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi h m}} \left( e^{-hmc^2} + \frac{2hmc^2 + 1}{c \sqrt{hm}} \int_0^{c\sqrt{hm}} e^{-x^2} dx \right). \end{aligned}$$

Puisque  $\varphi(c) dc$  est la probabilité pour que la vitesse d'une molécule soit comprise entre  $c$  et  $c + dc$ , et, par suite, désigne aussi la fraction du temps pendant laquelle, dans toute la durée de son mouvement, dès que cette dernière durée est très longue, la vitesse reste comprise entre ces limites, le nombre total  $n$  des chocs subis en moyenne pendant l'unité de temps par une molécule arbitraire est donné par

$$(170) \quad n = \int_0^\infty n_c \varphi(c) dc = \frac{\pi \sigma^2 n \beta}{V} \overline{g},$$

où l'on a

$$\overline{g} = \int_0^\infty \overline{g_c} \varphi(c) dc = \frac{8mh}{\pi} \int_0^\infty c^2 e^{-hmc^2} dc \left( e^{-hmc^2} + \frac{2hmc^2 + 1}{c \sqrt{hm}} \int_0^{c\sqrt{hm}} e^{-x^2} dx \right)$$

pour la valeur moyenne de la vitesse relative de tous les couples possibles de molécules du gaz. Nous avons déjà effectué une intégration analogue dans la première Partie, p. 64; en effectuant celle-ci exac-

tement de la même façon, on obtient

$$\bar{g} = \bar{c} \sqrt{\lambda} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi hm}}.$$

La vitesse relative moyenne est donc exactement la même que si les deux molécules se déplaçaient chacune avec sa vitesse moyenne, dans des directions perpendiculaires l'une sur l'autre. Ce théorème subsiste encore, si les deux molécules appartiennent à deux espèces différentes de gaz. Si l'on substitue à  $\bar{g}$  la valeur trouvée dans l'équation (169), on obtient

$$n = \frac{2\sigma^2 n \beta}{v} \sqrt{\frac{2\pi}{hm}}.$$

### 58. — Valeur plus exacte du chemin moyen. Calcul de $W_i$ par la méthode de Lorentz.

Puisque la longueur du chemin moyen est

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{n},$$

on obtient encore

$$\lambda = \frac{V}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n \beta},$$

ou bien, après avoir substitué à  $\beta$  la valeur (162) et développé suivant les puissances de  $\frac{b}{v}$ ,

$$(171) \quad \lambda = \frac{V \left(1 - \frac{5b}{8v}\right)}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} = \frac{\sqrt{2} \sigma v}{3b} \left(1 - \frac{5b}{8v}\right).$$

Telle est donc la valeur du chemin moyen, valeur plus précise d'un ordre de grandeur, relativement aux termes de l'ordre de grandeur de  $\frac{b}{v}$ , que celle qui a été donnée dans la première Partie, p. 66.

Le viriel moyen de toutes les forces agissant au moment des chocs sera maintenant facilement déduit des formules (161) et (168). Pour chacun des chocs dont la formule (168) donne le nombre, la composante  $\gamma$  de la vitesse relative  $g$  dans la direction de la ligne des centres a la valeur  $\gamma = g \cos \mathfrak{S}$ ; chacun des chocs fournit donc à la somme (161) le terme  $m \sigma g \cos \mathfrak{S}$ . En multipliant ce terme par l'expression (168),

on obtient le montant des termes que tous ces chocs fournissent à la somme (161). Enfin, en intégrant pour toutes les valeurs possibles, on obtient le montant total de la somme, c'est-à-dire la grandeur  $W'_i$ , d'après l'équation (161). Finalement, on doit encore diviser par 2, car on a compté déjà chaque choc deux fois : la première fois, c'était la vitesse de la première molécule qui était comprise entre  $c$  et  $c + dc$ ; la seconde fois, c'était la vitesse de la seconde molécule. On a donc

$$W'_i = \frac{\pi \sigma^3 n^2 m \beta}{2V} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta \int_0^\infty \varphi(c) dc \int_0^\infty \varphi(c') dc' \int_0^\pi g^2 \sin \varepsilon d\varepsilon.$$

Substituons à  $g$  la valeur (167). Étant donné que l'on a d'ailleurs

$$\int_0^\infty \varphi(c) dc = \int_0^\infty \varphi(c') dc' = 1$$

et

$$\int_0^\infty c^2 \varphi(c) dc = \int_0^\infty c'^2 \varphi(c') dc' = \bar{c}^2,$$

on obtient pour  $W'_i$  la valeur déjà trouvée

$$W'_i = \frac{2 \pi \sigma^3 n^2 m \bar{c}^2 \beta}{3V}.$$

C'est Clausius <sup>(1)</sup> qui a le premier donné la valeur corrigée (171) du chemin moyen. C'est H.-A. Lorentz <sup>(2)</sup> qui a calculé les termes supplémentaires de l'ordre de grandeur de  $\frac{b}{\rho}$  pour la loi de Boyle-Charles, en employant la méthode dont il a été question précédemment. Enfin, Jäger <sup>(3)</sup> et Van der Waals <sup>(4)</sup> ont calculé les termes additionnels de l'ordre de  $\frac{b^2}{\rho^2}$ . C'est la valeur calculée par Jäger, et non celle de Van der Waals, qui coïncide avec celle que nous avons calculée ici.

### 59. — Calcul plus exact de l'espace disponible pour le centre d'une molécule.

Soient encore, contenues dans un récipient de volume  $V$ ,  $n$  molécules en tout, de constitution identique, que nous regarderons comme

(1) *Mech. Wärmetheorie*, t. III (théorie cinétique des gaz), p. 65. Vieweg, 1889-1891.

(2) *Wied. Ann.*, t. XII, 1881, p. 127 et 660.

(3) *Wien. Sitzungsber.*, 2<sup>e</sup> sér., t. CV, 16 janvier 1896, p. 15.

(4) *Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu Amsterdam*, 31 octobre 1896.

des sphères de diamètre  $\sigma$ . Pour trouver l'espace D dont dispose encore à l'intérieur du vase, pour une position donnée de toutes les molécules, le centre d'une autre molécule unique introduite par surcroît, nous devons [*comparer l'équation (148)*] retrancher du volume total V l'espace

$$\Gamma = \frac{4}{3} \pi n \sigma^3 = 2 G b,$$

occupé par les  $n$  molécules.  $m$  désigne comme précédemment la masse d'une molécule ; G est la masse totale du gaz

$$G = mn,$$

et

$$b = \frac{2\pi\sigma^3}{3m}$$

désigne, comme dans la formule (20), la demi-somme du volume total des sphères de protection de toutes les molécules qui se trouvent dans l'unité de masse du gaz.

Mais on a négligé dans cette expression les termes de l'ordre de grandeur de  $\frac{\Gamma^2}{V^2}$ , dont la valeur résulte de ce que, par-ci par-là, les sphères de protection de deux molécules se pénètrent mutuellement. Nous allons maintenant calculer ces termes, tandis que nous négligerons toujours ceux de l'ordre de  $\frac{\Gamma^3}{V^3}$ .

Soit Z la somme des volumes de toutes les parties des sphères de protection des molécules qui sont situées à l'intérieur des sphères de protection de n'importe quelles autres molécules ; nous poserons donc

$$(172) \quad D = V - 2Gb + Z.$$

La pénétration des sphères de protection de deux molécules se produit chaque fois que leurs centres sont à une distance l'un de l'autre comprise entre  $\sigma$  et  $2\sigma$ . Soit  $x$  une telle distance. Les sphères de protection ont le rayon  $\sigma$ , et sont concentriques aux molécules correspondantes. Si la distance des centres de deux molécules est égale à  $x$ , l'espace total qui appartient simultanément aux sphères de protection des deux molécules a la forme de deux calottes sphériques de hauteur  $\sigma - \frac{x}{2}$ . Le volume d'une telle calotte est

$$K = \pi \int_{\frac{x}{2}}^{\sigma} (\sigma^2 - y^2) dy = \pi \left( \frac{2\sigma^3}{3} - \frac{\sigma^2 x}{2} + \frac{x^3}{24} \right).$$

Construisons concentriquement à chaque molécule un feuillet sphérique de rayon intérieur  $x$  et de rayon extérieur  $x + dx$ . La somme  $4\pi n x^2 dx$  des volumes de ces feuillets sphériques et le volume total  $V$  du gaz sont dans le même rapport que le nombre  $dn_x$  des molécules, dont le centre est à une distance comprise entre  $x$  et  $x + dx$  du centre d'une autre molécule et le nombre total  $n$  des molécules. On a donc

$$dn_x = \frac{4\pi n^2 x^2 dx}{V}.$$

Ici, il est vrai, on néglige des termes de l'ordre de grandeur de  $\frac{\Gamma dn_x}{V}$ ; mais on se convaincra facilement qu'ils fournissent seulement, dans le résultat final, des termes de l'ordre de  $\frac{\Gamma^3}{V^3}$ .

Le nombre des couples de molécules dont la distance des centres est comprise entre  $x$  et  $x + dx$  est  $\frac{1}{2} dn_x$ . Comme, pour chaque couple ainsi défini, deux calottes sphériques de volume  $K$  sont contenues à l'intérieur des sphères de protection, tous ces couples de molécules fournissent à  $Z$  le terme  $K dn_x$ , et nous obtiendrons la grandeur  $Z$  elle-même en intégrant le terme en question depuis  $x = \sigma$  jusqu'à  $x = 2\sigma$ . On obtient ainsi

$$Z = \frac{\pi^2 n^2}{V} \int_{\sigma}^{2\sigma} \left( \frac{8\sigma^3}{3} - 2\sigma^2 x + \frac{x^3}{6} \right) x^2 dx = \frac{17}{36} \frac{\pi^2 n^2 \sigma^6}{V} = \frac{17}{16} \frac{G^2 b^2}{V},$$

$$(173) \quad D = V - 2Gb + \frac{17}{16} \frac{G^2 b^2}{V}.$$

#### 60. — Calcul de la tension de vapeur saturée, d'après les lois des probabilités <sup>(1)</sup>.

Soient maintenant, à une température déterminée  $T$ , les deux phases liquide et vapeur de la substance existant simultanément au contact l'une de l'autre.

Soient :

$G_f$  la masse totale et  $V_f$  le volume total de la portion liquide ;  
 $G_g$  la masse totale et  $V_g$  le volume total de la portion gazeuse.

<sup>(1)</sup> M. Kamerlingh-Onnes a traité le même problème dans *Arch. Néerl.*, t. XXX, § 7, p. 128, 1881.

Les volumes spécifiques  $v_f$  et  $v_g$  du liquide et de la vapeur, c'est-à-dire les inverses des densités  $\rho_f$  et  $\rho_g$  seront

$$v_f = \frac{1}{\rho_f} = \frac{V_f}{G_f} \quad \text{et} \quad v_g = \frac{1}{\rho_g} = \frac{V_g}{G_g}.$$

Si l'on introduit encore une molécule dans l'espace où les deux phases de la substance se trouvent en présence, le centre de cette molécule trouvera encore, d'après la formule (173), à l'intérieur du liquide, un espace disponible égal à

$$V_f - 2G_f b + \frac{17}{16} \frac{G_f^2 b^2}{V_f}$$

et, à l'intérieur de la vapeur, un espace

$$V_g - 2G_g b + \frac{17}{16} \frac{G_g^2 b^2}{V_g}.$$

Si les forces de cohésion de Van der Waals n'existaient pas, le rapport de ces deux volumes désignerait le rapport des probabilités pour que, toutes les autres molécules ayant une position donnée, la dernière soit comprise à l'intérieur du liquide ou à l'intérieur de la vapeur. A cause de l'influence de la force de cohésion de Van der Waals, il faut encore, d'après la formule (142), multiplier ce rapport par

$$\frac{e^{-2h\psi_f}}{e^{-2h\psi_g}};$$

$\psi_f$  et  $\psi_g$  désignent les valeurs de la fonction de force de la force de cohésion de Van der Waals, pour une molécule située dans le premier cas à l'intérieur du liquide, dans le second cas à l'intérieur de la vapeur. Si l'on détermine les constantes de façon que  $\psi$  s'annule pour des distances infinies,  $-\psi_f$  sera donc le travail nécessaire pour enlever une molécule de l'intérieur du liquide, sous l'action de la force de cohésion de Van der Waals, et la transporter à une grande distance. Mais nous avons trouvé pour ce travail, au n° 24, l'expression

$$-\psi_f = 2ma\rho_f = \frac{2ma}{v_f},$$

tandis que  $a\rho_f$  était le travail total de séparation de toutes les molécules qui se trouvent dans l'unité de masse du liquide. De même, on a

$$-\psi_g = 2ma\rho_g = \frac{2ma}{v_g}.$$

Par suite, en tenant compte de la force de cohésion de Van der Waals, le rapport des probabilités, pour que la dernière molécule ajoutée se trouve dans la portion liquide et pour qu'elle soit dans la portion gazeuse, est donc

$$\frac{\left(V_f - 2G_f b + \frac{17}{16} \frac{G^2 b^2}{V_f}\right) e^{\frac{4hma}{v_f}}}{\left(V_g - 2G_g b + \frac{17}{16} \frac{G^2 b^2}{V_g}\right) e^{\frac{4hma}{v_g}}}.$$

Ceci doit aussi, dans l'état d'équilibre, représenter le rapport du nombre  $n_f$  des molécules de la phase liquide à celui  $n_g$  des molécules de la phase vapeur et, par suite, être égal à  $\frac{n_f}{n_g}$ , ou bien, en multipliant  $n_f$  et  $n_g$  par  $m$ , à  $\frac{G_f}{G_g}$ . En écrivant la proportion, on obtient immédiatement

$$v_g - 2b + \frac{17}{16} \frac{b^2}{v_g} = \left(v_f - 2b + \frac{17}{16} \frac{b^2}{v_f}\right) e^{4hma \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_g}\right)}.$$

D'ailleurs, d'après les équations (21) et (135) (1) [*comparer* aussi l'équation (44) de la première Partie], on a

$$2h = \frac{1}{mrT},$$

$r$  étant la constante de la loi des gaz pour la vapeur en question à haute température et à très faible pression. En prenant les logarithmes naturels, développant suivant les puissances de  $b$  et s'en tenant aux termes en  $b^2$ , on obtient

$$(174) \quad \frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_g} = \frac{rT}{2\alpha} \left[ 1 \frac{v_g}{v_f} - 2b \left( \frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right) - \frac{15}{16} b^2 \left( \frac{1}{v_g^2} - \frac{1}{v_f^2} \right) \right].$$

Naturellement, il ne faut guère attendre de cette formule plus qu'une concordance qualitative, puisque l'hypothèse faite, que  $b$  est petit comparé à  $v$ , ne se vérifie pas pour les liquides.

Si l'on introduit la température centigrade  $t$ , si l'on regarde la densité  $\rho_f$  comme constante et grande en comparaison de  $\rho_v$ , enfin si l'on admet que la vapeur suive la loi de Boyle-Charles, on aura

$$p v_g = r T,$$

(1) On a identiquement

$$\bar{S} = \frac{1}{2} m \bar{c}^2.$$

et de (174) résultera une équation de la forme

$$(175) \quad p = \frac{1}{A + Bt} e^{C + Dt},$$

comme celle que l'on emploie dans la pratique, avec une signification différente, il est vrai, pour les constantes A, B, C, D.

Nous pouvons aussi calculer la tension de la vapeur saturée au moyen de la relation trouvée au n° 16, d'après laquelle les deux portions de surface couvertes de hachures ont la même aire dans la figure appelée à cet endroit *fig. 2*. Dans cette figure :

L'abscisse OJ<sub>1</sub> représente le volume spécifique  $v_f$  du liquide;

L'abscisse OG<sub>1</sub> le volume spécifique  $v_g$  de la vapeur;

Et les ordonnées égales J<sub>1</sub>J et G<sub>1</sub>G la tension correspondante de vapeur saturée.

De l'égalité des surfaces couvertes de hachures, résulte que la surface  $p(v_g - v_f)$  du rectangle JJ<sub>1</sub>G<sub>1</sub>GJ est égale à l'aire

$$\int_{v_f}^{v_g} p \, dv,$$

limitée en haut par la courbe JCHDG, en bas par l'axe des abscisses, à gauche et à droite par les ordonnées J<sub>1</sub>J et G<sub>1</sub>G. On obtient donc

$$(176) \quad p(v_g - v_f) = \int_{v_f}^{v_g} p \, dv.$$

Si l'on s'appuie sur l'équation de Van der Waals

$$(177) \quad p = \frac{rT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

on obtient, en effectuant l'intégration,

$$(178) \quad p(v_g - v_f) = rT \ln \frac{v_g - b}{v_f - b} + a \left( \frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right).$$

T et les constantes  $a$ ,  $b$  et  $r$  doivent être regardés comme donnés. Les trois inconnues  $p$ ,  $v_f$  et  $v_g$  résultent de l'équation (178) et des deux relations qui expriment que  $v_f$  est la plus petite et  $v_g$  la plus grande des racines de l'équation (177). Si l'on admet encore pour la vapeur la loi de Boyle-Charles  $p v_g = rT$ , qu'on néglige  $b$  et  $v_f$  comparés à  $v_g$ ,  $\rho_g$  comparé à  $\rho_f$ , et qu'on regarde cette dernière densité



comme une fonction linéaire de la température, on obtient à nouveau, pour la pression de saturation, une expression de la forme (175); cependant, l'équation (178) n'est nullement d'accord avec la formule (174).

On ne devait pas non plus s'attendre à une telle concordance, car l'équation employée (177) n'est que provisoire, et ne résulte nullement avec rigueur des conditions du problème.

Au contraire, on doit obtenir l'équation (174) exactement, si l'on substitue à l'équation (177) l'équation suivante :

$$(179) \quad p = rT \left( \frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} + \frac{5b^2}{8v^3} \right) - \frac{a}{v^2},$$

qui satisfait exactement aux conditions du problème, en négligeant les termes contenant des puissances de  $b$  supérieures à la deuxième.

En fait, on déduit alors de (176), en effectuant l'intégration,

$$(180) \quad p(v_g - v_f) = rT \left[ 1 \frac{v_g}{v_f} - b \left( \frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right) - \frac{5b^2}{16} \left( \frac{1}{v_g^2} - \frac{1}{v_f^2} \right) \right] + a \left( \frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right).$$

Puisque l'équation (179) doit être satisfaite aussi bien par  $v_g$  que par  $v_f$ , on peut calculer  $p v_g$  en y faisant  $v = v_g$ , et  $p v_f$  en y faisant  $v = v_f$ .

La soustraction de ces deux valeurs donne

$$p(v_g - v_f) = rT \left[ b \left( \frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right) + \frac{5b^2}{8} \left( \frac{1}{v_g^2} - \frac{1}{v_f^2} \right) \right] + a \left( \frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_f} \right),$$

ce qui, combiné à l'équation (180), donne l'équation (174) avec une rigueur complète.

#### 61. — Calcul de l'entropie d'un gaz satisfaisant aux hypothèses de Van der Waals, par le calcul des probabilités.

Je vais maintenant indiquer brièvement comment on peut calculer, en s'appuyant sur les principes développés dans la première Partie (nos 8 et 19), l'entropie d'un gaz pour lequel le volume total des molécules n'est pas négligeable en comparaison du volume total occupé par le gaz, et dans lequel agissent également les forces de cohésion de Van der Waals. La force de cohésion de Van der Waals ne change pas la répartition des vitesses entre les molécules, mais les fait seulement se rapprocher d'une façon plus étroite. Exactement comme

la pesanteur, elle n'a donc aucune influence sur l'entropie : par suite, l'entropie dépend de la température, pour le gaz que nous considérons actuellement, exactement comme nous l'avons trouvé dans les numéros cités pour un gaz parfait; il est seulement nécessaire, dans le cas présent, d'introduire une correction, à cause de la grandeur finie de l'espace occupé par les molécules.

L'expression de l'entropie trouvée au n° 8 de la première Partie (p. 57), et que nous désignerons dans ce qui suit par S, peut facilement se mettre sous la forme

$$S = RM \ln \varpi = RM \ln \left( \nu^n T^{\frac{3n}{2}} \right) \quad (1).$$

Si M est la masse d'un atome d'hydrogène, R est la constante de la loi des gaz pour l'hydrogène entièrement dissocié, par suite, le double de la constante relative à l'hydrogène gazeux ordinaire. L'exposant de T doit être  $\frac{3n}{2}(1+\beta)$ , au lieu de  $\frac{3n}{2}$ , s'il y a des mouvements intérieurs à la molécule pour lesquels la variation de la somme de la force vive moyenne et de la fonction de force soit dans un rapport constant  $\beta$  avec celle de la force vive moyenne du mouvement de progression. Si  $\beta$  est fonction de la température, on devrait mettre

$$\frac{3n}{2} \int (1+\beta) \frac{dT}{T} \quad \text{au lieu de} \quad \ln \left( T^{\frac{3n}{2}} \right).$$

Si nous désignons par S l'entropie de l'unité de masse,  $n$  est le nombre des molécules de l'unité de masse;  $\nu$  est le volume de l'unité de masse.

Si l'on regarde S comme l'expression d'une probabilité, la grandeur  $\nu^n$  qui y figure a la signification suivante : elle représente le rapport de la probabilité pour que toutes les  $n$  molécules se trouvent simultanément dans le volume  $\nu$  à la probabilité de n'importe quelle situation normale, par exemple, à la probabilité pour que la première molécule se trouve dans un espace déterminé de volume 1, la seconde dans un autre espace entièrement différent du premier et de volume 1, etc. Cette grandeur  $\nu^n$  est la seule à subir une modification, du fait que nous tenons compte maintenant des dimensions des molécules; pour cela, on fera intervenir, à sa place, la probabilité W de la réalisation simultanée des événements suivants : la première

---

(1) Au n° 8 de la première Partie,  $n$  désigne en réalité le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume, et, par suite,  $\Omega n$  le nombre total des molécules d'un gaz de volume  $\Omega$ , nombre que nous avons désigné ici par  $n$ .

molécule se trouve dans  $v$ , la deuxième s'y trouve également, la troisième également, etc.; on ne fera pas intervenir simplement, comme au n° 60, la probabilité pour qu'une molécule supplémentaire se trouve dans  $v$ .

Pour le centre de la première molécule, tout l'espace  $v$  est disponible. Le rapport de la probabilité pour que le centre de la première molécule y soit contenu et de la probabilité pour qu'il se trouve dans l'espace donné de volume 1, est donc  $v$ .

Si l'on veut maintenant calculer la probabilité pour que le centre de la seconde molécule se trouve en même temps dans l'espace  $v$ , il faut retrancher de  $v$  la sphère de protection  $\frac{4}{3}\pi\sigma^3 = 2mb$  de la première molécule.

Si, plus généralement,  $\nu$  molécules se trouvent déjà dans l'espace  $v$ , l'espace qui s'y trouve encore disponible pour la  $(\nu + 1)^{\text{ième}}$  molécule est donné, d'après la formule (173), par

$$(181) \quad v - 2\nu mb + \frac{17}{16} \frac{\nu^2 m^2 b^2}{v}.$$

Cette expression est donc aussi égale au rapport des probabilités pour que la  $(\nu + 1)^{\text{ième}}$  molécule se trouve dans l'espace  $v$ , et pour qu'elle se trouve dans un autre espace de volume 1, complètement indépendant de tous les autres espaces.

Par suite, enfin, le produit

$$W = \prod_{\nu=0}^{\nu=n-1} \left( v - 2\nu mb + \frac{17}{16} \frac{\nu^2 m^2 b^2}{v} \right)$$

représente le rapport des deux probabilités suivantes : la probabilité pour que toutes les  $n$  molécules soient contenues à la fois dans l'espace  $v$  et la probabilité pour que chacune d'elles y soit contenue dans un espace séparé de volume 1 (<sup>1</sup>). C'est donc cette expression qui doit être introduite dans  $S$  à la place de  $v^n$ , si l'on tient compte des dimensions des molécules. L'entropie de l'unité de masse sera, par conséquent,

$$S = rm \left[ \frac{3n}{2} \int (1 + \beta) \frac{dT}{T} + \sum_{\nu=0}^{\nu=n-1} 1 \left( v - 2\nu mb + \frac{17}{16} \frac{\nu^2 m^2 b^2}{v} \right) \right].$$

---

(<sup>1</sup>) Naturellement, on néglige ici les termes de l'ordre de  $b^3$  et l'on tient compte aussi de ce que  $v$  est grand en comparaison de l'unité dans tous les termes, sauf dans quelques-uns dont le nombre est infiniment petit comparé au nombre total des termes.

Ici  $r$  désigne la constante des gaz pour notre substance supposée dans un état suffisamment voisin de l'état d'un gaz parfait pour que l'on ait

$$rm = RM.$$

Si l'on développe le logarithme suivant les puissances de  $b$  et que l'on néglige, comme nous l'avons toujours fait, les puissances de  $b$  supérieures à la seconde, on aura

$$1 \left( v - 2vm b + \frac{17}{16} \frac{v^2 m^2 b^2}{v} \right) = 1v - \frac{2vm b}{v} - \frac{15}{16} \frac{v^2 m^2 b^2}{v^2}.$$

Comme d'ailleurs nous supposons  $n$  grand vis-à-vis de l'unité, nous pouvons poser

$$\sum_{v=0}^{v=n-1} v = \frac{n^2}{2}, \quad \sum_{v=0}^{v=n-1} v^2 = \frac{n^3}{3},$$

de sorte qu'on obtient,  $nm$  étant égal à 1,

$$S = r \left[ \frac{3n}{2} \int (1 + \beta) \frac{dT}{T} + 1v - \frac{b}{v} - \frac{5b^2}{16v^2} \right].$$

Puisque la dérivée partielle de  $TS$ , par rapport à  $v$ , prise à température constante, est égale à la pression résultant des seuls chocs moléculaires, nous trouvons pour celle-ci, d'accord avec ce qui précède, la valeur

$$rT \left( \frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} + \frac{5b^2}{8v^3} \right).$$

Le calcul des termes de cette expression qui contiennent les puissances supérieures de  $b$ , s'effectuerait de la façon la plus facile, exactement par la méthode que nous venons de développer, en tenant compte encore de ces termes dans les expressions de  $S$  et  $W$  (1).

(1) On ne doit naturellement pas comparer l'expression actuellement trouvée pour  $S$  à celle de l'entropie trouvée au n° 21, car on a supposé, pour calculer cette dernière, la formule de Van der Waals valable exactement. Mais nous trouvons exactement la même expression si, dans la formule (38) du n° 21, d'où l'on déduit

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \left[ \frac{3r}{2} (1 + \beta) \frac{dT}{T} + \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \frac{dv}{T} \right],$$

nous substituons à l'équation (22) l'équation caractéristique

$$(179) \quad p + \frac{a}{v^2} = rT \left( \frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} + \frac{5b^2}{8v^3} \right),$$

qui sert de base à nos calculs actuels.

Si les molécules n'avaient pas la forme sphérique, mais se comportaient toutefois comme des petits corps rigides, la probabilité pour que le centre de la  $(\nu + 1)^{\text{ième}}$  molécule soit contenu dans le volume  $\nu$  serait encore donnée cependant par une expression de la forme

$$\nu - c_1 \nu m - c_2 \frac{\nu^2 m^2}{\nu} - \dots - c_k \frac{\nu^k m^k}{\nu^{k-1}} - \dots$$

Admettons que le développement de la série donne

$$(182) \quad 1 \left( \nu - c_1 \nu m - \dots - c_k \frac{\nu^k m^k}{\nu^{k-1}} \dots \right) = 1 \nu - \frac{2 b_1 \nu m}{\nu} \\ - \frac{3 b_2 \nu^2 m^2}{2 \nu^2} \dots - \frac{(k+1) b_k \nu^k m^k}{k \nu^k} \dots;$$

on aura alors

$$S = r m \left[ \frac{3n}{2} \int (1 + \beta) \frac{dT}{T} + \sum_{\nu=0}^{\nu=n-1} \left( 1 \nu - \frac{2 b_1 \nu m}{\nu} \dots - \frac{k+1}{k} \frac{b_k \nu^k m^k}{\nu^k} \dots \right) \right] \\ = r \left[ \frac{3}{2} \int (1 + \beta) \frac{dT}{T} + 1 \nu - \frac{b_1}{\nu} - \frac{b_2}{2 \nu^2} \dots - \frac{b_k}{k \nu^k} \dots \right].$$

Par suite, la pression qui résulte des seuls chocs moléculaires sera

$$\frac{\partial(TS)}{\partial \nu} = r T \left( \frac{1}{\nu} + \frac{b_1}{\nu^2} + \dots + \frac{b_k}{\nu^{k+1}} \dots \right),$$

et la pression totale extérieure agissant sur le gaz

$$(183) \quad p = r T \left( \frac{1}{\nu} + \frac{b_1}{\nu^2} + \dots + \frac{b_k}{\nu^{k+1}} \dots \right) - \frac{a}{\nu^2}.$$

En substituant cette valeur dans l'équation

$$F(\nu_g - \nu_f) = \int_{\nu_f}^{\nu_g} p \, d\nu,$$

nous obtenons la condition pour que la vapeur et le liquide puissent se trouver au contact l'un de l'autre :

$$p(\nu_g - \nu_f) = r T \left[ 1 \frac{\nu_g}{\nu_f} - b_1 \left( \frac{1}{\nu_g} - \frac{1}{\nu_f} \right) - \dots - \frac{b_k}{k} \left( \frac{1}{\nu_g^k} - \frac{1}{\nu_f^k} \right) \dots \right] + a \left( \frac{1}{\nu_g} - \frac{1}{\nu_f} \right),$$

ce qui peut aussi s'écrire, par une seconde application de l'équation (183),

$$(184) \quad 2a \left( \frac{1}{\nu_f} - \frac{1}{\nu_g} \right) = r T \left[ 1 \frac{\nu_g}{\nu_f} - 2 b_1 \left( \frac{1}{\nu_g} - \frac{1}{\nu_f} \right) \right. \\ \left. - \frac{3 b_2}{2} \left( \frac{1}{\nu_g^2} - \frac{1}{\nu_f^2} \right) \dots - \frac{k+1}{k} b_k \left( \frac{1}{\nu_g^k} - \frac{1}{\nu_f^k} \right) \dots \right].$$

D'accord avec cette équation, on obtient par la même méthode qui a servi à obtenir précédemment l'équation (174), l'équation suivante, pour l'équilibre du liquide et de la vapeur,

$$\frac{2a}{rT} \left( \frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_g} \right) = 1 \left( v_g - c_1 - \frac{c_2}{v_g} \dots \right) - 1 \left( v_f - c_1 - \frac{c_2}{v_f} \dots \right),$$

ce qui, eu égard à l'équation (182), donne à nouveau l'équation (184).

Quelques compléments au Chapitre I, qui m'ont été indiqués de vive voix par M. Van der Waals après que ce Chapitre était déjà imprimé, peuvent encore trouver place ici.

1. Il n'exprime jamais formellement l'hypothèse développée au n° 2 (p. 5), d'après laquelle la force d'attraction des molécules décroîtrait si lentement pour des distances croissantes de celles-ci, qu'on pourrait presque la regarder comme constante pour des distances grandes par rapport à la distance moyenne de deux molécules voisines; il ne regarde même pas une telle loi d'action comme vraisemblable. Cependant, il m'est impossible, sans cette hypothèse, de trouver une assise exacte à son équation caractéristique.

2. Si, dans la figure 3 (p. 43), on regarde la courbe JKG qui limite l'espace à deux phases, dans le voisinage immédiat du point K, comme une parabole ou un cercle, on voit que JN sera d'autant plus voisin de NG que N s'avance plus près de K, tout en restant toujours sur la droite KK<sub>1</sub>. Si donc une substance a exactement son volume critique et qu'on l'échauffe à volume constant, au moment de la disparition du ménisque, le volume de la partie liquide est rigoureusement égal à celui de la vapeur. Si, au contraire, le volume est légèrement inférieur au volume critique, le ménisque s'en va toujours loin du milieu du tube qui renferme la substance avant de disparaître pratiquement.

Dans les écarts avec les résultats théoriques, la pesanteur joue un rôle important d'après les recherches de Küenen.



---

# CHAPITRE VI.

## THÉORIE DE LA DISSOCIATION.

---

### 62. — Représentation mécanique de l'affinité chimique entre des atomes monovalents identiques.

J'ai déjà traité antérieurement (1) le problème de la dissociation : je m'appuyais sur certaines hypothèses présentant le plus de généralité possible; j'ai dû finalement, il est vrai, les rendre plus particulières.

Cependant, comme la clarté m'importe actuellement plus que la généralité, les hypothèses que je ferai ici seront tout à fait spéciales, le plus simples possible. Il ne faudrait pas mal interpréter ce qui va suivre et aller croire qu'à mon point de vue, l'attraction chimique suit exactement les mêmes lois que les forces qui vont être admises ci-après. On doit les considérer bien plutôt comme les représentations les plus simples possible et les plus faciles à imaginer, des forces ayant quelque analogie avec les forces chimiques, et pouvant, par suite, leur être substituées avec une certaine approximation dans le cas présent.

J'étudierai d'abord le cas le plus simple, celui dont la dissociation de la vapeur d'iode offre l'exemple type. Quand la température n'est pas trop élevée, toutes les molécules sont formées de deux atomes d'iode; mais, quand la température croît, des molécules de plus en plus nombreuses se séparent en atomes isolés. Nous expliquons l'existence des molécules composées de deux atomes (nous les appellerons des *paires d'atomes*) par une force d'attraction qui s'exerce entre les atomes et que nous nommons *l'attraction chimique*. Très

---

(1) L. BOLTZMANN, *Sitzungsber. d. Wien. Akad.*, t. LXXXVIII, 18 oct. 1883; t. CV, 1896, p. 701; *Wied. Ann.*, t. XXII, 1884, p. 39.

probablement, et cela semble bien résulter des lois de la valence chimique ou atomicité, l'attraction chimique n'est pas une simple fonction de la distance des centres des atomes; elle semble bien plutôt restreinte à des domaines relativement petits situés sur la surface des atomes. C'est la dernière hypothèse seule, et nullement la première, qui peut fournir de la dissociation des gaz une image correspondant à la réalité.

Pour simplifier le calcul, et en tenant compte de ce que l'iode est monovalent, nous supposerons que l'attraction chimique exercée par un atome d'iode n'est efficace que dans un domaine unique, lié invariablement à l'atome, et petit en comparaison de la grosseur de l'atome. Nous le désignerons sous le nom de *domaine sensible* : il touche directement la surface de l'atome considéré auquel il est invariablement lié. Nous appellerons *axe de cet atome*, la droite joignant le centre de l'atome à un point déterminé du domaine sensible (par exemple, son centre de figure ou son centre de gravité, au sens purement géométrique du mot). Dès lors, l'attraction chimique ne s'exercera entre deux atomes, que si leurs domaines sensibles se touchent ou se pénètrent partiellement. Nous disons, dans ce cas, qu'ils sont *chimiquement liés* l'un à l'autre. Ils peuvent se toucher par de tout autres régions de leurs surfaces sans qu'il y ait attraction chimique. Le domaine sensible doit occuper une portion de la surface totale de l'atome assez restreinte pour exclure complètement la possibilité du contact simultané ou de la pénétration mutuelle des domaines sensibles de trois atomes à la fois. Pour le calcul qui va suivre, il n'est pas nécessaire d'imaginer les atomes sphériques. Mais, comme c'est l'hypothèse la plus simple, nous la choisirons : soit donc  $\sigma$  le diamètre d'un atome regardé comme sphérique.

Considérons spécialement un atome particulier représenté par le cercle M dans la figure 4. Soit A son centre. L'espace  $\alpha$ , couvert de hachures, sera son domaine sensible. Nous n'avons pas besoin d'éliminer absolument le cas où ce domaine serait partiellement situé à l'intérieur de l'atome; cependant nous ferons la figure de façon qu'il soit limité directement par la surface de l'atome, mais entièrement extérieur à celui-ci, comme on doit naturellement l'imaginer, si l'on regarde l'atome comme complètement impénétrable. Soit un deuxième atome M<sub>1</sub>, lié chimiquement au premier : le domaine sensible  $\beta$  du second atome doit pénétrer partiellement dans l'espace  $\alpha$ , ou au moins le toucher. Nous appellerons encore *sphère de protection* du premier atome la sphère de centre A et de rayon  $\sigma$  qui est repré-



sentée dans la figure par le cercle D. Construisons un espace limité directement par la surface de la sphère de protection D (c'est l'*espace critique*, dans la figure l'espace  $\omega$  couvert de hachures), et défini par la propriété suivante : les domaines sensibles  $\alpha$  et  $\beta$  ne peuvent ni se pénétrer ni se toucher l'un l'autre, si le centre B du second atome n'est pas situé dans l'espace critique  $\omega$  ou à la limite de celui-ci. Mais l'inverse n'a pas lieu : quand le centre B du second atome est situé dans l'espace critique  $\omega$ , ce dernier atome peut avoir une orientation telle que les domaines sensibles  $\alpha$  et  $\beta$  soient très éloignés l'un de l'autre.

Afin de définir exactement la position que doit occuper le deuxième atome relativement au premier pour lui être chimiquement lié, construisons d'abord un élément de volume  $d\omega$  dans l'espace critique  $\omega$ . On doit prendre  $\omega$  égal au volume total de l'espace critique (1). Imaginons maintenant qu'une sphère de rayon égal à l'unité de longueur, concentrique à l'atome A, soit invariablement liée à ce dernier : indiquons-la dans la figure 4, par le cercle E. Si le deuxième atome est lié chimiquement au premier, son axe ne doit pas former un angle trop grand avec la droite BA, sans quoi les domaines sensibles  $\alpha$  et  $\beta$  seraient extérieurs l'un à l'autre. La droite menée par le point A, parallèlement à l'axe du second atome, et dirigée dans le même sens que lui, rencontre la surface de la sphère E en un point que nous désignerons toujours par la lettre  $\Lambda$ . Comme la sphère E est liée invariablement au premier atome, la position de l'axe du second atome, relativement au premier, est complètement déterminée par ce point  $\Lambda$  ; nous pouvons maintenant, pour chaque élément de volume  $d\omega$  de l'espace critique, construire sur la surface de la sphère E une portion  $\lambda$  de surface possédant la propriété suivante : quand le point  $\Lambda$  est situé à l'intérieur de la portion de surface  $\lambda$  ou sur la courbe qui la limite, tant que le centre du second atome est situé à l'intérieur ou à la limite de l'élément de volume considéré  $d\omega$ , les deux domaines sensibles  $\alpha$  et  $\beta$  se pénètrent mutuellement ou se touchent ; quand, au contraire, le point  $\Lambda$  est extérieur à la portion de surface  $\lambda$ , les deux domaines sensibles  $\alpha$  et  $\beta$  sont également extérieurs l'un à l'autre. Naturellement, en général, cette portion de surface  $\lambda$  aura des gran-

---

(1) Pour exclure la possibilité d'une liaison chimique de trois atomes, il faut et il suffit que, si deux atomes sont chimiquement liés, l'espace critique  $\omega$  du premier soit toujours tout entier dans la sphère de protection du second, c'est-à-dire qu'aucun point de l'espace critique ne soit situé à une distance égale ou supérieure à  $\sigma$  d'un autre point du même espace.

deurs différentes, et aussi des positions différentes sur la sphère E, selon la position de l'élément de volume  $d\omega$  à l'intérieur de l'espace critique  $\omega$ . Maintenant, si le centre du deuxième atome est situé à l'intérieur ou à la limite de n'importe quel élément de volume  $d\omega$  de l'espace critique, et si le point  $\Lambda$  est situé à l'intérieur ou à la limite de n'importe quel élément  $d\lambda$  de la surface  $\lambda$  qui correspond à l'élément de volume considéré  $d\omega$ , le deuxième atome sera chimiquement lié au premier, c'est-à-dire que ces deux atomes s'attireront vivement. On désignera par  $\chi$  le travail nécessaire pour amener les deux atomes, à partir de cette position, à une distance à laquelle ils n'aient plus d'action sensible l'un sur l'autre. Ce travail peut avoir, en général, des valeurs différentes suivant la position de l'élément de volume  $d\omega$  à l'intérieur de l'espace critique, et aussi suivant la position de l'élément de surface  $d\lambda$  à l'intérieur de la surface  $\lambda$  qui lui correspond.

### 63. — Probabilité de la liaison chimique d'un atome avec un autre identique.

Considérons maintenant en présence, à la pression totale  $p$  et à la température absolue  $T$ , dans un vase de volume  $V$ , des atomes identiquement constitués, dont le nombre total soit  $\alpha$ .

Soit  $m_1$  la masse de l'un d'eux; la masse de tous les atomes sera

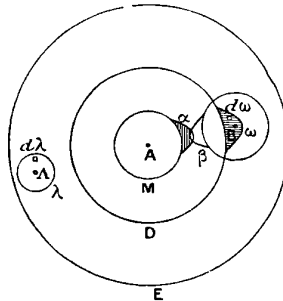
$$\alpha m_1 = G.$$

Considérons un de ces atomes à part. Nous appellerons encore les autres les *atomes restants*. Imaginons de nouveau, pour un instant, le gaz répété à un nombre énorme d'exemplaires ( $N$  fois) dans des récipients en nombre égal, tous identiques, mais occupant des positions distinctes dans l'espace, le gaz étant dans tous à la même température et à la même pression. Supposons qu'il y ait, dans chacun de ces  $N$  gaz,  $n_1$  des atomes restants qui ne soient liés à aucun autre atome restant, et  $n_2$  de ces atomes restants liés chimiquement deux à deux, de façon à former  $n_2$  paires d'atomes. Cherchons maintenant, dans combien des  $N$  gaz l'atome spécialement considéré est chimiquement lié à un autre et dans combien de ces gaz il ne l'est pas.

Prenons d'abord un seul des  $N$  gaz. Comme nous avons exclu le cas d'une liaison chimique de trois atomes, l'atome spécialement considéré, s'il est chimiquement lié, ne peut l'être qu'à l'un des  $n_1$  atomes de ce gaz qui ne le sont pas encore.

Traçons donc d'abord, comme dans la figure 4, la sphère de protection et la sphère concentrique E de rayon égal à l'unité de longueur, et cela pour chacun de ces  $n_1$  atomes; l'espace critique  $\omega$  se trouvera n'importe où sur chacune de ces sphères de protection. Dans chacun des espaces critiques correspondant à tous les  $n_1$  atomes, dessinons l'élément de volume  $d\omega$ , qui a exactement la même position relative dans l'atome en question que l'élément  $d\omega$  de la figure 4 relativement à l'atome représenté dans cette figure; puis traçons sur chaque sphère E un élément de surface  $d\lambda$ , qui ait également la même position relative dans l'atome en question que l'élément de surface  $d\lambda$  dessiné dans la figure 4. Si, maintenant, le centre de l'atome spécialement considéré se trouve dans l'un quelconque des éléments de

Fig. 4.



volume  $d\omega$  et si, en outre, le point A est situé dans l'élément de surface  $d\lambda$  de la surface  $\lambda$  correspondant à cet élément de volume (ou bien à sa limite), cet atome spécialement considéré est lié chimiquement à un autre atome, et possède, de plus, une situation relative à cet autre atome, parfaitement déterminée, de sorte que la grandeur désignée par  $\chi$  a une valeur bien définie.

Plaçons-nous d'abord dans le cas où la force d'attraction que nous avons qualifiée de *chimique* n'agit pas. Soit  $\omega_1$  la probabilité pour que le centre de l'atome spécialement considéré se trouve dans un des éléments de volume  $d\omega$ , et soit  $\omega$  la probabilité pour qu'il soit dans un espace arbitraire  $\Omega$  construit à l'intérieur du gaz, de façon à ne contenir aucun morceau de la sphère de protection d'un atome restant, ni aucun morceau de l'espace  $\omega$ ; d'après ce qui a été dit, l'espace  $\Omega$  est construit de façon que le centre de l'atome spécialement considéré puisse être situé en n'importe quel point de cet espace sans être chimiquement lié. Comparons les deux probabilités

$\omega_1$  et  $\omega$  : leur rapport est donné par

$$\frac{\omega_1}{\omega} = \frac{n_1 d\omega}{\Omega}.$$

Soit maintenant  $\omega_2$  la probabilité pour que, non seulement le centre de l'atome spécialement considéré soit situé dans un des éléments de volume  $d\omega$ , mais aussi pour que le point  $\Lambda$  soit situé à l'intérieur de l'élément de surface  $d\lambda$ . En l'absence de forces chimiques, le rapport de la probabilité  $\omega_2$  à la probabilité déjà définie  $\omega_1$  est donné par

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{d\lambda}{4\pi}.$$

On aurait donc, dans ce cas,

$$\omega_2 = \frac{d\lambda}{4\pi} \frac{n_1 d\omega}{\Omega} \omega.$$

Quand il y a attraction chimique, cette probabilité  $\omega_2$  est multipliée dans le rapport de  $e^{2h\chi}$  à l'unité; par suite, quand il existe une attraction chimique, cette probabilité prend la valeur

$$\omega'_2 = e^{2h\chi} \frac{d\lambda}{4\pi} \frac{n_1 d\omega}{\Omega} \omega_1.$$

Il faut intégrer cette expression, de façon à y comprendre toutes les positions possibles pour lesquelles l'atome spécialement considéré est chimiquement lié à l'un quelconque des  $n_1$  atomes isolés restants; pour cela, l'intégrale doit être étendue à tous les éléments de volume  $d\omega$  de l'espace critique  $\omega$  et, pour chacun de ces éléments de volume, à tous les éléments de surface  $d\lambda$  de la surface  $\lambda$  qui correspond à cet élément de volume particulier  $d\omega$ . La probabilité pour que l'atome spécialement considéré soit, d'une façon générale, chimiquement lié à un autre, est alors donnée par l'expression

$$(185) \quad \omega_3 = \frac{n_1 \omega}{\Omega} \iint \frac{d\omega d\lambda}{4\pi} e^{2h\chi}.$$

Si l'on pose

$$(186) \quad k = \iint \frac{d\omega d\lambda}{4\pi} e^{2h\chi},$$

elle devient

$$(187) \quad \omega_3 = \frac{n_1 \omega k}{\Omega}.$$

$\omega$  désigne la probabilité pour que le centre de l'atome spécialement considéré soit situé dans un espace arbitraire  $\Omega$ , dans lequel, toutefois, ne peuvent nulle part se trouver ni la sphère de protection, ni l'espace critique d'un des atomes restants.

Il faut maintenant calculer la probabilité pour que l'atome spécialement considéré ne soit pas chimiquement lié dans le gaz dont nous nous occupons. Il ne le sera jamais tant qu'il aura son centre dans l'espace laissé libre par les sphères de protection de tous les atomes restants et par les espaces critiques des  $n_1$  atomes. La somme de ces espaces critiques est  $n_1 \omega$ ; désignons par  $G b$ , comme au n° 39, l'espace total rempli par les sphères de protection. Comme le volume total du gaz est  $V$ , l'espace laissé libre par les sphères de protection et les espaces critiques est

$$V - G b - n_1 \omega \quad (1).$$

La probabilité  $\omega_1$  pour que le centre de l'atome spécialement considéré soit situé dans cet espace, et la probabilité  $\omega$  pour qu'il soit dans l'espace  $\Omega$ , sont dans le même rapport que les volumes des espaces correspondants, car ce dernier espace n'est qu'une partie arbitrairement détachée du premier. On a donc

$$\omega_1 = \omega \frac{V - G b - n_1 \omega}{\Omega}.$$

D'autre part, l'atome spécialement considéré n'est pas non plus chimiquement lié dans le cas suivant : son centre est situé dans un élément de volume de l'espace critique, mais le point  $\Lambda$  n'est pas situé sur la surface correspondante  $\lambda$ ; en effet, l'atome est alors orienté de telle sorte que les domaines sensibles soient extérieurs l'un à l'autre. Pour la probabilité de ce dernier événement, on trouve, d'une façon absolument analogue à la formule (185), l'expression

$$(188) \quad \omega_2 = \frac{\omega n_1}{\Omega} \int \int \frac{d\omega d\lambda_1}{4\pi};$$

dans cette formule  $d\lambda_1$  doit être regardé, pour chaque élément de volume  $d\omega$ , comme représentant un élément de la surface sphérique  $E$ , non situé dans la surface  $\lambda$ , qui correspond à  $d\omega$ ; l'intégration doit encore être étendue à tous les éléments de surface qui

---

(1) On néglige ici le cas où deux sphères de protection, ou bien une sphère de protection et un espace critique se pénètrent, puisqu'il ne fournit que de très petites grandeurs d'un ordre supérieur.

satisfont à cette condition et, en outre, à tous les éléments de volume  $d\omega$ . Ici, naturellement, l'exponentielle est supprimée, puisqu'il n'y a de forces d'attraction dans aucune des positions considérées. Dans chacun des  $N$  gaz, la probabilité totale pour que l'atome spécialement considéré ne soit pas chimiquement lié à un autre a donc la valeur

$$(189) \quad \omega_6 = \omega_4 + \omega_5 = \left( V - Gb - n_1 \omega + n_1 \int \int \frac{d\omega d\lambda_1}{4\pi} \right) \frac{V}{\Omega}.$$

Les trois grandeurs  $Gb$ ,  $n_1 \omega$  et  $n_1 \int \int \frac{d\omega d\lambda_1}{4\pi}$  sont complètement indépendantes des forces d'attraction chimique. La première représente l'écart entre la loi de compressibilité du gaz et la loi de Boyle-Charles, écart qui résulte des dimensions mesurables des molécules, et dont Van der Waals a tenu compte. Comme l'espace critique est très petit comparé à la sphère de protection, la deuxième et la troisième des trois grandeurs précédentes sont encore petites en comparaison de la première. Nous pourrions négliger ces grandeurs toutes les trois en comparaison de  $V$ ; en effet, nous voulons calculer la dissociation d'un gaz qui a, pour tout le reste, les propriétés d'un gaz parfait; nous pouvons donc négliger les écarts que présente un tel gaz relativement à la loi de Boyle-Charles et qui ne dépendent pas de la dissociation. A plus forte raison pouvons-nous négliger aussi tous les termes qui, dans l'équation (189), s'ajouteraient à l'expression entre parenthèses, si l'on voulait chercher une précision encore plus grande.

L'équation (189) se réduit donc à

$$(190) \quad \omega_6 = \frac{V\omega}{\Omega}.$$

Au contraire, la grandeur  $k$ , donnée par l'équation (186), ne doit pas être regardée comme petite en comparaison de  $V$ , car l'exponentielle a une très grande valeur, à cause de la grande intensité des forces chimiques.

Précisément, la dissociation produite est importante seulement quand l'exponentielle  $e^{2k\lambda}$  est du même ordre de grandeur que  $\frac{V}{n_1 \omega}$ , auquel cas, par suite,  $k$  et  $V$  sont également du même ordre de grandeur. Des équations (187) et (190) résulte

$$\frac{\omega_6}{\omega_3} = \frac{V}{n_1 k}.$$

Revenons maintenant à tous les  $N$  gaz de constitution identique, et

admettons que dans  $N_3$  d'entre eux l'atome spécialement considéré est chimiquement lié à un autre atome, et qu'il ne l'est pas dans  $N_6$  d'entre eux; on aura naturellement aussi

$$\frac{N_6}{N_3} = \frac{\omega_6}{\omega_3} = \frac{V}{n_1 k}.$$

Mais nous aurions pu considérer spécialement tout aussi bien n'importe quel autre atome : l'expression précédente doit donc représenter, dans l'état d'équilibre, le rapport du nombre  $n_1$  des atomes non liés au nombre  $2n_2$  des atomes liés chimiquement. On a donc

$$\frac{n_1}{2n_2} = \frac{V}{n_1 k},$$

et, par suite,

$$(191) \quad n_1^2 k = 2n_2 V.$$

#### 64. — Influence de la pression sur le degré de dissociation.

Pour définir la valeur des deux nombres  $n_1$  et  $n_2$ , nous avons, il est vrai, exclu l'atome que nous avons appelé l'*atome spécialement considéré*. Mais comme ces nombres ont des valeurs très grandes en comparaison de l'unité, l'équation (191) est encore valable si  $n_1$  désigne d'une façon générale le nombre total des atomes non liés du gaz (*molécules simples*), et  $n_2$  celui de toutes les paires d'atomes (*molécules composées*). Comme  $a$  désigne le nombre total de tous les atomes du gaz, on a, d'ailleurs,

$$n_1 + 2n_2 = a.$$

Par suite,

$$(192) \quad n_1 = -\frac{V}{2k} + \sqrt{\frac{V^2}{4k^2} + \frac{Va}{k}}.$$

Nous avons désigné par  $G$  la masse totale du gaz, par  $m_1$  la masse d'un atome, de sorte qu'on a

$$a = \frac{G}{m_1}.$$

Le nombre total des atomes, tant dissociés que chimiquement liés, qui sont contenus dans l'unité de masse est

$$\frac{a}{G} = \frac{1}{m_1}.$$

De plus, nous désignerons encore par

$$v = \frac{V}{G}$$

le volume spécifique, c'est-à-dire le volume de l'unité de masse du gaz partiellement dissocié à la température considérée et sous la pression considérée; et par

$$q = \frac{n_1}{a},$$

le *degré de dissociation*, c'est-à-dire le rapport du nombre des atomes qui ne sont pas chimiquement liés (dissociés) au nombre total de tous les atomes. Enfin, posons

$$(193) \quad K = \frac{k}{m_1} = \frac{1}{m_1} \int e^{2h\gamma} \frac{d\omega d\lambda}{4\pi}.$$

L'équation précédente devient

$$(194) \quad q = -\frac{v}{2K} + \sqrt{\frac{v^2}{4K^2} + \frac{v}{K}}.$$

Au sujet de l'orientation, faisons encore ici la remarque suivante : si par hasard deux atomes isolés viennent à se rencontrer de façon que leurs domaines sensibles se pénétrant mutuellement, la petitesse de ces domaines et la grande vitesse relative des atomes, vitesse que les forces chimiques ne peuvent qu'accroître, font que, dans la plupart des cas, la durée de la pénétration mutuelle des domaines sensibles, que nous appellerons dans ce cas une *liaison chimique impropre*, est courte en comparaison de l'intervalle de temps qui s'écoule en moyenne entre deux chocs consécutifs du même atome. Par suite, l'énergie de la paire d'atomes est assez grande pour que les deux atomes puissent se séparer à nouveau l'un de l'autre.

En tous cas, le nombre de ces atomes improprement liés est infiniment petit comparé à  $a$ , puisque c'est toujours seulement pendant un temps très court qu'ils restent l'un à côté de l'autre. Donc, même si  $n_2$  n'est pas très petit par rapport à  $a$ , ces atomes doivent contribuer au nombre  $n_2$  pour une part infiniment petite seulement.

Seule la conversion de la force vive du centre de gravité de l'atome en énergie intérieure de l'atome (par exemple, en produisant une rotation de celui-ci autour de son axe, ou un mouvement intérieur de l'atome) pourrait produire une rencontre un peu plus longue, dans le cas où les atomes ne sont pas des sphères rigides (*première espèce*



*de liaison chimique proprement dite*). D'un autre côté, l'intervention d'un troisième atome simple ou d'une paire d'atomes liés, pendant que les domaines sensibles de deux autres atomes sont en train de se pénétrer l'un l'autre, pourrait réduire tellement l'énergie qu'elle ne suffirait plus pour que les deux atomes s'éloignent à nouveau l'un de l'autre, et que, par suite, ceux-ci resteraient l'un à côté de l'autre, au moins jusqu'à une nouvelle rencontre (*deuxième espèce de liaison chimique proprement dite*). Dans tous les cas où notre calcul prouve que le nombre  $n_2$  des paires d'atomes liés n'est pas infiniment petit en comparaison de  $a$ , nombre total des atomes, de nombreux atomes doivent rester longtemps réunis deux à deux. Le principal avantage de notre formule générale est justement qu'elle permet de calculer le nombre des couples d'atomes chimiquement liés, sans qu'on ait besoin d'entrer dans les détails, en particulier, sur la façon dont la liaison débute ou sur la façon dont ces atomes se séparent à nouveau. En tous cas, quand le nombre  $n_2$  des paires d'atomes trouvées par le calcul n'est pas, d'une façon générale, très petit, la réunion des deux atomes, pour toutes ces  $n_2$  paires, sauf quelques exceptions infiniment peu nombreuses, durera plus longtemps, et, par suite, ces paires d'atomes pourront être regardées comme des *molécules* au sens de la théorie des gaz.

En vue du calcul de la pression, nous devons donc considérer les choses comme si nous avions affaire à un mélange de deux gaz. La molécule de l'un de ces gaz est un atome unique, tandis que la molécule de l'autre gaz est une paire de deux atomes. La pression totale d'un mélange gazeux quelconque est

$$p = \frac{1}{3V} (n_1 m_1 \bar{c}_1^2 + n_2 m_2 \bar{c}_2^2 + \dots),$$

où  $m_1, m_2, \dots$  désignent les masses des différentes espèces de molécules,  $\bar{c}_1^2, \bar{c}_2^2, \dots$  les carrés moyens des vitesses de leurs centres de gravité;  $n_1$  est le nombre total des molécules gazeuses de première espèce, de même  $n_2$ , etc. [*Comparer* première Partie, équation (8), p. 13.] Si d'ailleurs  $M$  est la masse d'une molécule du gaz normal,  $\bar{C}^2$  le carré moyen de sa vitesse à la même température  $T$ ,  $\mu_h = \frac{m_h}{M}$  le poids moléculaire de l'un des gaz considérés, en prenant le poids moléculaire du gaz normal égal à 1, on a

$$m_1 \bar{c}_1^2 = m_2 \bar{c}_2^2 - \dots = M \bar{C}^2 = 3MRT = \frac{3}{2}h,$$

et, par suite,

$$(195) \quad p = \frac{MRT}{V} (n_1 + n_2 + \dots).$$

Dans notre cas spécial, on a

$$2n_2 = a - n_1, \quad n_3 = n_4 = \dots = 0,$$

il en résulte

$$p = \frac{a + n_1}{2V} MRT = (1 + q) \frac{am_1}{2V} \frac{M}{m_1} RT,$$

et, par suite, puisque  $v = \frac{V}{am_1}$ ,

$$(196) \quad p = \frac{1 + q}{2\mu_1 v} RT.$$

Si l'on substitue dans cette équation à  $q$  la valeur (194), on obtient la valeur de la pression  $p$  en fonction du volume spécifique  $v$  et de la température  $T$ . Mais  $K$  y est encore une fonction de la température, dont il sera question plus tard à nouveau. En fait, l'observation directe donne la relation entre  $p$ ,  $v$  et  $T$ . D'ailleurs, les chimistes ont coutume d'indiquer le degré de dissociation  $q$  comme fonction de  $p$  et de  $T$ . On y arrive, en écrivant d'abord l'équation (191) sous la forme

$$q^2 = \frac{v}{K} (1 - q).$$

En multipliant cette équation et l'équation (196) membre à membre, on obtient

$$q^2 = \frac{RT}{2\mu_1 K p} (1 - q^2),$$

et, par suite,

$$(197) \quad q = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{2\mu_1 p K}{RT}}}.$$

En substituant cette valeur dans l'équation (196), on obtient  $v$  comme fonction de  $p$ ,  $T$  et  $K$ .

### 65. — Influence de la température sur le degré de dissociation.

Il reste encore à discuter l'expression qui donne la grandeur  $K$ . Si, dans l'équation (193), on remplace  $h$  par sa valeur

$$\frac{1}{2MRT},$$

il vient

$$(198) \quad K = \frac{1}{m_1} \int \int \frac{d\omega d\lambda}{4\pi} e^{\frac{\chi}{MRT}},$$

c'est-à-dire, dans tous les cas, une simple fonction de la température. A température constante,  $K$  est donc constant, et les formules (194), (196) et (197) donnent immédiatement la relation entre  $p$  et  $v$ , et aussi la relation qui donne la grandeur  $q$  en fonction de  $p$  et de  $v$ , ce qui n'introduit qu'une seule nouvelle constante  $K$  à déterminer.

Comme la formule (198) contient la température sous le signe d'intégration, on ne peut pas obtenir immédiatement d'une façon simple la relation qui donne l'influence de la température sur  $K$ . Il faut faire encore une hypothèse sur la façon dont la fonction  $\chi$  dépend de la plus ou moins grande pénétration des deux domaines sensibles. Pour ne pas nous perdre dans des hypothèses trop vagues, nous ne discuterons que la plus simple de toutes, à savoir que  $\chi$  a toujours une valeur constante, dès que les deux atomes sont liés chimiquement, c'est-à-dire, d'une façon générale, dès que les deux domaines sensibles se pénètrent mutuellement, la pénétration pouvant d'ailleurs être plus ou moins profonde. C'est ce qui aurait lieu si une attraction identique et puissante se produisait entre les deux atomes au moment précis où les domaines sensibles se touchent, et si cette attraction redevenait nulle aussitôt que les domaines sensibles pénétreraient un peu plus profondément l'un dans l'autre;  $\chi$  serait alors le travail constant de séparation des deux atomes chimiquement liés, ou bien, inversement, le travail effectué par la force d'attraction chimique quand ceux-ci viennent à être liés chimiquement.

Si tous les  $\frac{a}{G}$  atomes contenus dans l'unité de masse du gaz sont libres au début, et s'ils sont ensuite liés deux à deux, de façon à former  $\frac{a}{2G}$  paires d'atomes, il aura fallu pour cela fournir un travail  $\frac{a\chi}{2G}$ ; par suite

$$\Delta = \frac{a\chi}{2G}$$

représente, mesurée en unités mécaniques, la chaleur totale de polymérisation ou, inversement, de dissociation de l'unité de masse du gaz, et l'on a

$$(199) \quad \chi = \frac{2G\Delta}{a}; \quad \frac{\chi}{MRT} = \frac{2G\Delta}{aMRT} = \frac{2\Delta\mu_1}{RT}.$$

Donc

$$(200) \quad K = e^{\frac{2\mu_1 \Delta}{RT}} \frac{1}{m_1} \iint \frac{d\omega d\lambda}{4\pi}.$$

$2\mu_1$  est la masse de ce qu'on appelle en Chimie *une molécule*.  $2\mu_1 \Delta$  est donc la *chaleur de dissociation d'une molécule-gramme*.

On voit facilement qu'aucune constellation d'atomes ne peut rendre  $\chi$  infiniment grand d'ordre supérieur à celui d'un logarithme. Autrement, en effet, la probabilité de la constellation en question serait infiniment grande de l'ordre de  $e^\chi$ , donc assez grande pour que les atomes ne puissent jamais se séparer. Par suite,  $\chi$  peut être une fonction absolument quelconque de la position des atomes : le résultat obtenu sera toujours identique au point de vue qualitatif, si l'on prend dans tous les cas pour  $\chi$  la moyenne de ses valeurs pour toutes les positions; on obtient ainsi à nouveau la formule (200); celle-ci offre donc certainement encore dans le cas général quelques chances de vraisemblance.

Dans le cas où  $\chi$  est constant, aucun travail intramoléculaire ne sera fourni dans le mouvement relatif des deux atomes chimiquement liés, tant qu'ils resteront liés. Mais la force vive moyenne, à température égale, est toujours la même, que les atomes soient chimiquement liés ou non; par suite, à des accroissements de température égaux, correspondent aussi des accroissements égaux de la force vive moyenne, et la chaleur spécifique est la même, que les deux atomes soient chimiquement liés ou non, dès que  $\chi$  est constant. Naturellement, on entend par là la chaleur spécifique avant le commencement ou bien après la fin de la dissociation; autrement dit, si le degré de dissociation vient à changer, on ne doit pas compter la chaleur de dissociation dans l'évaluation de la chaleur spécifique.

Posons maintenant, pour abrégé,

$$(201) \quad \alpha = \frac{2\mu_1 \Delta}{R},$$

$$(202) \quad \beta = \frac{1}{m_1} \iint \frac{d\omega d\lambda}{4\pi} = \frac{1}{m_1} \int \frac{\lambda d\omega}{4\pi},$$

$$(203) \quad \gamma = \frac{2\mu_1}{R} \beta.$$

$\lambda$  désigne la portion de surface de la sphère E, que le point A ne doit pas quitter sans que la liaison chimique soit détruite, quand le centre B du deuxième atome de la figure 4 est situé à l'intérieur

de  $d\omega$ ; il résulte alors des équations (197), (200), (201), (202) et (203)

$$(204) \quad q = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{\gamma p}{T} e^{\frac{\alpha}{T}}}}$$

Si  $q$  est donné expérimentalement en fonction de  $p$  et de  $T$ , les deux constantes  $\alpha$  et  $\gamma$  peuvent être déterminées par cette formule. On déduit alors immédiatement de la valeur de  $\alpha$ , à l'aide de la formule (201), la chaleur de dissociation, ou, si l'on préfère, la chaleur de polymérisation  $\Delta$  de l'unité de masse du gaz. A l'aide de la formule (203), on peut déduire de  $\gamma$  la valeur de la grandeur  $\beta$ ; celle-ci, d'après l'équation (202), a une signification moléculaire remarquable. Pour chaque élément de volume  $d\omega$  de l'espace critique correspondant à un atome, le point  $\Lambda$  doit, pour qu'il y ait liaison chimique, se trouver situé sur une certaine portion de surface  $\lambda$  de la sphère  $E$ . Nous ne comptons plus maintenant entièrement le volume de chaque élément  $d\omega$  d'un espace critique, mais seulement la fraction de ce volume que l'on obtient en multipliant l'élément de volume par  $\frac{\lambda}{4\pi}$ . Nous désignerons cette fraction de l'élément de volume sous le nom de *volume réduit de l'élément*.  $\int \frac{\lambda d\omega}{4\pi}$  est alors la somme des volumes réduits de tous les éléments de volume de l'espace critique correspondant à un atome, nous dirons simplement *le volume réduit de l'espace critique*.

Nous nous servirons encore d'une autre locution abrégée. Au lieu de dire que le centre du second atome est situé dans l'élément de volume  $d\omega$  et que, en même temps, le point  $\Lambda$  est sur la surface  $\lambda$  qui correspond à cet élément, nous dirons simplement que le second atome est situé dans l'élément de volume réduit  $d\omega$ . Au lieu de dire qu'il est situé dans un élément de volume réduit quelconque de l'espace critique, nous dirons simplement qu'il est situé n'importe où dans l'espace critique réduit.

Comme enfin le nombre total des atomes situés dans l'unité de masse est égal à  $\frac{1}{m_1}$ ,  $\beta$  est la somme des volumes réduits de tous les espaces critiques, qui appartiennent à tous les atomes tombant dans l'unité de masse. Si l'on faisait une hypothèse déterminée sur la forme des domaines sensibles, on pourrait en déduire la forme de la portion de surface  $\lambda$  correspondant à chaque élément de volume  $d\omega$  de l'espace critique, et, par suite, calculer non seulement le volume réduit,

mais aussi le volume, en valeur absolue, de tous les espaces critiques, correspondant à tous les atomes contenus dans l'unité de masse. Cependant, nous ne nous engagerons pas plus loin dans cette voie.

Si l'on introduit l'expression (204) dans l'équation (196), on peut obtenir le volume spécifique  $v$  exprimé en fonction de la pression  $p$ , de la température  $T$ , de la constante  $\frac{R}{\mu_1}$  du gaz dissocié, et des deux constantes  $\alpha$  et  $\gamma$ . Si l'on préfère exprimer  $p$  en fonction de  $v$  et de  $T$ , on substitue à  $q$  dans l'équation (196), l'expression (194), après y avoir posé, d'après l'équation (200),

$$K = \beta e^{\frac{\alpha}{T}}.$$

#### 66. — Calculs numériques.

Par exception, nous joindrons à ce qui précède un calcul numérique court. Dans les *Sitzungsberichte* de Vienne (1), j'ai calculé numériquement, en me servant de la formule désignée ici sous le numéro (204), les expériences de Deville et Troost (2), et celles de Naumann (3) sur la dissociation du peroxyde d'azote ( $\text{Az}^2\text{O}^4$ ), et celles de Fr. Meier et Crafts (4) sur la dissociation de la vapeur d'iode ( $\text{I}^2$ ). Les constantes désignées dans cette publication par  $a$  et  $b$  sont reliées comme il suit à celles que nous avons désignées ici par  $\alpha$  et  $\gamma$  :

$$\alpha = b \ln 10, \quad \gamma = \frac{1}{a},$$

$\ln$  désigne encore le logarithme naturel. J'ai trouvé alors, en désignant par l'indice  $u$  les grandeurs relatives au peroxyde d'azote (*untersalpetersäure*), et par l'indice  $j$  celles relatives à la vapeur d'iode (*jod*),

$$a_u = 1970270 \frac{p_u}{1^\circ \text{C.}}, \quad b_u = 3080.1^\circ \text{C.},$$

$$a_j = 2,617 \frac{p_j}{1^\circ \text{C.}}, \quad b_j = 6300.1^\circ \text{C.},$$

(1) *Sitzungsber. d. Wien. Akad.*, t. LXXXVIII, 1883, p. 891 et 895.

(2) *C. R.*, t. LXIV, 1867, p. 237; t. LXXXVI, 1878, p. 332 et 1395. — *Jahresber. f. Ch.*, 1867, p. 177. — NAUMANN, *Thermochemie*, p. 115-128.

(3) *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XI, 1878, p. 2045. — *Jahresber. f. Ch.*, 1878, p. 120.

(4) *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XIII, 1880, p. 851-873.

d'où résulte

$$\alpha_u = 3080.110.1^\circ\text{C.}, \quad \gamma_u = \frac{1^\circ\text{C.}}{1970270 p_u},$$

$$\alpha_j = 6300.110.1^\circ\text{C.}, \quad \gamma_j = \frac{1^\circ\text{C.}}{2,617 p_j}.$$

$p_u$  désigne la pression moyenne employée par Deville et Troost dans leurs recherches sur la dissociation du peroxyde d'azote (environ 755<sup>mm</sup>, 5 de mercure);  $p_j$  celle qui a été employée dans les recherches de Meier et Crafts sur la dissociation de la vapeur d'iode (728<sup>mm</sup>). D'après l'équation (201), on a maintenant, pour la chaleur de dissociation d'une molécule (au sens chimique ou macroscopique),

$$\Pi = 2\mu_1\Delta = \alpha R.$$

Dans cette formule, la chaleur est mesurée en unités mécaniques; si l'on convertit en unités thermiques, il faut multiplier par le facteur numérique correspondant J. La chaleur de dissociation d'une molécule chimique, mesurée en unités de chaleur, est donc

$$(205) \quad P = \alpha R J.$$

Pour les grandeurs mécaniques, nous emploierons, comme unités, le gramme-masse, le centimètre et la seconde; 430 kilogrammètres produisent une grande calorie: on a donc, pour la conversion en calories-grammes,

$$(206) \quad J = \frac{1^{\text{cal}}}{430^{\text{gr}} \times 100^{\text{cm}} \times g^{\frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}}} = \frac{1}{430 \times 100 \times g} \left( \frac{\text{cal} \times \text{sec}^2}{\text{gr} \times \text{cm}^2} \right);$$

$g$  est l'accélération due à la pesanteur, mesurée en cm. par s., soit 981.

Nous obtiendrons la valeur de la constante des gaz  $r$  pour l'air, en posant dans l'équation caractéristique

$$p\nu = rT,$$

$T = 273^\circ$  (température absolue de la glace fondante);

$$p = 1033 \left( \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2} \right) \times g \left( \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2} \right) = 1033 \times g \left( \frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2} \right) \text{ (pression atmosphérique);}$$

$$\nu = \frac{1000}{1,293} \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \right) \text{ (volume de l'unité de masse);}$$

ce qui donne

$$r = \frac{1}{273} \times 1033 \times g \times \frac{1000}{1,293} \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2 \times 1^\circ\text{C.}} \right).$$

Le *poids moléculaire*  $\mu_0$  de l'air serait environ 28,9 en prenant

$$H = 1 \quad \text{et} \quad H^2 = 2.$$

Soit R la constante de l'hydrogène monoatomique. On a

$$R = r\mu,$$

c'est-à-dire

$$(207) \quad R = \frac{28,9}{273} \times 1033 \times g \times \frac{1000}{1,293} \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2 \times 1^\circ \text{C.}} \right) \\ = 845,70 \times g \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2 \times 1^\circ \text{C.}} \right).$$

D'où enfin

$$(208) \quad RJ = \frac{28,9}{273} \times 1033 \times g \times \frac{1000}{1,293} \times \frac{1}{430 \times 100 \times g} \left( \frac{\text{cal}}{\text{gr} \times 1^\circ \text{C.}} \right) \\ = 1,967 \left( \frac{\text{cal}}{\text{gr} \times 1^\circ \text{C.}} \right).$$

Il en résulte pour le peroxyde d'azote

$$(209) \quad P_u = z_u RJ = 13920 \left( \frac{\text{cal}}{\text{gr}} \right),$$

et, en divisant par le poids moléculaire  $2\mu_1 = 92$  du peroxyde d'azote ( $\text{Az}^2\text{O}^4$ ), on obtient pour la chaleur de dissociation de  $1^{\text{er}}$  de ce gaz la valeur

$$(210) \quad D_u = 151,3 \left( \frac{\text{cal}}{\text{gr}} \right),$$

nombre qui concorde bien avec les déterminations directes de la chaleur de dissociation du peroxyde d'azote effectuées par Berthelot et Ogier (<sup>1</sup>).

Pour la vapeur d'iode ( $\text{I}^2$ ), on a

$$(211) \quad P_j = 28530 \left( \frac{\text{cal}}{\text{gr}} \right), \quad D_j = 112,5 \left( \frac{\text{cal}}{\text{gr}} \right).$$

D'après les formules (202) et (203), d'ailleurs, la somme des espaces critiques réduits de tous les atomes situés dans l'unité de masse, est

$$(212) \quad \beta = \frac{1}{2\mu_1} R\gamma.$$

(<sup>1</sup>) *C. R.*, t. XCIV, 1882, p. 916. — *Ann. de Ch. et de Ph.*, 5<sup>e</sup> sér., t. XXX, 1883, p. 382-400.



Maintenant, nous avons

$$\gamma_u = \frac{1^\circ \text{C.}}{1970,270 p_u}.$$

$p_u$  correspond à une colonne de mercure de  $755^{\text{mm}}, 5$ .

Par suite, on a

$$(213) \quad p_u = 1033 \times g \times \frac{755,5}{760} \left( \frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2} \right) = 1027 \times g \left( \frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2} \right) \quad (1).$$

Donc on aura

$$(214) \quad \beta_u = \frac{1}{92} \times 84570 \times g \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2 \times 1^\circ \text{C.}} \right) \\ \times \frac{(1^\circ \text{C.})}{1970,270} \times \frac{1}{1027 \times g} \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{dynes}} \right) = \frac{1}{2200000} \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \right).$$

Cette valeur est trois fois plus petite que celle que j'avais trouvée précédemment (*Wien. Sitzungsber., loc. cit.*): cette différence provient de ce que j'y avais fait l'hypothèse suivante, considérée déjà alors comme invraisemblable: les quatre atomes d'oxygène s'associeraient arbitrairement dans la réunion ou, inversement, dans la séparation de deux groupes  $\text{AzO}_2$ ; ici, au contraire, j'ai considéré chacun de ces groupes comme indécomposable et jouant absolument le rôle d'un atome.

Pour la vapeur d'iode, j'ai trouvé (*loc. cit.*)

$$(215) \quad \gamma_j = \frac{1^\circ \text{C.}}{2,617 p_j}.$$

Les recherches qui s'y rapportent ont été effectuées également sous la pression atmosphérique (en moyenne  $728^{\text{mm}}$  de mercure). D'ailleurs, le poids moléculaire  $2\mu$ , de  $\text{I}_2$  est égal à  $253,6$ . La substitution de ces valeurs donne à peu près

$$\beta_j = \frac{1}{8} \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \right).$$

La valeur de la constante  $b$  de Van der Waals n'est connue ni

(1) Si l'on écrit, au lieu de  $R$ , l'expression  $\frac{\mu_0 p_0}{\rho_0 T_0}$ , dans laquelle  $\mu_0$ ,  $p_0$ ,  $\rho_0$  et  $T_0$  se rapportent à un gaz arbitraire, par exemple à l'air à  $0^\circ \text{C.}$  sous la pression normale, on obtient

$$\beta = \frac{\gamma p}{2 \rho_0 T_0} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{\mu_0}{\mu_1},$$

et l'on peut employer directement la valeur trouvée pour  $\gamma p$ , sans qu'il soit nécessaire de calculer  $p$  séparément.

pour le peroxyde d'azote, ni pour la vapeur d'iode : on ne peut donc pas calculer l'espace occupé par les molécules à l'aide de la formule de Van der Waals ; d'ailleurs elle n'en donnerait que l'ordre de grandeur, car, pour l'établir, on considère les molécules comme des sphères solides indéformables, et l'on admet encore différentes autres simplifications qui peuvent influencer sur le résultat. Il nous reste exclusivement la méthode d'estimation de Loschmidt. Prenons 1,5 pour densité du peroxyde d'azote liquide et 5 pour densité de l'iode solide ; ces valeurs correspondent à des températures un peu au-dessous du point de fusion de la glace. A ces températures, la tension de vapeur des deux substances est encore très faible, et même pour l'iode beaucoup plus faible encore que pour le peroxyde d'azote ; mais ici, où nous cherchons seulement à estimer en gros les ordres de grandeur, nous n'avons pas à nous en préoccuper. Nous admettrons donc tout à fait arbitrairement que dans ces deux substances les deux tiers de l'espace total sont occupés par les molécules.

Dans ces conditions, l'espace rempli par les molécules de 1<sup>er</sup> de peroxyde d'azote serait  $0,44 \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \right)$  ; la somme des volumes des sphères de protection de ces molécules est huit fois plus grande, soit  $3,5\bar{5} \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \right)$ . Pour l'iode, les mêmes grandeurs seraient respectivement  $0,133 \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \right)$  et  $1,07 \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}} \right)$ . Par suite, pour le peroxyde d'azote, l'espace critique réduit, pour un groupe  $\text{AzO}_2$  considéré comme un atome, serait seulement  $\frac{1}{8\,000\,000}$  de la sphère de protection, tandis que, pour un atome d'iode, le même espace représenterait  $\frac{1}{8}$  ou  $\frac{1}{9}$  de la sphère de protection. La faible dissociabilité de l'iode est donc due surtout à la grandeur relative de l'espace critique comparé à la sphère de protection, tandis que la différence des chaleurs de dissociation par gramme de substance est relativement faible. En la raréfiant des millions de fois, la vapeur d'iode serait donc presque exactement aussi dissociable que le peroxyde d'azote.

#### 67. — Représentation mécanique de l'affinité entre deux atomes monovalents non identiques.

Nous allons traiter un second exemple également très simple. Supposons que l'espace  $V$  renferme, à la température  $T$  et sous la pression totale  $p$ , des atomes de deux espèces différentes, à savoir en tout

$\alpha_1$ , atomes de première espèce et  $\alpha_2$  de deuxième espèce. Soit  $m_1$ , la masse d'un atome de première espèce,  $m_2$  celle d'un atome de deuxième espèce. Deux atomes de première espèce doivent pouvoir, s'ils sont liés l'un à l'autre, former une molécule (*paire d'atomes de première espèce*); de même deux atomes de deuxième espèce (*paire d'atomes de deuxième espèce*). Les règles établies dans les numéros précédents s'appliquent exactement à ces liaisons : nous distinguerons à l'aide de l'indice 1 toutes les grandeurs se rapportant à une paire d'atomes de première espèce, et à l'aide de l'indice 2, toutes celles qui sont relatives à une paire d'atomes de seconde espèce.

D'ailleurs, un atome de première espèce et un atome de deuxième espèce peuvent aussi se lier chimiquement de façon à former une molécule que nous appellerons une *molécule mixte*. Pour cette dernière liaison, des lois analogues sont encore valables, et nous ajouterons les deux indices 1 et 2 aux symboles des grandeurs qui s'y rapportent.

Dans l'état d'équilibre, nous aurons maintenant, contenus dans notre gaz : en premier lieu  $n_1$  atomes simples de première espèce, et  $n_2$  atomes simples de deuxième espèce; d'autre part,  $n_{11}$  paires d'atomes de première espèce, et  $n_{22}$  paires d'atomes de deuxième espèce; en troisième lieu,  $n_{12}$  molécules mixtes. On doit exclure les combinaisons chimiques de plus de deux atomes. Les atomes de première espèce doivent être des sphères impénétrables de diamètre  $\sigma_1$ . Une sphère décrite autour du centre d'un tel atome avec  $\sigma_1$  comme rayon sera appelée sa *sphère de protection relative à un atome identique*. A cette dernière sera ajouté l'espace critique  $\omega_1$  pour l'action sur un atome identique; soit  $d\omega_1$  un élément de volume de cet espace critique. Si le centre d'un autre atome de première espèce n'est pas situé à l'intérieur de l'espace  $\omega_1$ , cet atome ne sera jamais chimiquement lié avec le premier. S'il est situé à l'intérieur de  $d\omega_1$ , il n'y aura, dans ce cas, liaison chimique que s'il est situé dans le volume  $d\omega_1$  réduit, c'est-à-dire si le point  $\Lambda_1$  est de plus situé à l'intérieur d'une portion déterminée  $\lambda_1$  de la surface d'une sphère E de rayon égal à l'unité et concentrique au premier atome. Soit  $d\lambda_1$  un élément de la surface  $\lambda_1$ .  $\Lambda_1$  désigne comme précédemment le point où la droite menée par le centre du premier atome, parallèlement à l'axe du deuxième, rencontre la surface de la sphère de rayon égal à l'unité. Enfin  $\chi_1$  représente encore le travail dépensé pour amener les deux atomes, à partir d'une distance relative très grande, dans la

position pour laquelle le centre du deuxième atome est situé à l'intérieur de  $d\omega_1$ , et le point  $\Lambda_1$  à l'intérieur de  $d\lambda_1$ .

Si, de nouveau, on considère à part un atome de première espèce, on peut admettre que, parmi les atomes restants, de première espèce, il y en a encore toujours  $n_1$  qui ne sont liés ni avec un atome de deuxième espèce, ni avec un autre atome restant de première espèce. Si l'atome spécialement considéré doit contribuer à former une paire d'atomes de première espèce, il ne peut plus être lié qu'avec l'un de ces  $n_1$  atomes de première espèce restés libres, puisque nous éliminons les molécules triatomiques. La probabilité de ce dernier événement, et la probabilité pour que l'atome reste libre, sont dans le rapport

$$\frac{k_1 n_1}{V},$$

$k_1$  étant donné par

$$(216) \quad k_1 = \int \int e^{2h\chi_1} \frac{d\omega_1 d\lambda_1}{4\pi}.$$

On peut trouver cette expression absolument comme dans les numéros précédents. Le rapport de ces deux probabilités doit d'ailleurs être égal aussi au rapport  $\frac{2n_{11}}{n_1}$  du nombre des atomes de première espèce contenus dans les paires d'atomes de première espèce, au nombre d'atomes de cette espèce demeurés libres; de là résulte l'équation

$$(217) \quad k_1 n_1^2 = 2V n_{11}.$$

On trouve de même, pour les atomes de deuxième espèce,

$$(218) \quad k_2 n_2^2 = 2V n_{22},$$

toutes les grandeurs ayant une signification analogue. On a donc

$$(219) \quad k_2 = \int \int e^{2h\chi_2} \frac{d\omega_2 d\lambda_2}{4\pi}.$$

Reste encore à discuter la représentation des molécules mixtes. Puisque nous nous sommes imaginé un atome de première espèce comme une sphère impénétrable de diamètre  $\sigma_1$ , un atome de deuxième espèce comme une sphère impénétrable de diamètre  $\sigma_2$ , nous sommes forcés d'admettre aussi que la distance des centres de deux atomes, l'un de première et l'autre de seconde espèce, ne peut être inférieure à  $\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ . Nous appellerons *sphère de protection d'un atome de première espèce relativement à un atome de*

*deuxième espèce*, une sphère construite autour du centre du premier atome avec  $\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$  pour rayon. Il doit encore y avoir à la surface de chaque atome de première espèce un certain domaine sensible, et à la surface de chaque atome de deuxième espèce un autre domaine sensible, tels qu'il ne puisse y avoir attraction considérable des deux atomes d'espèces différentes que lorsque leurs domaines sensibles sont en contact ou se pénètrent partiellement. Ce qui paraît le plus vraisemblable, c'est que les deux domaines sensibles qui règlent l'action mutuelle de deux atomes, l'un de première et l'autre de deuxième espèce, sont respectivement les mêmes que ceux qui règlent l'action mutuelle de deux atomes identiques de première espèce et l'action mutuelle de deux atomes identiques de deuxième espèce; cependant cette hypothèse n'est pas précisément nécessaire. En tout cas, pour régler l'action chimique d'un atome de première espèce sur un atome de deuxième espèce, nous pouvons encore construire comme précédemment l'espace critique  $\omega_{12}$  qui touche la sphère de protection du premier atome relativement au second.

Pour chaque élément de volume  $d\omega_{12}$  de cet espace critique, nous pouvons, sur la sphère de rayon égal à l'unité, concentrique à la sphère de protection, construire une surface  $\lambda_{12}$  telle qu'il y ait attraction entre les deux atomes, le centre du deuxième atome étant situé à l'intérieur de l'élément de volume  $d\omega_{12}$ , seulement quand le point  $\Lambda_{12}$ , défini d'une façon analogue au point  $\Lambda_1$ , est situé à l'intérieur d'un élément quelconque  $d\lambda_{12}$  de la surface  $\lambda_{12}$  (c'est-à-dire quand l'atome est situé dans l'élément de volume  $d\omega_{12}$  réduit). Dans ce cas, le travail de séparation sera désigné par  $\chi_{12}$ .

Considérons encore à part un atome quelconque de deuxième espèce. Pour qu'il soit libre, il doit avoir à sa disposition le volume  $V$  tout entier du gaz, à des infiniment petits près. S'il doit, au contraire, former une molécule mixte, son centre doit se trouver à l'intérieur d'un élément de volume quelconque  $d\omega_{12}$  de n'importe quel espace critique correspondant à un des  $n_1$  atomes de première espèce qui ne sont pas encore chimiquement liés, et de plus, le point  $\Lambda_{12}$  doit encore se trouver dans un élément de surface quelconque  $d\lambda_{12}$  de la surface  $\lambda_{12}$  qui correspond à l'élément de volume  $d\omega_{12}$ . La probabilité pour que son centre soit situé dans un élément de volume déterminé  $d\omega_{12}$ , et pour que le point  $\Lambda_{12}$  soit situé dans un élément de surface déterminé  $d\lambda_{12}$ , d'une part, et la probabilité pour que son

centre soit situé à l'intérieur de  $V$ , son axe étant arbitrairement placé, d'autre part, sont dans le rapport

$$\frac{e^{2h\chi_{12}} \frac{d\omega_{12}}{4\pi} \frac{d\lambda_{12}}{V}}{V}.$$

La probabilité pour que l'atome spécialement considéré soit, d'une façon générale, lié à un autre pour former une molécule mixte, d'une part, et la probabilité pour qu'il soit libre, d'autre part, sont dans le rapport

$$\frac{n_1 \int \int e^{2h\chi_{12}} \frac{d\omega_{12}}{4\pi} \frac{d\lambda_{12}}{V}}{V}.$$

Si l'on pose, comme précédemment,

$$(220) \quad k_{12} = \int \int e^{2h\chi_{12}} \frac{d\omega_{12}}{4\pi} \frac{d\lambda_{12}}{V},$$

on obtient donc la proportion

$$\frac{n_1}{n_{12}} = \frac{V}{n_1 k_{12}},$$

et, par suite,

$$(221) \quad V n_{12} = k_{12} n_1 n_2.$$

### 68. — Dissociation d'une molécule en deux atomes non identiques.

Considérons d'abord le cas particulier où  $k_1$  et  $k_2$  sont assez petits respectivement en comparaison de  $k_{12}$  et de  $\frac{V}{n_1}$ , pour qu'on puisse complètement négliger le nombre des paires d'atomes de première et de deuxième espèce. Le gaz est alors constitué par trois sortes de molécules seulement : des atomes libres de première espèce, des atomes libres de seconde espèce, et des molécules mixtes.

Nous rendrons le cas encore plus spécial, en supposant qu'aucun des deux gaz simples n'est en excès, c'est-à-dire que le nombre des atomes libres de première espèce est exactement égal à celui des atomes libres de deuxième espèce. Nous aurons alors

$$a_1 = a_2 = a,$$

et, par suite,

$$n_1 = n_2 = a - n_{12}.$$

Désignons encore le quotient

$$q = \frac{\alpha - n_{12}}{\alpha}$$

sous le nom de *degré de dissociation*; il résulte alors de l'équation (221)

$$ak_{12}q^2 = V(1 - q).$$

D'ailleurs, on a, d'après l'équation (195),

$$p = \frac{\text{MRT}\alpha}{V}(1 + q),$$

d'où l'on tire

$$q^2 = \frac{\text{MRT}}{k_{12}p}(1 - q^2).$$

Supposons encore  $\chi_{12}$  constant, nous aurons

$$\frac{1}{m_1 + m_2} \chi_{12} = \Delta_{12},$$

pour la chaleur de dissociation de l'unité de masse primitivement constituée par de pures molécules mixtes. D'ailleurs, on a

$$k_{12} = e^{\frac{(\mu_1 + \mu_2)\Delta_{12}}{\text{RT}}} \int \frac{\lambda_{12} d\omega_{12}}{4\pi}.$$

$\mu_1$  est le poids atomique d'un gaz constitué par des atomes libres de première espèce, calculé pour  $\text{H} = 1$ ,  $\text{H}^2 = 2$ .  $\mu_2$  a une signification analogue pour le deuxième gaz. La grandeur

$$\Pi = (\mu_1 + \mu_2) \Delta_{12},$$

située en exposant, représente, mesurée en unités mécaniques, la chaleur de dissociation d'une molécule de la substance non dissociée, au sens chimique ou macroscopique du mot *molécule*, la masse de cette molécule (c'est-à-dire le poids moléculaire chimique) étant  $\mu_1 + \mu_2$ .

Posons

$$\frac{(\mu_1 + \mu_2) \Delta_{12}}{\text{R}} = \alpha,$$

$$x_{12} = \int \frac{\lambda_{12} d\omega_{12}}{4\pi}, \quad \gamma = \frac{x_{12}}{\text{MR}},$$

nous aurons

$$q = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{\gamma p}{\text{T}} e^{\frac{\alpha}{\text{T}}}}}.$$

$x_{1,2}$  désigne l'espace critique réduit d'un atome de première espèce relatif à son action sur un atome de seconde espèce.  $\frac{x_{12}}{m_1}$  serait la somme de tous les espaces critiques réduits qui correspondent à tous les atomes contenus dans l'unité de masse du gaz de première espèce.  $\frac{x_{12}}{M}$  serait, par contre, la somme de tous les espaces critiques qui correspondent à tous les atomes de ce gaz contenus dans une molécule au sens de la Chimie, c'est-à-dire dans la masse  $\frac{m_1}{M}$  du gaz de première espèce qui est équivalente chimiquement à l'unité de masse de la substance normale.

Si l'un des gaz se trouve en excès, la formule (221) devient

$$(221_a) \quad (a_1 - n_{12})(a_2 - n_{12}) = \frac{V}{k_{12}} n_{12},$$

$$(222) \quad n_{12} = \frac{a_1 + a_2}{2} + \frac{V}{2k_{12}} - \sqrt{\left(\frac{a_1 - a_2}{4}\right)^2 + (a_1 + a_2) \frac{V}{2k_{12}} + \frac{V^2}{4k_{12}^2}}.$$

Comme  $n_{1,2}$  ne doit être ni supérieur à  $a_1$ , ni supérieur à  $a_2$ , il faut prendre la racine avec le signe —. Si  $a_1$  était très grand, l'autre facteur  $a_2 - n_{1,2}$  du premier membre de l'équation (221<sub>a</sub>) serait très petit, c'est-à-dire  $n_{1,2}$  très voisin de  $a_2$ , ce qui du reste résulte également de (222), si l'on y regarde  $a_1$  comme grand comparé à  $a_2$ . Par suite, quand le nombre des atomes de première espèce va en croissant, des atomes de deuxième espèce de plus en plus nombreux se lient à eux, jusqu'à ce qu'enfin presque tous les atomes de deuxième espèce soient liés, ce qui est d'accord avec la loi d'action des masses de Guldberg-Waage.

### 69. — Dissociation du gaz iodhydrique.

Considérons maintenant l'autre cas particulier extrême du cas plus général traité dans le n° 67. Supposons qu'on ait encore

$$a_1 = a_2 = a,$$

mais que  $\frac{V}{a}$  soit très petit comparé à  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_{1,2}$ , de sorte que le nombre des atomes libres des deux espèces soit infiniment petit, comme c'est le cas, par exemple, dans la dissociation de HI en H<sup>2</sup> et I<sup>2</sup>. On obtient alors, en élevant l'équation (221) au carré,

$$V \cdot n_{1,2}^2 = k_{1,2}^2 n_1^2 n_2^2.$$



Substituons à  $n_1^2$  et  $n_2^2$  les valeurs que donnent les équations (217) et (218), nous obtiendrons

$$(223) \quad n_{12}^2 = \frac{4k_{12}^2}{k_1 k_2} n_{11} n_{22}.$$

Si l'on désigne encore le degré de dissociation par

$$q = \frac{\alpha - n_{12}}{\alpha},$$

on aura

$$n_{11} = n_{22} = \frac{\alpha q}{2}.$$

Par suite, on tire de l'équation (223), après avoir extrait la racine carrée

$$1 - q = \frac{k_{12}}{\sqrt{k_1 k_2}} q,$$

$$q = \frac{1}{1 + \frac{k_{12}}{\sqrt{k_1 k_2}}}.$$

Si l'on suppose encore les  $\chi$  constants dans l'espace critique réduit tout entier, et si l'on désigne respectivement par  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  et  $\chi_{12}$  les espaces critiques réduits relatifs à l'action de deux atomes de première espèce l'un sur l'autre, à l'action de deux atomes de seconde espèce l'un sur l'autre, enfin à l'action d'un atome de première espèce sur un de deuxième, on aura, d'après les équations (216), (219) et (220) :

$$\frac{k_{12}}{\sqrt{k_1 k_2}} = \frac{\chi_{12}}{\sqrt{\chi_1 \chi_2}} e^{\mu(2\chi_{12} - \chi_1 - \chi_2)} = \frac{\chi_{12}}{\sqrt{\chi_1 \chi_2}} e^{\frac{2\chi_{12} - \chi_1 - \chi_2}{2MRT}}.$$

Quand deux molécules HI se forment à l'aide d'une molécule I<sup>2</sup> et d'une molécule H<sup>2</sup>, la quantité de chaleur dégagée est

$$2\chi_{12} - \chi_1 - \chi_2.$$

Par suite,

$$\Delta = \frac{1}{2(m_1 + m_2)} (2\chi_{12} - \chi_1 - \chi_2)$$

est la quantité de chaleur dégagée par la formation de l'unité de masse de HI à partir de l'iode ordinaire à l'état de vapeur et de l'hydrogène gazeux. On a donc

$$\frac{k_{12}}{\sqrt{k_1 k_2}} = \frac{\chi_{12}}{\sqrt{\chi_1 \chi_2}} e^{\frac{(\mu_1 + \mu_2)\Delta}{RT}}.$$

$\Pi = 2(\mu_1 + \mu_2)\Delta$  désigne encore naturellement la chaleur de formation de deux molécules HI au sens chimique du mot à partir d'une molécule de vapeur d'iode ordinaire et d'une molécule d'hydrogène gazeux ordinaire.

A des températures très élevées,  $q$  s'approche de la limite

$$\frac{1}{1 + \frac{x_{12}}{\sqrt{x_1 x_2}}}$$

D'après les recherches de G. Lemoine (1), qui ne sont peut-être pas d'ailleurs tout à fait sûres à cause des faux équilibres chimiques, le calcul donne pour cette limite environ 0,75. L'espace critique réduit, pour l'action d'un atome d'iode sur un atome d'hydrogène, est donc environ  $\frac{1}{3}$  de la moyenne géométrique entre les espaces critiques réduits relatifs respectivement à l'action mutuelle de deux atomes d'iode et à l'action mutuelle de deux atomes d'hydrogène.

#### 70. — Dissociation de la vapeur d'eau.

Considérons encore brièvement un cas particulier, à savoir la dissociation de deux molécules de vapeur d'eau ( $2\text{H}^2\text{O}$ ) en deux molécules d'hydrogène ( $2\text{H}^2$ ) et une molécule d'oxygène ( $\text{O}^2$ ). A la rigueur, dans un volume  $V$ , à la température  $T$  et sous la pression  $p$ , on aura présentes toutes les espèces de molécules qu'il est possible de former par la combinaison d'atomes d'hydrogène et d'atomes d'oxygène.

Soient

$$n_{10}, \quad n_{01}, \quad n_{20}, \quad n_{02}, \quad n_{11} \quad \text{et} \quad n_{21}$$

les nombres des molécules respectivement représentées par les symboles

$$\text{H}, \quad \text{O}, \quad \text{H}^2, \quad \text{O}^2, \quad \text{HO} \quad \text{et} \quad \text{H}^2\text{O}.$$

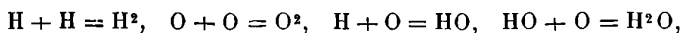
Nous désignerons par

$$x_{20}, \quad x_{02}, \quad x_{11}, \quad x_{21}$$

les espaces critiques réduits relatifs respectivement aux liaisons

(1) *Ann. de Ch. et de Ph.*, 5<sup>e</sup> sér., t. XII, 1877, p. 145. — Cf. aussi HAUTEFEUILLE, *C. R.*, t. LXIV, 1867, p. 608 et 704.

chimiques suivantes :



et par

$$\chi_{20}, \quad \chi_{02}, \quad \chi_{11}, \quad \chi_{21},$$

les quantités de chaleur, mesurées en unités mécaniques, qui sont mises en liberté par les liaisons correspondantes. Par suite

$$2\chi_{11} + 2\chi_{21} - 2\chi_{20} - \chi_{02}$$

sera la chaleur de formation de deux molécules de vapeur d'eau à partir de deux molécules d'hydrogène et d'une molécule d'oxygène. Chacun des  $\chi$  doit être constant dans l'espace critique qui lui correspond.

Considérons d'abord à part un atome H. Il contribuera à constituer une molécule de la forme HO, s'il se trouve dans l'espace réduit  $x_{11}$  de l'un des  $n_{01}$  atomes O. La probabilité pour que cet atome H soit libre, et la probabilité pour qu'il forme un groupe de la forme HO, sont donc dans le rapport

$$\frac{V}{x_{11} n_{01} e^{2h\chi_{11}}}.$$

Mais ce rapport est aussi égal à  $\frac{n_{10}}{n_{11}}$ . On a donc

$$n_{11} V = n_{01} n_{10} x_{11} e^{2h\chi_{11}}.$$

Comparons maintenant la probabilité pour que l'atome H spécialement considéré soit libre, et la probabilité pour qu'il forme, combiné avec un groupe HO déjà constitué, une molécule H<sup>2</sup>O. On aura de même

$$n_{21} V = n_{10} n_{11} x_{21} e^{2h\chi_{21}},$$

donc, on a

$$(224) \quad n_{21} V^2 = n_{10}^2 n_{01} x_{21} x_{11} e^{2h(\chi_{21} + \chi_{11})}.$$

D'autre part, la probabilité pour que l'atome H spécialement considéré soit libre et la probabilité pour qu'il soit combiné à l'un des atomes restants d'hydrogène pour former une molécule H<sup>2</sup> sont dans le rapport

$$\frac{V}{n_{10} x_{20} e^{2h\chi_{20}}}.$$

Mais ce rapport est aussi égal au rapport du nombre  $n_{10}$  des atomes H

restés libres, au nombre  $2n_{20}$  des atomes H liés à un autre atome H. On a donc

$$2n_{20}V = n_{10}^2 x_{20} e^{2h\chi_{20}},$$

et, de même,

$$2n_{02}V = n_{01}^2 x_{02} e^{2h\chi_{02}}.$$

De ces équations et de l'équation (224), on tire

$$(225) \quad n_{21}^2 = n_{20}^2 n_{02} \frac{8}{V} \frac{x_{21}^2 x_{11}^2}{x_{20}^2 x_{02}^2} e^{2h(2\chi_{21} + 2\chi_{11} - 2\chi_{20} - \chi_{02})}.$$

Supposons qu'il y ait primitivement  $\alpha$  molécules de vapeur d'eau. Il n'y en a plus maintenant que  $n_{21}$  qui ne soient pas dissociées : supposons que les  $\alpha - n_{21}$  autres qui sont dissociées le soient presque exclusivement en molécules de la forme  $H^2$  et  $O^2$ . Le quotient

$$q = \frac{\alpha - n_{21}}{\alpha}$$

sera encore appelé le *degré de dissociation*.

Puisque les  $\alpha - n_{21}$  molécules de vapeur d'eau dissociées ont fourni  $\alpha - n_{21}$  molécules d'hydrogène et  $\frac{1}{2}(\alpha - n_{21})$  molécules d'oxygène, on a

$$n_{20} = \alpha q, \quad n_{02} = \frac{1}{2} \alpha q, \quad n_{21} = \alpha(1 - q):$$

$2\chi_{21} + 2\chi_{11} - 2\chi_{20} - \chi_{02}$  est la quantité de chaleur qui sera mise en liberté quand deux molécules  $H^2O$  seront formées aux dépens de deux molécules  $H^2$  et d'une molécule  $O^2$ . Si l'on désigne donc par  $\Delta$  la quantité de chaleur qui se dégage quand l'unité de masse d'eau se forme à partir du gaz tonnant ordinaire, on a

$$\Delta = \frac{2\chi_{21} + 2\chi_{11} - 2\chi_{20} - \chi_{02}}{2(2m_1 + m_2)}.$$

Si l'on pose encore

$$(226) \quad \frac{2(2\mu_1 + \mu_2)\Delta}{R} = \alpha, \quad \frac{8x_{21}^2 x_{11}^2}{2(2m_1 + m_2)x_{20}^2 x_{02}^2} = \gamma,$$

on aura

$$(227) \quad (1 - q)^2 = q^3 \frac{\gamma}{\nu} e^{\frac{\alpha}{T}}.$$

D'ailleurs on a, d'après la formule (195),

$$(228) \quad p = (n_{20} + n_{02} + n_{21}) \frac{MRT}{V} = \left(1 + \frac{q}{2}\right) \frac{RT}{\nu(2\mu_1 + \mu_2)}.$$

Si l'on élimine  $q$ , on obtient la relation entre  $p$ ,  $v$  et  $T$ . Si, au contraire, on élimine  $v$ , on obtient l'équation suivante, qui relie le degré de dissociation à la pression et à la température :

$$(1 - q)^2 \left(1 + \frac{q}{2}\right) \frac{RT}{(2\mu_1 + \mu_2)p} = q^3 \gamma e^{\frac{\alpha}{T}}.$$

La relation entre  $q$ ,  $p$  et  $v$  s'obtiendrait en éliminant  $T$  entre les équations (227) et (228).

Pour tenir compte de la divalence de l'atome d'oxygène, on pourrait admettre qu'il y a, sur la surface de cet atome, deux domaines sensibles de constitution identique. L'espace critique relatif à la formation de HO, à partir de H et O, serait alors exactement deux fois plus grand que celui qui est relatif à la formation de H<sup>2</sup>O à partir de HO et H. Mais alors les domaines sensibles ne se trouveraient pas exactement opposés, ou bien devraient être mobiles sur la surface des atomes pour que la double liaison de deux atomes d'oxygène soit possible. On obtiendrait aussi un phénomène semblable, au moins en partie, à la divalence, en admettant que le domaine critique d'un atome d'oxygène n'est pas entièrement recouvert par un atome libre d'oxygène ou d'hydrogène lié chimiquement au premier, de sorte qu'il resterait encore de la place pour la liaison chimique avec un second atome.

Je suis bien loin de penser que nous ayons dès maintenant beaucoup de chances de rendre plus précises les opinions relatives à ce sujet; cependant, en appliquant aussi à cette théorie les paroles d'un grand observateur, j'exprimerai, si l'on veut bien me le permettre, l'espoir que ces représentations mécaniques générales contribuent plutôt à faire avancer la connaissance générale des faits de la Chimie qu'à en enrayer les progrès.

## 71. — Théorie générale de la dissociation.

Nous allons encore ajouter quelques remarques sur le cas le plus général de la dissociation. Soient des atomes donnés en nombre quelconque et appartenant à un nombre arbitraire d'espèces différentes. Nous désignerons symboliquement par  $(a_1, b_1, c_1, \dots)$  une molécule contenant  $a_1$  atomes de première espèce,  $b_1$  atomes de deuxième espèce,  $c_1$  atomes de troisième espèce, etc.

Supposons qu'on puisse transformer l'ensemble de :

$C_1$  molécules de la forme  $(a_1 b_1 c_1 \dots)$ ,

$C_2$  molécules  $(a_2 b_2 c_2 \dots)$ ,

$C_3$  molécules  $(a_3 b_3 c_3 \dots)$ , etc.

en un ensemble composé de :

$\Gamma_1$  molécules de la forme  $(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1 \dots)$ ,

$\Gamma_2$  molécules  $(\alpha_2 \beta_2 \gamma_2 \dots)$ ,

$\Gamma_3$  molécules  $(\alpha_3 \beta_3 \gamma_3 \dots)$ , etc.

Comme ces deux ensembles doivent contenir les mêmes atomes, on a les équations

$$(229) \quad \begin{cases} C_1 a_1 + C_2 a_2 + \dots = \Gamma_1 \alpha_1 + \Gamma_2 \alpha_2 + \dots, \\ C_1 b_1 + C_2 b_2 + \dots = \Gamma_1 \beta_1 + \Gamma_2 \beta_2 + \dots \end{cases}$$

Admettons à présent que le gaz renferme toutes les combinaisons possibles de nos atomes, pourvu qu'il soit en quantité suffisante, et désignons par :

$n_{100\dots}$  le nombre des atomes libres de première espèce,

$n_{200\dots}$  celui des paires d'atomes de première espèce, etc. ;

et de même par :

$n_{010\dots}$  le nombre des atomes libres de seconde espèce,

$n_{020\dots}$  celui des paires d'atomes de seconde espèce, etc. ;

et par :

$n_{110}$  le nombre des molécules composées d'un atome de première espèce et d'un atome de seconde espèce, etc.

Nous laissons de côté, pour simplifier, les isoméries.

Une paire d'atomes de première espèce ne peut se former que si le centre d'un atome de première espèce est situé dans l'espace critique réduit d'un autre atome de première espèce. Si donc  $x_{200\dots}$  désigne cet espace critique réduit, et  $\chi_{200\dots}$  la chaleur de formation d'une paire d'atomes de première espèce, regardée comme constante à l'intérieur de cet espace, il résulte des principes de notre théorie que l'on a

$$\frac{n_{100\dots}}{2 n_{200\dots}} = \frac{V}{n_{100\dots} x_{200\dots} e^{2\mu\chi_{200\dots}}}.$$

De même, on a

$$\frac{n_{100\dots}}{3 n_{300\dots}} = \frac{V}{n_{200\dots} x_{300\dots} e^{2h\chi_{300\dots}}},$$

où  $\chi_{300\dots}$  désigne la chaleur de formation d'une molécule composée de trois atomes de première espèce, à partir d'un atome libre de première espèce et d'une paire d'atomes de première espèce;  $\kappa_{300\dots}$  désigne l'espace critique réduit, situé au voisinage de la paire d'atomes dont dispose l'atome libre en vue de cette liaison. Des deux proportions écrites, résulte

$$n_{300\dots} = n_{100\dots}^3 V^{-2} \kappa'_{300\dots} e^{2h\psi_{300\dots}},$$

en désignant par  $\kappa'_{300\dots}$  le produit des espaces critiques réduits  $\kappa_{200\dots}$  et  $\kappa_{300\dots}$  divisé par  $3!$ , et par  $\psi_{300\dots}$  (égal à la somme de  $\chi_{100\dots}$  et de  $\chi_{200\dots}$ ) la chaleur de formation d'une molécule triatomique à partir des trois atomes libres de première espèce. En continuant de la même façon, on trouve facilement

$$n_{\alpha,00\dots} = n_{100\dots}^{\alpha} V^{1-\alpha} \kappa'_{\alpha,00\dots} e^{2h\psi_{\alpha,00\dots}},$$

en désignant par  $\kappa'_{\alpha,00\dots}$  le produit de tous les espaces critiques réduits divisé par  $\alpha!$ , et par  $\psi_{\alpha,00\dots}$  la chaleur de combinaison de  $\alpha$ , atomes identiques de première espèce les uns avec les autres.

Chaque molécule ainsi constituée doit avoir à nouveau un certain espace critique réduit  $\kappa_{\alpha,10\dots}$  relatif à l'annexion d'un atome de deuxième espèce. On désignera par  $\psi_{\alpha,10\dots}$  la chaleur de formation, à partir de ses atomes, d'une molécule contenant  $\alpha$ , atomes de première espèce et un atome de deuxième espèce. On a alors

$$\frac{n_{010\dots}}{n_{\alpha,10\dots}} = \frac{V}{n_{\alpha,00\dots} \kappa_{\alpha,10\dots} e^{2h(\psi_{\alpha,10\dots} - \psi_{\alpha,00\dots})}}.$$

Si l'on annexe à la molécule précédente encore un, puis deux, puis trois, etc. atomes de deuxième espèce, puis des atomes de troisième espèce, etc., on aura finalement

$$n_{a_1 b_1 c_1 \dots} = n_{100\dots}^{a_1} n_{010\dots}^{b_1} n_{001\dots}^{c_1} \dots V^{1-a_1-b_1-c_1-\dots} \kappa'_{a_1 b_1 c_1 \dots} e^{2h\psi_{a_1 b_1 c_1 \dots}},$$

en désignant par  $\psi_{a_1 b_1 c_1 \dots}$  la chaleur de formation de la molécule ( $a_1 b_1 c_1 \dots$ ) à partir de ses atomes et par  $\kappa'_{a_1 b_1 c_1 \dots}$  le produit de tous les espaces critiques réduits dont il a été question jusqu'ici, divisé par  $a_1! b_1! c_1! \dots$ .

On obtient naturellement des expressions tout à fait analogues pour  $n_{a_2 b_2 c_2 \dots}$ ,  $n_{a_3 b_3 c_3 \dots}$ ,  $n_{\alpha_1 \beta_1 \gamma_1 \dots}$ , etc. On peut facilement, eu égard aux équations (229), éliminer les  $n$  qui ont comme indices un 1 et,

pour le reste, de simples zéros. On obtient ainsi

$$(230) \quad n_{a_1 b_1 c_1 \dots}^{C_1} n_{a_2 b_2 c_2 \dots}^{C_2} \dots = n_{\alpha_1 \beta_1 \gamma_1 \dots}^{\Gamma_1} n_{\alpha_2 \beta_2 \gamma_2 \dots}^{\Gamma_2} \dots \\ \times V^{\Sigma C - \Sigma \Gamma} x e^{2h(C_1 \psi_{a_1 b_1 c_1 \dots} + C_2 \psi_{a_2 b_2 c_2 \dots} + \dots - \Gamma_1 \psi_{\alpha_1 \beta_1 \gamma_1 \dots} - \Gamma_2 \psi_{\alpha_2 \beta_2 \gamma_2 \dots} - \dots)}$$

en posant

$$x = \frac{x_{a_1 b_1 c_1 \dots}^{C_1} x_{a_2 b_2 c_2 \dots}^{C_2} \dots}{x_{\alpha_1 \beta_1 \gamma_1 \dots}^{\Gamma_1} x_{\alpha_2 \beta_2 \gamma_2 \dots}^{\Gamma_2} \dots}$$

Dans ce quotient que l'on désigne par  $x$ , le numérateur a pour facteurs tous les espaces critiques réduits des combinaisons  $(a_1 b_1 \dots)$ ,  $(a_2 b_2 \dots)$ , chacun avec le  $C$  correspondant comme exposant et toutes les factorielles

$$(\alpha_1!) \Gamma_1 (\beta_1!) \Gamma_1 \dots (\alpha_2!) \Gamma_2 \dots;$$

le dénominateur a pour facteurs tous les espaces critiques réduits des combinaisons  $(\alpha_1 \beta_1 \dots)$ ,  $(\alpha_2 \beta_2 \dots)$  élevés aux puissances  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ , ... et toutes les factorielles

$$(\alpha_1!)^{C_1} (b_1!)^{C_1} \dots (\alpha_2!)^{C_2} \dots$$

$$\Gamma_1 \psi_{\alpha_1 \beta_1 \dots} + \Gamma_2 \psi_{\alpha_2 \beta_2 \dots} + \dots - C_1 \psi_{a_1 b_1 \dots} - C_2 \psi_{a_2 b_2 \dots} - \dots$$

est la chaleur de transformation mise en liberté quand  $C_1$  molécules  $(a_1 b_1 c_1 \dots)$ ,  $C_2$  molécules  $(a_2 b_2 c_2 \dots)$ , etc. donnent naissance à  $\Gamma_1$  molécules  $(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1 \dots)$ ,  $\Gamma_2$  molécules  $(\alpha_2 \beta_2 \gamma_2 \dots)$ , etc. Enfin, on a posé

$$\Sigma C = C_1 + C_2 + \dots, \quad \Sigma \Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \dots$$

Désignons maintenant par  $m_{a_1 b_1 c_1 \dots}$  la masse d'une molécule  $(a_1 b_1 c_1 \dots)$  au sens de la théorie des gaz, et par  $\mu_{a_1 b_1 c_1 \dots}$  la masse d'une molécule de cette substance au sens macroscopique, c'est-à-dire du quotient  $\frac{m_{a_1 b_1 \dots}}{M}$ .

Une molécule  $(a_1 b_1 \dots)$  au sens macroscopique contient alors  $\frac{1}{M}$  molécules de la théorie des gaz. De même l'ensemble de  $C_1$  molécules macroscopiques  $(a_1 b_1 \dots)$ ,  $C_2$  molécules macroscopiques  $(a_2 b_2 \dots)$ , etc. contiennent en tout  $\frac{C_1}{M}$  molécules  $(a_1 b_1 \dots)$  de la théorie des gaz,  $\frac{C_2}{M}$  molécules  $(a_2 b_2 \dots)$  de la théorie des gaz, etc. On a donc

$$\Pi = \frac{1}{M} [C_1 \psi_{a_1 b_1 \dots} + C_2 \psi_{a_2 b_2 \dots} + \dots - \Gamma_1 \psi_{\alpha_1 \beta_1 \dots} - \Gamma_2 \psi_{\alpha_2 \beta_2 \dots} - \dots]$$

pour la chaleur mise en liberté quand l'ensemble de  $C_1$  molé-



cules macroscopiques  $(a_1 b_1 \dots)$ ,  $C_2$  molécules macroscopiques  $(a_2 b_2 \dots)$ , etc. se transforment en un ensemble de  $\Gamma_1$  molécules macroscopiques  $(\alpha_1 \beta_1 \dots)$ ,  $\Gamma_2$  molécules macroscopiques  $(\alpha_2 \beta_2 \dots)$ , etc. On peut donc également écrire l'équation (230) comme il suit :

$$(231) \quad n_{a_1 b_1 \dots}^{C_1} n_{a_2 b_2 \dots}^{C_2} \dots = n_{\alpha_1 \beta_1 \dots}^{\Gamma_1} n_{\alpha_2 \beta_2 \dots}^{\Gamma_2} \dots \cdot V^{\Sigma C - \Sigma \Gamma} \cdot x e^{\frac{\Pi}{RT}}$$

Cette équation est valable pour une transformation quelconque. Nous étudierons maintenant le cas tout à fait particulier où le gaz ne peut subir qu'une seule transformation de ce genre.

Supposons qu'il y ait en présence, au début,  $a \times C_1$  molécules  $(a_1 b_1 \dots)$  (de la théorie des gaz), de même  $a \times C_2$  molécules  $(a_2 b_2 \dots)$ , etc., mais aucune molécule  $(\alpha_1 \beta_1 \dots)$ , ni aucune molécule  $(\alpha_2 \beta_2 \dots)$ , etc. Dans l'état final, à la température considérée  $T$  et sous la pression considérée  $p$ , supposons qu'il n'y ait plus que  $(a - b) \times C_1$  molécules  $(a_1 b_1 \dots)$ ,  $(a - b) \times C_2$  molécules  $(a_2 b_2 \dots)$ , etc., mais, par contre, qu'il y ait  $b \times \Gamma_1$  molécules  $(\alpha_1 \beta_1 \dots)$ ,  $b \times \Gamma_2$  molécules  $(\alpha_2 \beta_2 \dots)$ , etc. Le degré de dissociation est alors

$$q = \frac{b}{a}.$$

On a d'ailleurs

$$\begin{aligned} n_{a_1 b_1 \dots} &= a(1 - q) C_1, & n_{a_2 b_2 \dots} &= a(1 - q) C_2, & \dots \\ n_{\alpha_1 \beta_1 \dots} &= aq \Gamma_1, & n_{\alpha_2 \beta_2 \dots} &= aq \Gamma_2, & \dots \end{aligned}$$

Par suite, l'équation (231) prend la forme

$$C_1^{C_1} C_2^{C_2} \dots (1 - q)^{\Sigma C} = \left( \frac{a}{V} \right)^{\Sigma \Gamma - \Sigma C} q^{\Sigma \Gamma} \Gamma_1^{\Gamma_1} \Gamma_2^{\Gamma_2} \dots \cdot x e^{\frac{\Pi}{RT}}.$$

La masse du gaz considérée est

$$a [C_1 m_{a_1 b_1 \dots} + C_2 m_{a_2 b_2 \dots} + \dots].$$

Si donc nous désignons encore par  $v$  le volume de l'unité de masse, nous aurons

$$v = \frac{V}{a [C_1 m_{a_1 b_1 \dots} + C_2 m_{a_2 b_2 \dots} + \dots]},$$

et nous poserons

$$\gamma = \frac{x \Gamma_1^{\Gamma_1} \Gamma_2^{\Gamma_2} \dots}{C_1^{C_1} C_2^{C_2} \dots [C_1 m_{a_1 b_1 \dots} + C_2 m_{a_2 b_2 \dots} + \dots]^{\Sigma \Gamma - \Sigma C}}.$$

Alors l'équation ci-dessus devient

$$(232) \quad (1 - q)^{\Sigma C} = \gamma v^{\Sigma C - \Sigma \Gamma} q^{\Sigma \Gamma} e^{\frac{\Pi}{RT}}.$$

Cette équation indique l'influence de la température et du volume spécifique sur le degré de dissociation;  $\gamma$  et aussi  $\frac{\Pi}{R}$ , quand la chaleur de transformation ne peut pas être connue autrement, sont des constantes à déterminer par l'expérience.

Si, au lieu de  $v$ , on introduit la pression totale  $p$ , on obtient, d'après l'équation (195),

$$\begin{aligned} p &= (n_{\alpha_1 b_1 \dots} + n_{\alpha_2 b_2 \dots} + n_{\alpha_3 b_3 \dots} + n_{\alpha_4 b_4 \dots} + \dots) \frac{MRT}{V} \\ &= [(1-q) \Sigma C + q \Sigma \Gamma] \frac{aM}{V} RT \\ &= [(1-q) \Sigma C + q \Sigma \Gamma] \frac{RT}{v(C_1 \mu_{\alpha_1 b_1 \dots} + C_2 \mu_{\alpha_2 b_2 \dots} + \dots)}. \end{aligned}$$

Comme  $C_1 \mu_{\alpha_1 b_1 \dots} + C_2 \mu_{\alpha_2 b_2 \dots} + \dots$  est le poids moléculaire de la substance non dissociée, ceci est d'accord pour  $q = 0$  avec la loi de Boyle-Charles-Avogadro et donne, quand  $q$  est différent de zéro, les écarts de la loi de compressibilité qui sont dus à la dissociation.

Si l'on élimine la grandeur  $q$  entre cette équation et (232), on obtient encore la relation entre  $p$ ,  $v$  et  $T$ ; si l'on élimine  $v$  entre les mêmes équations, on obtient le degré de dissociation  $q$  en fonction de  $p$  et de  $T$ .

On obtiendrait des formules plus générales en supposant que quelques atomes de première espèce se lient d'abord à quelques atomes de deuxième espèce, puis que cet ensemble complexe soit ensuite lié de nouveau à des atomes de première espèce, mais indépendants des atomes de première espèce déjà mentionnés, etc. (isomérisation).

Toutes ces formules sont d'accord avec l'expérience autant que les observations ont pu être effectuées jusqu'à présent.

## 72. — Rapport de cette théorie avec la théorie de Gibbs.

Des principes généraux de la théorie de la chaleur, Gibbs (1) a déduit des formules identiques en substance aux nôtres sans faire appel à la dynamique moléculaire. Mais il ne faut pas oublier ce-

(1) *Connect. Acad. Trans.*, t. III, 1875, p. 108. — *Sill. Journ.*, t. XVIII, 1879, p. 277; en allemand, sous le titre *Thermodynamik*, par OSTWALD, Leipzig, 1892, Engelmann; cf. aussi VAN DER WAALS, *Verslagen d. K. Akad. v. Wetensch.*, t. XV, 1880, p. 19. — PLANCK, *Wied. Ann.*, t. XXX, 1887, p. 562; t. XXXI, 1887, p. 189; t. XXXII, 1887, p. 462.

pendant que les déductions de Gibbs reposent sur l'hypothèse suivante : à savoir que, dans un gaz dissocié, toutes les parties constituantes se comportent d'une façon indépendante comme des gaz isolés et que leurs énergies, leurs entropies, leurs pressions, etc. s'ajoutent. Cette hypothèse est très claire au point de vue de la théorie moléculaire, puisque les différentes molécules, situées au voisinage les unes des autres, y sont réellement séparées; de plus, il résulte nettement de plusieurs passages que Gibbs avait continuellement présente à l'esprit cette idée de la théorie moléculaire, même quand il ne se servait pas des équations de la mécanique moléculaire.

Si l'on se place, au contraire, au point de vue moderne que Mach <sup>(1)</sup> et Ostwald <sup>(2)</sup> ont développé avec beaucoup de sagacité, on estime que, dans la combinaison chimique, quelque chose de complètement nouveau est simplement venu se substituer aux particules constituantes; cela n'a pas de sens, alors, de supposer par exemple que, pendant la dissociation de la vapeur d'eau, la vapeur d'eau, l'hydrogène et l'oxygène restent en présence dans l'espace les uns à côté des autres; au contraire, on doit logiquement envisager les faits comme il suit : aux basses températures il n'y a que de la vapeur d'eau; puis, aux températures intermédiaires, on a affaire à quelque chose de tout à fait nouveau, qui, aux températures très élevées, enfin, se transforme en gaz tonnant.

L'hypothèse d'après laquelle les énergies et les entropies respectives de la vapeur d'eau et du gaz tonnant s'ajouteraient, pour ces températures intermédiaires, perd alors toute signification; mais, sans cette hypothèse, les équations fondamentales de la dissociation ne peuvent être déduites, ni des deux principes de la théorie mécanique de la chaleur, ni de n'importe quels autres principes énergétiques. Il ne reste donc plus qu'à considérer simplement ces équations comme données empiriquement.

Il n'est pas question de considérer comme suffisantes, dans le calcul des phénomènes naturels, les équations toutes seules sans leurs bases, non plus que de regarder des équations confirmées empiriquement comme présentant un degré de certitude plus élevé que les hypothèses sur lesquelles elles s'appuient. Mais, d'autre part, la

---

(1) *Populärwissenschaftliche Vorlesungen*, Barth, 1896. Leçon XI, *La nature économique de l'investigation en Physique*, p. 219.

(2) *Die Ueberwindung des wissenschaft. Materialismus*. (*Verh. d. Ges. d. Naturf.*, t. I, 1895, p. 5 et 6).

représentation mécanique me paraît nécessaire pour servir de base aux équations abstraites et les rendre intelligibles, absolument comme dans d'autres cas la construction géométrique des relations algébriques. De même que l'Algèbre pure ne rendra jamais celle-ci tout à fait inutile, de même, à mon avis, on ne se passera jamais complètement de l'aide que la dynamique des molécules apporte à la conception des lois applicables à l'action des masses macroscopiques, douterait-on de la perceptibilité des molécules, et même de leur existence. Cette représentation a certainement une importance scientifique aussi grande que la coordination des résultats expérimentaux par des lois et des formules.

Une chose encore à mentionner : nous avons seulement discuté ici les relations les plus simples donnant lieu aux prétendus équilibres théoriques de dissociation. Mais, en approfondissant davantage la mécanique moléculaire, on rend compte aussi des phénomènes désignés sous le nom de *faux équilibres chimiques* (<sup>1</sup>). Dans cette catégorie rentrent déjà les faits suivants : aux températures ordinaires, le gaz tonnant, aussi bien que la vapeur d'eau, peuvent subsister un temps arbitraire sans se transformer l'un dans l'autre. Toutes les molécules en question sont alors liées si solidement, qu'il ne peut y avoir, pendant une durée observable, aucune dissociation sensible, et, par suite, non plus, aucune transformation d'une quantité appréciable de molécules. Naturellement, au bout d'un temps infiniment long, au sens mathématique du mot, la transformation se produirait.

Les phénomènes de faux équilibres chimiques sont complètement analogues aux phénomènes de surfusion et de retard à l'ébullition que nous avons discutés en détail au n° 13 ; ils s'expliquent également tout à fait de la même façon que les retards à la liquéfaction et à l'ébullition.

**73. — Le domaine sensible est réparti uniformément autour de l'atome tout entier.**

Nous traiterons encore, à titre de comparaison, le cas le plus simple de dissociation que l'on puisse imaginer, en prenant comme

---

(<sup>1</sup>) PELABON, *Thèse de Doctorat* de l'Université de Bordeaux. Paris, Hermann; 1898.

base une autre représentation mécanique, qui peut, d'ailleurs, être regardée comme un cas particulier de la précédente. Supposons qu'il s'agisse encore d'atomes simples tous identiques, dont  $a$  désigne le nombre et  $\sigma$  le diamètre. Mais à présent, nous admettrons que ce que nous avons appelé le *domaine sensible* n'est pas simplement limité à une petite région de la surface de l'atome, mais est réparti également sur l'atome tout entier. Le domaine sensible aura donc la forme d'un feuillet sphérique concentrique à l'atome; le rayon intérieur du feuillet étant  $\frac{1}{2}\sigma$ , et le rayon extérieur  $\frac{1}{2}(\sigma + \delta)$ , l'épaisseur  $\delta$  du feuillet doit être petite comparée à  $\sigma$ . Toutes les fois que les domaines sensibles de deux atomes viennent en contact l'un avec l'autre ou bien se pénètrent, les atomes sont chimiquement liés. La chaleur de séparation mesurée en unités mécaniques doit, pour toutes ces positions, être constante et égale à  $\gamma$ .

La sphère de protection est alors une sphère concentrique à l'atome et de rayon  $\sigma$ ; l'espace critique, qui coïncide maintenant avec l'espace critique réduit, est un feuillet sphérique compris entre la surface de la sphère de protection et une sphère concentrique de rayon  $\sigma + \delta$ . Chaque fois que le centre d'un deuxième atome est situé à l'intérieur de cet espace critique, il est lié chimiquement avec le premier, et la chaleur de séparation doit être constante et égale à  $\gamma$ .

Supposons que l'on ait en présence  $n_1$  atomes simples et  $n_2$  paires d'atomes; on aura,  $V$  désignant le volume total du gaz,

$$\frac{n_1}{2n_2} = \frac{V}{4\pi n_1 \sigma^2 \delta e^{2h\gamma}},$$

d'où l'on tire

$$(233) \quad \frac{n_2}{n_1} = \frac{2\pi n_1 \sigma^2 \delta}{V} e^{2h\gamma}.$$

Les centres de deux atomes qui sont réunis pour former une paire d'atomes se trouvent à peu près à la distance  $\sigma$ . L'espace critique  $4\pi\sigma^2\delta$  de chacun des deux atomes comprend une partie  $3\pi\sigma^2\delta$  extérieure à la sphère de protection du deuxième atome, et une partie  $\pi\sigma^2\delta$  intérieure à la même sphère. Ce n'est que dans la première de ces deux parties que peut se trouver situé le centre d'un troisième atome, et pour cette raison nous la qualifierons de *libre*. L'*espace critique libre* total des deux atomes composant une paire d'atomes a donc le volume  $6\pi\sigma^2\delta$ . Mais il faut encore observer qu'il existe une petite zone où les espaces critiques des deux atomes pénètrent

l'un dans l'autre, de sorte que pour chaque paire d'atomes un espace tout à fait restreint, en forme d'anneau, ayant pour volume  $2\pi\sigma\delta^2$ , appartient simultanément aux deux espaces critiques; nous l'appellerons l'*anneau critique*. En calculant le volume de l'espace critique libre total, le volume de l'anneau critique qui a été compté deux fois devrait, en toute rigueur, être retranché du volume  $6\pi\sigma^2\delta$ , mais on peut se dispenser d'écrire ce terme soustractif; car le volume de l'anneau critique est négligeable en comparaison de l'espace critique libre. Donc, pour qu'un troisième atome se réunisse à un doublet déjà formé pour constituer un triplet d'atomes, c'est-à-dire se joigne aux deux premiers, en formant une molécule triatomique, le centre de ce troisième atome dispose, en premier lieu, de l'espace tout entier que nous avons appelé l'espace critique libre de la paire d'atomes, mais aussi, en second lieu, de l'anneau critique de cette paire d'atomes. Dans la première position relative, le travail de séparation du troisième atome et du doublet a pour valeur  $\chi$ ; dans la seconde, le même travail a pour valeur  $2\chi$ . Si nous désignons donc par  $n_3$  le nombre des triplets d'atomes, nous obtiendrons la proportion suivante, en appliquant les principes de notre théorie :

$$\frac{n_1}{3n_3} = \frac{V}{n_2(6\pi\sigma^2\delta e^{2h\chi} + 2\pi\sigma\delta^2 e^{4h\chi})},$$

d'où l'on tire

$$(234) \quad \frac{n_3}{n_2} = \frac{2\pi\sigma^2 n_1 \delta}{V} e^{2h\chi} + \frac{2\pi\sigma n_1 \delta^2}{3V} e^{4h\chi}.$$

La comparaison de cette formule et de la formule (233) montre immédiatement qu'on doit avoir, dans tous les cas,

$$\frac{n_3}{n_2} > \frac{n_2}{n_1}.$$

Un état de dissociation, où l'on aurait déjà en présence de très nombreuses paires d'atomes, mais encore extrêmement peu de triplets d'atomes, serait donc impossible dans le cas où l'espace critique serait réparti uniformément sur la sphère de protection tout entière.

Il y a encore plus. Nous pouvons écrire le second membre de l'équation (223) sous la forme

$$\frac{2\pi n_1 \sigma^3}{V} \frac{\delta}{a} e^{2h\chi}.$$

Maintenant  $\frac{4}{3} \pi n_1 \sigma^3$  est l'espace occupé par les sphères de protection des  $n_1$  atomes libres,  $V$  est le volume total du gaz.  $\frac{2\pi n_1 \sigma^3}{V}$  est, dans tous les cas, une quantité très petite. Si donc  $n_2$  n'est pas déjà très petit comparé à  $n_1$ , c'est-à-dire si le gaz n'est pas presque complètement dissocié,  $e^{2\lambda\chi} \frac{\delta}{\sigma}$  doit être très grand, et, par suite aussi, le second terme de l'équation (234) très grand en comparaison du premier; mais le premier est égal à  $\frac{n_2}{n_1}$ ; donc le rapport  $\frac{n_2}{n_1}$  doit être très grand, en comparaison de  $\frac{n_2}{n_1}$ .

Par suite, dès que, d'une façon générale, un nombre considérable d'atomes simples se seront réunis deux à deux, la plupart de ces paires d'atomes devront aussitôt se convertir en triplets. Le groupement de la plupart des atomes par paires, que nous trouvons réalisé dans les gaz les plus connus, n'est donc possible que si l'espace critique touche une portion relativement petite de la sphère de protection de chaque atome.

Dans le cas actuellement considéré, où l'espace critique est réparti uniformément sur la surface entière de la sphère de protection, aussitôt que les atomes, d'une façon générale, auraient commencé à se grouper, ce seraient des agrégats composés d'un plus grand nombre d'atomes qui se formeraient de préférence. On obtiendrait donc quelque chose d'analogue à ce qui se passe dans la liquéfaction d'un gaz. Malheureusement, on se heurte à des difficultés à peine surmontables quand on veut pousser plus loin le calcul, sauf dans le cas où  $n_2$  est petit comparé à  $n_1$ . Il reste donc impossible de se prononcer sur ce qui suit :

Obtiendrait-on dans cette hypothèse des lois de la liquéfaction analogues à celles qui résultent de la formule de Van der Waals? Nous avons déduit cette dernière formule d'une hypothèse qui, à un certain point de vue, est exactement le contraire de celle-ci, car nous étions alors partis de l'hypothèse que l'attraction directe de chaque molécule s'étend à des distances grandes en comparaison de la distance des centres de deux atomes voisins, tandis qu'actuellement nous avons admis que la sphère d'attraction d'un atome est encore petite même comparée à l'espace occupé par l'atome lui-même.

L'auteur de ce livre a cherché autrefois (1) à rendre compte à

---

(1) *Sitzungsber. d. Wien. Akad.*, t. LXXXIX, 2<sup>e</sup> Partie, 1884, p. 714.

l'aide de la représentation mécanique suivante, de la façon dont les molécules gazeuses se comportent. Ces dernières seront considérées comme des points matériels (atomes uniques) de masse  $m$ , ayant  $\overline{c^2}$  pour carré moyen de leur vitesse. A des distances supérieures ou égales à  $\sigma + \varepsilon$ , elles n'agissent pas l'une sur l'autre; de même, elles agissent peu à des distances inférieures ou égales à  $\sigma$ ; mais, aux distances intermédiaires, elles exercent l'une sur l'autre une attraction énorme, telle que leur force vive s'accroisse de  $\chi$  par le passage de la distance  $\sigma + \varepsilon$  à la distance  $\sigma$ ;  $\varepsilon$  doit encore être petit en comparaison de  $\sigma$ .

Soient

$\omega = \frac{4}{3} \pi \sigma^3$  une sphère de rayon  $\sigma$ ;

$n_1$  le nombre des atomes libres contenus dans le volume  $\nu$ ;

$n_2$  le nombre des paires d'atomes qui s'y trouvent, c'est-à-dire le nombre des couples dont la distance des centres est inférieure à  $\sigma$ .

Alors on trouve, comme plus haut,

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_1 \omega}{2 \nu} e^{2h\chi} = \frac{n_1 \omega}{2 \nu} e^{\frac{3\chi}{mc^2}}.$$

Si, par exemple, le quotient  $\frac{n_1 \omega}{\nu}$  était à peu près égal à  $\frac{1}{1000}$  comme pour l'air ordinaire,  $mc^2$  étant d'ailleurs égal à  $\chi$ ,  $n_2$  pourrait être assez petit comparé à  $n_1$ ; du reste deux atomes qui se rencontrent seraient toujours repoussés énergiquement, de sorte que, pour les ordres de grandeur et dans l'ensemble, le caractère d'un gaz serait encore conservé. Mais déjà à une température absolue dix fois plus grande, la rencontre de deux molécules les dévierait si peu de leurs chemins rectilignes que le système ne présenterait pour ainsi dire plus les propriétés d'un gaz. En revanche, à des températures absolues dix fois plus faibles,  $n_2$  serait déjà beaucoup plus grand que  $n_1$ , et il se produirait, comme dans le cas qui vient d'être traité, un rapprochement de groupes d'atomes plus nombreux dans leurs sphères d'attraction, c'est-à-dire une liquéfaction.

Par conséquent, bien que ce système mécanique puisse encore à peu près présenter le caractère d'un gaz pour quelques températures, il serait impropre à servir de représentation mécanique pour toutes les températures. Il en serait probablement de même d'un autre mode de représentation que l'auteur a proposé à l'endroit cité,



et qui est basé sur une force d'attraction inversement proportionnelle à la cinquième puissance de la distance. Si cette loi était valable jusqu'à la distance zéro, tous les atomes s'aggloméreraient en tas. Si l'action cessait à certaines petites distances, la déviation produite par les chocs serait encore très faible au delà d'une certaine limite de température. Une représentation mécanique simplement basée sur des forces d'attraction ne faisant pas intervenir les forces de percussion des chocs élastiques, et concordant de toutes pièces avec les faits pour les états d'agrégat fluide, gazeux ou liquide, n'est donc pas encore trouvée.



---

## CHAPITRE VII.

### COMPLÉMENTS AUX THÉORÈMES RELATIFS A L'ÉQUILIBRE THERMIQUE DANS DES GAZ A MOLECULES COMPLEXES.

---

#### 74. — Définition de la grandeur $H$ , qui mesure la probabilité des états.

Nous avons montré dans la première Partie (n° 3) que la loi de répartition des vitesses de Maxwell, pour les gaz à molécules monoatomiques, satisfait aux conditions que doit remplir l'état stationnaire. Puis, en admettant que les molécules se déplacent assez irrégulièrement les unes parmi les autres pour qu'on puisse appliquer les lois des probabilités, nous avons démontré au n° 5 de la première Partie que cette distribution est la seule qui puisse rester stationnaire dans le gaz, quand l'hypothèse énoncée est vérifiée.

A présent, dans cette seconde Partie, nous avons montré que la répartition générale des états représentée par la formule (118), p. 105, remplit les conditions que l'on trouve nécessaires pour une répartition stationnaire d'états dans un gaz à molécules complexes. Toutefois, nous n'avons pas encore jusqu'à présent démontré complètement, d'une façon tout à fait générale, que ce soit la seule qui satisfasse à ces conditions. Cependant il est possible de le démontrer avec autant de généralité que pour les gaz à molécules monoatomiques, dans les cas les plus simples qui sont aussi les plus importants pour la pratique. Nous allons donc, dans ce qui suit, indiquer la marche générale de cette démonstration quand cela sera possible, et compléter les raisonnements, au moins dans quelques cas particuliers.

Supposons donc qu'un vase renferme un gaz formé de molécules complexes qui aient toutes la même constitution, ou bien un mélange de plusieurs gaz d'espèces différentes, chacun d'eux formé de molécules identiques. Ces gaz doivent avoir la propriété des gaz parfaits, c'est-à-dire que la sphère d'action des molécules doit être infiniment

petite comparée à la distance moyenne qui sépare deux molécules voisines. Soient

$$x, y, z$$

les trois coordonnées rectangulaires, et

$$(235) \quad u, v, w$$

les trois composantes de vitesse du centre de gravité d'une molécule de première espèce : soient

$$p_1, \dots, p_v$$

les coordonnées généralisées qui déterminent les positions relatives des particules constituantes d'une telle molécule, par rapport à trois axes de coordonnées passant par son centre de gravité et dont les directions dans l'espace sont invariables; et soient

$$q_1, \dots, q_v$$

les quantités de mouvement qui leur correspondent.

Les difficultés ne seraient pas accrues qualitativement si l'on faisait intervenir les forces extérieures, mais les formules seraient encore plus compliquées. Nous excluons donc de telles forces et nous admettrons que le mélange est homogène et que la répartition des états entre les molécules est la même dans tous les éléments de volume du vase assez grands pour renfermer un très grand nombre de molécules.

Soit

$$(236) \quad f_1(u, v, w, p_1 \dots q_v, t) du \dots dq_v$$

le nombre des molécules de première espèce contenues dans l'élément de volume, pour lesquelles, à l'époque  $t$ , les variables (235) et aussi les variables

$$(237) \quad p_1 \dots p_v, \quad q_1 \dots q_v$$

sont comprises entre les limites respectives

$$(238) \quad u \text{ et } u + du, \quad v \text{ et } v + dv, \quad w \text{ et } w + dw,$$

$$(239) \quad p_1 \text{ et } p_1 + dp_1, \quad \dots, \quad q_v \text{ et } q_v + dq_v.$$

Pour abrégér l'écriture, nous laisserons de côté les variables sous le signe fonctionnel, et nous poserons

$$(240) \quad H_1 = \iint \dots \iint f_1 |f_1| du dv dw dp_1 \dots dq_v,$$

où  $l$  est encore pris pour symbole des logarithmes naturels et où l'intégration doit être étendue à toutes les valeurs possibles des variables.

$f_1 du dv dw dp_1 \dots dq_v$  désigne le nombre des molécules pour lesquelles les variables (235) et (237) sont comprises, à l'époque  $t$ , entre les limites (238) et (239); on obtient donc comme il suit la valeur de la grandeur  $H_1$  pour une époque quelconque : on substitue dans la fonction  $lf_1$  les valeurs que les variables (235) et (237) possèdent à cette époque pour chaque molécule de première espèce située dans le gaz, et l'on additionne toutes les valeurs ainsi obtenues pour la fonction  $lf_1$ . Nous poserons donc

$$(241) \quad H_1 = \Sigma lf_1,$$

en ajoutant que la sommation doit s'étendre à toutes les molécules de première espèce situées dans le gaz à l'époque  $t$ .

Nous définirons, d'une façon analogue, la grandeur  $H_2$  pour la deuxième espèce de gaz, la grandeur  $H_3$  pour la troisième, etc. et nous poserons

$$(242) \quad H_1 + H_2 + H_3 + \dots = H.$$

Entre la grandeur  $H$  et la probabilité de l'état en question du gaz, il existe une relation tout à fait analogue à celle que nous avons démontrée au n° 6 de la première Partie, entre la grandeur alors désignée par  $H$  et la probabilité de l'état considéré. Mais nous n'insisterons pas davantage sur ce point, car nous laissons à dessein de côté tout ce qui n'est pas d'un intérêt immédiat pour atteindre le but que nous nous sommes proposé.

### 75. — Variations de la grandeur $H$ produites par les mouvements intramoléculaires.

Cherchons tout d'abord quelles modifications les mouvements intérieurs de la molécule font subir à la grandeur  $H$ , et faisons complètement abstraction des chocs. Chaque espèce de molécules est alors tout à fait indépendante des autres espèces; il suffit donc de considérer exclusivement la première espèce. On pourra toujours, dans ce qui suit, faire abstraction de l'influence des parois. On y est autorisé quand le vase est assez grand pour que l'équilibre thermique à son intérieur soit complètement indépendant des modifications spé-

cialement dues aux parois; il en est de même quand la réflexion d'une molécule sur la paroi lui conserve son état de mouvement complètement inaltéré, à part le changement de direction de la vitesse du centre de gravité : c'est donc le cas si l'on se représente, pour simplifier, la paroi comme exerçant une force répulsive absolument identique sur toutes les particules constituantes de chaque molécule isolée, comme le poids d'un corps sur toutes ses parties.

Les mêmes molécules exactement pour lesquelles les variables (237) ont des valeurs comprises à l'époque  $t$  entre les limites (239), ont les valeurs de leurs variables comprises, à n'importe quelle époque antérieure, au temps zéro, par exemple, entre les limites

$$(243) \quad P_1 \text{ et } P_1 + dP_1, \dots, Q_v \text{ et } Q_v + dQ_v.$$

Ce sera toujours maintenant cette expression abrégée que nous emploierons au lieu de parler, comme au n° 28, du champ à l'intérieur duquel les valeurs des variables sont contenues. D'ailleurs, les valeurs de  $u$ ,  $v$ ,  $w$  ne subissent aucun changement avec le temps.

Désignons par  $F_1$  l'expression obtenue en substituant dans la fonction  $f_1$ , à  $t$  la valeur zéro, et à  $p_1 \dots q_v$  respectivement les valeurs

$$(244) \quad P_1, \dots, Q_v.$$

Alors

$$(245) \quad F_1 du dv dw dP_1 \dots dQ_v$$

sera le nombre des molécules pour lesquelles les valeurs des variables (235) et (237) sont comprises, au temps zéro, entre les limites (238) et (243); mais, comme ce sont les mêmes molécules pour lesquelles les variables sont comprises, à l'époque  $t$ , entre les limites (238) et (239), et dont le nombre est

$$f_1 du dv dw dp_1 \dots dq_v,$$

on a

$$(246) \quad F_1 du dv dw dP_1 \dots dQ_v = f_1 du dv dw dp_1 \dots dq_v.$$

D'ailleurs, l'équation (52) donne

$$dp_1 \dots dq_v = dP_1 \dots dQ_v.$$

Par suite,  $F_1$  et  $f_1$  sont égaux, et l'on a

$$(247) \quad 1 F_1 = 1 f_1;$$

soit d'ailleurs

$$H'_1 = \Sigma F_1 \mid F_1$$

la valeur de la fonction  $H_1$  au temps zéro.

Les molécules pour lesquelles les variables (235) et (237) sont comprises au temps  $t$  entre les limites (238) et (239) fournissent à la somme

$$H_1 = \Sigma f_1 \mid f_1$$

le terme

$$(248) \quad f_1 \mid f_1 \, du \, dv \, dw \, d\rho_1 \dots dq_v.$$

Mais, pour ces mêmes molécules, les mêmes variables sont comprises, au temps zéro, entre les limites (238) et (243). Les mêmes molécules fournissent donc à  $H'_1$  le terme

$$(249) \quad F_1 \mid F_1 \, du \, dv \, dw \, dP_1 \dots dQ_v.$$

Les équations (246) et (247) montrent que les expressions (248) et (249) sont identiques : les mêmes molécules fournissent donc exactement les mêmes termes à la somme  $H_1$  et à la somme  $H'_1$ , et, comme ce résultat s'applique d'une façon tout à fait générale à des molécules quelconques, et à des époques quelconques, il est évident que  $H_1$ , et par suite aussi  $H$ , ne sont pas modifiées du tout par le mouvement intramoléculaire, et cela est également applicable à toute autre espèce de molécules.

#### 76. — Caractéristique d'un cas particulier traité en premier lieu.

Bien que nous ne puissions pas encore calculer d'une façon tout à fait générale la variation de  $H$  produite par les chocs pour des gaz parfaits à molécules complexes, nous allons cependant commencer par traiter un cas particulier, dans lequel, d'ailleurs, ce calcul se présente d'une façon simple.

Considérons, comme dans les numéros précédents, un mélange composé de gaz parfaits quelconques, à molécules complexes constituées d'une façon quelconque. Toutefois, on admettra toujours que dans chaque molécule de chaque espèce de gaz, un seul des atomes qui la constituent soit susceptible d'exercer une force sur un atome de n'importe quelle autre molécule étrangère d'espèce identique ou d'espèce différente; l'action de deux tels atomes appartenant à des molécules différentes doit toujours consister en un choc de deux

sphères parfaitement élastiques, infiniment peu déformables. L'action mutuelle de deux molécules doit donc durer seulement un temps assez court pour que la position relative des particules constituantes des deux molécules, et aussi les vitesses en grandeur et en direction de tous les autres atomes, sauf de ceux qui se choquent, varient infiniment peu pendant ce temps.

Calculons maintenant la modification que subit  $H$  pendant un temps infiniment court  $dt$ , par suite des collisions des molécules de première espèce et des molécules de seconde espèce. Nous avons caractérisé l'état d'une molécule de première espèce par les variables (235) et (237), et sa position absolue dans l'espace par les coordonnées  $x, y, z$  de son centre de gravité.

Conservons à présent les variables (237), mais, au lieu des variables (235), introduisons les composantes

$$(250) \quad u_1, \quad v_1, \quad w_1$$

de la vitesse de l'atome qui vient heurter un atome d'une autre molécule : nous appellerons le premier l'atome  $A_1$ , et le second, contre lequel se produit le choc, l'atome  $A_2$ . Nous déterminerons la position absolue de la molécule de première espèce dans l'espace, par les coordonnées  $x_1, y_1, z_1$  du centre de l'atome  $A_1$ . Comme les variables (237) déterminent les différences des composantes de vitesse de chacun des atomes et de celles de la vitesse du centre de gravité, et par suite aussi les grandeurs

$$u_1 - u, \quad v_1 - v, \quad w_1 - w,$$

il résulte de la constance de ces variables (237) que l'on a

$$du_1 = du, \quad dv_1 = dv, \quad dw_1 = dw.$$

Donc

$$(251) \quad f_1 du_1 dv_1 dw_1 dp_1 \dots dq_1$$

est le nombre des molécules pour lesquelles les variables (237) et (250) ont leurs valeurs comprises entre les limites (239) et

$$(252) \quad u_1 \text{ et } u_1 + du_1, \quad v_1 \text{ et } v_1 + dv_1, \quad w_1 \text{ et } w_1 + dw_1.$$

On peut indifféremment aussi, dans  $f_1$ , introduire  $u_1, v_1, w_1$  à la place de  $u, v, w$ , ou bien laisser les anciennes variables.

Désignons par

$$x_2, \quad y_2, \quad z_2$$

les coordonnées du centre de l'atome  $A_2$  de la deuxième molécule, par

$$(253) \quad u_2, \quad v_2, \quad w_2,$$

les composantes de sa vitesse, et par

$$(254) \quad p_{v+1} \dots p_{v+v'}, \quad q_{v+1} \dots q_{v+v'},$$

les autres coordonnées généralisées, et les quantités de mouvement nécessaires pour définir l'état de la deuxième molécule.

On peut alors représenter, par une expression analogue à l'expression (251), le nombre des molécules de deuxième espèce, pour lesquelles les variables (253) et (254) sont comprises entre les limites

$$(255) \quad u_2 \text{ et } u_2 + du_2, \quad v_2 \text{ et } v_2 + dv_2, \quad w_2 \text{ et } w_2 + dw_2,$$

et

$$(256) \quad p_{v+1} \text{ et } p_{v+1} + dp_{v+1} \dots, \quad q_{v+v'} \text{ et } q_{v+v'} + dq_{v+v'}.$$

Cette expression sera

$$(257) \quad f_2 du_2 dv_2 dw_2 dp_{v+1} \dots dq_{v+v'}.$$

On peut maintenant trouver, en employant exactement la même méthode qu'au n° 3 de la première Partie, les nombres des couples de molécules composés d'une molécule de première espèce, et d'une molécule de deuxième espèce tels que ces deux molécules viennent à agir l'une sur l'autre pendant le temps  $dt$ , l'atome  $A_1$  de la première molécule venant choquer l'atome  $A_2$  de la seconde, et tels enfin que les conditions suivantes soient remplies au moment du choc : Les variables (250), (237), (253) et (254) sont comprises respectivement entre les limites (252), (239), (255) et (256), et la ligne des centres des deux atomes  $A_1$  et  $A_2$  doit être parallèle à l'une des différentes droites contenues à l'intérieur d'un cône d'angle solide infiniment petit  $d\lambda$ . Tous les cas d'action mutuelle, survenus pendant le temps  $dt$ , et tels que toutes ces conditions soient remplies, seront appelés *chocs de l'espèce considérée*.

Si l'on appelle

$\sigma$  la somme des rayons des deux atomes  $A_1$  et  $A_2$ ;

$g$  leur vitesse relative;

$\epsilon$  le cosinus de l'angle que forme cette vitesse avec la direction de la ligne des centres des deux atomes qui se choquent, au moment du choc,



on trouve, pour le nombre des chocs de l'espèce spécialement considérée, en employant exactement la même méthode qu'au numéro cité, l'expression

$$(258) \quad dN = \sigma^2 g \varepsilon f_1 f_2 du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 dp_1 \dots dq_{\nu+\nu'} d\lambda dt.$$

### 77. — Forme du théorème de Liouville dans le cas spécialement considéré.

Puisque les chocs sont instantanés, ils ne modifient pas les valeurs des variables (237) et (254). De même, on le sait,  $g$ ,  $\varepsilon$  et les composantes de vitesse  $\xi$ ,  $\tau_1$ ,  $\zeta$ , du centre de gravité de l'ensemble des deux atomes  $A_1$  et  $A_2$  (*Cf.* première Partie, n° 4), ont les mêmes valeurs avant le choc et après le choc. Seules les valeurs de  $u_1$ ,  $v_1$ ,  $w_1$ ,  $u_2$ ,  $v_2$ ,  $w_2$  sont modifiées. Désignons par les majuscules correspondantes les valeurs de ces variables après le choc. Pour les valeurs admises de  $g$  et de  $\varepsilon$ , quand les valeurs des variables  $u_1$ ,  $v_1$ ,  $w_1$ ,  $u_2$ ,  $v_2$ ,  $w_2$  sont comprises avant le choc entre les limites (252) et (255), elles doivent après le choc être comprises entre les limites

$$(259) \quad U_1 \text{ et } U_1 + dU_1, \quad V_1 \text{ et } V_1 + dV_1, \quad W_1 \text{ et } W_1 + dW_1,$$

$$(260) \quad U_2 \text{ et } U_2 + dU_2, \quad V_2 \text{ et } V_2 + dV_2, \quad W_2 \text{ et } W_2 + dW_2.$$

A l'aide de l'équation (52) ou bien indépendamment de cette équation extraordinairement générale, par les procédés très simples du n° 4 de la première Partie, on peut alors démontrer facilement que l'équation

$$(261) \quad du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 = dU_1 dV_1 dW_1 dU_2 dV_2 dW_2$$

ou bien

$$\sum \pm \frac{\partial U_1}{\partial u_1} \cdot \frac{\partial V_1}{\partial v_1} \cdot \frac{\partial W_1}{\partial w_1} \cdot \frac{\partial U_2}{\partial u_2} \cdot \frac{\partial V_2}{\partial v_2} \cdot \frac{\partial W_2}{\partial w_2} = 1$$

subsiste. On en donnera la démonstration suivante :

Introduisons, au lieu de  $u_2$ ,  $v_2$ ,  $w_2$ , les composantes  $\xi$ ,  $\tau_1$ ,  $\zeta$  de la vitesse du centre de gravité de l'ensemble des deux atomes  $A_1$  et  $A_2$ , en regardant ces deux atomes comme formant un système mécanique. Soient  $m_1$  et  $m_2$  leurs masses ; on aura

$$\xi = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2}$$

avec deux équations analogues pour les deux autres directions de

coordonnées. Quand on laisse aux variables  $u_1, v_1, w_1$ , les mêmes valeurs et qu'on introduit seulement  $\xi, \eta, \zeta$ , au lieu de  $u_2, v_2, w_2$ , ces équations donnent

$$(262) \quad du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 = \left( \frac{m_1 + m_2}{m_2} \right)^3 du_1 dv_1 dw_1 d\xi d\eta d\zeta.$$

Introduisons maintenant dans le second membre, au lieu de  $u_1, v_1, w_1$ , les variables  $U_1, V_1, W_1$ , en laissant  $\xi, \eta, \zeta$  sans modification.

Il est évident géométriquement, d'après la figure 3, page 24 de la première Partie, que, pour une position invariable du centre de gravité, l'extrémité du vecteur représentant en grandeur et en direction la vitesse du premier atome avant le choc, décrit un élément de volume congruent à l'élément de volume décrit par l'extrémité du vecteur qui représente en grandeur et en direction la vitesse du même atome après le choc. On a donc

$$(263) \quad du_1 dv_1 dw_1 d\xi d\eta d\zeta = dU_1 dV_1 dW_1 d\xi d\eta d\zeta.$$

D'autre part, introduisons maintenant, à la place de  $\xi, \eta, \zeta$ , les variables  $U_2, V_2, W_2$ , en laissant les variables  $U_1, V_1, W_1$  non modifiées. On aura de nouveau l'équation

$$\xi = \frac{m_1 U_1 + m_2 U_2}{m_1 + m_2},$$

et deux autres analogues pour les deux autres directions de coordonnées, et il en résultera

$$(262_a) \quad \left( \frac{m_1 + m_2}{m_2} \right)^3 dU_1 dV_1 dW_1 d\xi d\eta d\zeta = dU_1 dV_1 dW_1 dU_2 dV_2 dW_2.$$

De ces trois équations (262), (262<sub>a</sub>) et (263) résulte immédiatement l'équation (261) que l'on veut démontrer.

## 78. — Variations de la grandeur H résultant des chocs.

Au n° 76 nous avons désigné sous le nom de *chocs de l'espèce spécialement considérée* une certaine catégorie de collisions; à savoir celles qui se produisent pendant le temps  $dt$  entre une molécule de première espèce et une molécule de deuxième espèce, et telles qu'au moment initial de l'action mutuelle, les variables (250), (237),

(253) et (254) soient comprises entre les limites respectives (252), (239), (255) et (256), et telles enfin que la ligne des centres des atomes qui se choquent soit parallèle, au moment du choc, à l'une des droites contenues à l'intérieur d'un cône infiniment petit  $d\lambda$ . Pour ces mêmes chocs, à l'instant où l'action mutuelle prend fin, les variables (237) et (254) sont comprises entre les mêmes limites, mais les variables (250) et (253) sont comprises entre les limites (259) et (260);  $g$ ,  $\varepsilon$  et  $d\lambda$  ne sont pas non plus modifiés par les chocs.

Nous désignerons maintenant sous le nom de *chocs de l'espèce contraire*, ceux qui se produisent dans le gaz pendant le temps  $dt$ , et tels qu'inversement les variables (250) et (253) soient comprises à l'instant initial du choc entre les limites (259) et (260), toutes les autres variables étant comprises entre les mêmes limites que pour les chocs de l'espèce considérée.

Pour ces derniers chocs, au moment du début de l'action mutuelle, afin que celle-ci, d'une façon générale, ait lieu, la position relative des deux molécules dans l'espace doit être modifiée de telle sorte que la deuxième molécule, relativement à la première, paraisse déplacée parallèlement à elle-même d'une distance égale exactement à la longueur de la ligne des centres comptée à partir de l'atome  $A_1$  jusqu'à l'atome  $A_2$ , le déplacement étant exactement dirigé en sens contraire (1).

Pour les chocs de l'espèce contraire, inversement, c'est au moment où l'action mutuelle prend fin que les variables (250) et (253) sont comprises entre les limites (252) et (255).

Calculons maintenant la variation que subit pendant le temps  $dt$  la somme désignée au n° 74 par la lettre H [voir équations (241) et (242)] grâce à l'ensemble des chocs de l'espèce considérée et des chocs de l'espèce contraire. Chacun des premiers diminue d'une unité le nombre des molécules de première espèce pour lesquelles les variables (250) et (237) sont comprises entre les limites (252) et (239), et, par suite, diminue H, de la quantité  $1f_1$ ; de même, chacun de ces chocs diminue d'une unité le nombre des molécules de seconde espèce pour lesquelles les variables (253) et (254) sont comprises entre les limites (255) et (256), et, par suite, diminue  $H_2$  de la quantité  $1f_2$ . Au contraire, chacun des mêmes chocs accroît d'une unité

(1) *Bayr. Akad. d. Wissensch.*, t. XXI, 1892, p. 347; *Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, t. XXXV, 1893, p. 166.

le nombre des molécules de première espèce pour lesquelles les variables (250) et (237) sont comprises entre les limites (259) et (239), et le nombre des molécules de seconde espèce pour lesquelles les variables (253) et (254) sont comprises entre les limites (260) et (256) et, par suite, accroît  $H_1$  de la quantité  $1f_1$  et  $H_2$  de la quantité  $1f_2$ .

Posons pour abrégé

$$F_1 = f_1(U_1, V_1, W_1, p_1, \dots, q_v, t)$$

et

$$F_2 = f_2(U_2, V_2, W_2, p_{v+1}, \dots, q_{v+v'}, t).$$

Le nombre des chocs de l'espèce considérée est donné par la formule (258); donc  $H$  s'accroît en tout, par suite de tous les chocs de l'espèce considérée, de la quantité

$$(264) \quad (1F_1 + 1F_2 - 1f_1 - 1f_2) \sigma^2 g \varepsilon f_1 f_2 \\ \times du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 dp_1 \dots dq_{v+v'} d\lambda dt.$$

Inversement, chacun des chocs de l'espèce contraire diminue d'une unité le nombre des molécules de première espèce pour lesquelles les variables (250) et (237) sont comprises entre les limites (259) et (239), et accroît d'une unité le nombre de celles qui ont les mêmes variables comprises entre les limites (252) et (239). De même, chacun de ces chocs diminue d'une unité le nombre des molécules de deuxième espèce pour lesquelles les variables (253) et (254) sont comprises entre les limites (260) et (256), et augmente d'une unité le nombre de celles qui ont les mêmes variables comprises entre les limites (255) et (256). Chacun des chocs de l'espèce contraire accroît donc  $H_1$  de la quantité  $1f_1 - 1F_1$  et  $H_2$  de la quantité  $1f_2 - 1F_2$ , donc  $H$  de la quantité  $1f_1 + 1f_2 - 1F_1 - 1F_2$ .

D'ailleurs, le nombre  $dN'$  des chocs de l'espèce contraire qui se produisent dans le gaz, tout entier pendant le temps  $dt$ , est donné par une formule tout à fait analogue à la formule (258); comme  $g$ ,  $\varepsilon$  et  $d\lambda$  ne sont pas modifiés par les chocs, on a

$$dN' = \sigma^2 g \varepsilon F_1 F_2 dU_1 dV_1 dW_1 dU_2 dV_2 dW_2 dp_1 \dots dq_{v+v'} d\lambda dt,$$

ou bien, d'après l'équation (261),

$$dN' = \sigma^2 g \varepsilon F_1 F_2 du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 dp_1 \dots dq_{v+v'} d\lambda dt;$$

$H$  s'accroît donc en tout, par suite de tous les chocs de l'espèce

contraire, de la quantité

$$(264a) \quad (1f_1 + 1f_2 - 1F_1 - 1F_2) \sigma^2 g^\varepsilon F_1 F_2 \\ \times du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 dp_1 \dots dq_{\nu+\nu'} d\lambda dt.$$

Si l'on compare les formules (264) et (264<sub>a</sub>), on voit que l'ensemble de tous les chocs de l'espèce considérée et de tous les chocs de l'espèce contraire fait subir à la grandeur H l'accroissement

$$(265) \quad (1f_1 + 1f_2 - 1F_1 - 1F_2) (F_1 F_2 - f_1 f_2) \sigma^2 g^\varepsilon \\ \times du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2 dp_1 \dots dq_{\nu+\nu'} d\lambda dt.$$

La valeur de cette dernière expression est essentiellement négative. En intégrant pour toutes les valeurs possibles de toutes les différentielles, sauf  $dt$ , et en divisant par 2, puisque tous les chocs ont été comptés deux fois, une fois comme appartenant à l'espèce spécialement considérée et une fois comme appartenant à l'espèce contraire, on obtiendra l'accroissement total de H pendant le temps  $dt$ . Cet accroissement est donc une grandeur essentiellement négative dès que, d'une façon générale, H subit une modification sensible. On peut montrer que ce résultat s'applique à toutes les autres espèces de molécules, et aussi un résultat analogue aux chocs des différentes molécules d'une même espèce les unes contre les autres. On a donc démontré que, dans le cas particulier traité, la valeur de H ne peut que décroître sous l'action des chocs.

Dans l'état stationnaire, la grandeur H ne peut pas décroître continuellement; dans ce cas, l'expression (265) doit donc, d'une façon générale, s'annuler, et l'on doit avoir l'équation

$$(266) \quad f_1 f_2 - F_1 F_2 = 0$$

pour tous les chocs possibles de toutes les espèces de molécules et des équations analogues pour les chocs des molécules de la même espèce entre elles.

### 79. — Définition la plus générale du mode d'action de deux molécules qui se choquent.

Nous allons maintenant, du mode tout particulier d'action mutuelle de deux molécules, qui a été défini au n° 76, passer à la forme la plus générale de ce mode d'action.

Désignons par  $s$  la distance courante des centres de gravité d'une

molécule de première espèce et d'une molécule de deuxième espèce, et admettons qu'aucune action mutuelle notable ne se produise jamais entre les deux molécules, quand  $s$  est supérieur à une certaine constante  $b$ . Nous appellerons, pour abrégé, *sphère d'une molécule de première espèce*, une sphère de rayon  $b$ , ayant pour centre le centre de gravité de cette molécule. Nous pouvons donc dire également : dès que le centre de gravité d'une molécule de seconde espèce est situé à l'extérieur de la sphère d'une molécule de première espèce, jamais une action mutuelle intense ne peut se produire entre ces deux molécules. Quand le centre de gravité d'une molécule viendra pénétrer dans la sphère de l'une des autres, nous dirons qu'il y a choc.

Sans doute, il se peut que le centre de gravité de la première molécule quitte à nouveau la sphère de la dernière, sans qu'il y ait eu action mutuelle énergique; il se peut donc qu'un choc ne modifie notablement le mouvement d'aucune des deux molécules qui se rencontrent. Mais la plupart des chocs, en fait, modifieront profondément le mouvement des deux molécules.

Comme aux nos 75-78, les variables (250) et (237) pour une molécule de première espèce, et les variables (253) et (254) pour une molécule de seconde espèce, détermineront la position des particules constituantes relativement au centre de gravité, la rotation autour du centre de gravité et la vitesse de l'ensemble des parties; mais, maintenant,  $u_1, v_1, \omega_1$  désignent les composantes de vitesse du centre de gravité d'une molécule de première espèce,  $u_2, v_2, \omega_2$  celles d'une molécule de seconde espèce.

Nous dirons que le rapprochement d'une molécule de première espèce et d'une molécule de seconde espèce forme une *constellation critique*, si la distance des centres de gravité est égale à  $b$ . Considérons les constellations critiques qui satisfont aux conditions suivantes : pour la molécule de première espèce, les variables (250) et (237) doivent être comprises entre les limites (252) et (239); pour la molécule de deuxième espèce, les variables (253) et (254) entre les limites (255) et (256); enfin la direction de la droite qui joint les centres de gravité doit être parallèle à n'importe quelle droite contenue à l'intérieur d'un cône infiniment petit d'angle solide  $d\lambda$ , toutes conditions qui, réunies, seront appelées par abréviation

*les conditions* (267).

**Toute constellation critique telle que, au moment précis où elle se**

produit, le centre de gravité de la deuxième molécule pénètre à l'intérieur de la sphère de la première, marque l'instant initial de l'action mutuelle des deux molécules (c'est-à-dire du choc, au sens le plus large du mot) : nous l'appellerons une *constellation initiale*; mais si, au contraire, à ce moment précis, le centre de gravité de la seconde molécule quitte la sphère de la première, la constellation marque la fin d'un choc : nous l'appellerons une *constellation finale*. On peut laisser de côté, sans s'en occuper, les constellations critiques, telles que la distance des centres de gravité des deux molécules présente un minimum au moment où elles se produisent : en effet, elles marquent en même temps le début et la fin d'un choc, qui ne peut avoir aucune influence modificatrice sur le mouvement des molécules.

Nous dirons que *deux constellations sont d'espèces contraires* si, pour toutes les deux, l'ensemble des coordonnées présente les mêmes valeurs, l'ensemble des composantes de vitesse également les mêmes valeurs, mais avec des signes contraires; nous dirons que *deux constellations critiques se correspondent l'une à l'autre*, si les coordonnées (237) de la première molécule et les coordonnées (254) de la deuxième, et de même l'ensemble des composantes de vitesse présentent, pour les deux chocs, les mêmes valeurs, en grandeur et en signe, tandis que les coordonnées du centre de gravité de l'une des molécules, par rapport à des axes de coordonnées menés par le centre de l'autre molécule parallèlement à des axes fixes, ont des valeurs égales en grandeur absolue, mais présentant des signes contraires. Étant donné une constellation quelconque, on nommera donc la constellation qui lui correspond, en laissant la première molécule sans aucune modification et en imaginant que la seconde, sans modifier la configuration ni la vitesse de ses particules constituantes, a été déplacée parallèlement à elle-même de la longueur  $2b$  dans la direction de la droite qui va de son centre de gravité à celui de la première molécule; en d'autres termes, en permutant les positions des centres de gravité des deux molécules sans modification de leur état et sans rotation des molécules dans l'espace.

Ce qui suit est immédiatement évident : imaginons toutes les constellations initiales réunies et cherchons chacune des constellations d'espèce contraire, nous obtiendrons toutes les constellations finales et inversement. De même nous obtiendrons l'ensemble des constellations finales en cherchant l'ensemble des constellations correspondant à chacune des initiales, et l'inverse est encore vrai.

80. — Application du théorème de Liouville à des chocs de l'espèce la plus générale.

Supposons que l'expression (251) donne encore, comme précédemment, le nombre des molécules de première espèce contenues dans le gaz, pour lesquelles, à l'époque  $t$ , les variables (250) et (237) sont comprises entre les limites (252) et (239). De même, l'expression (257) donnera le nombre des molécules de seconde espèce contenues dans le gaz, pour lesquelles, à l'époque  $t$ , les variables (253) et (254) sont comprises entre les limites (255) et (256). Écrivons encore, pour abrégé,

$$\begin{aligned}d\omega_1 &= du_1 dv_1 d\omega_1 dp_1 \dots dq_v, \\d\omega_2 &= du_2 dv_2 d\omega_2 dp_{v+1} \dots dq_{v+v'}.\end{aligned}$$

L'expression suivante :

$$(267_a) \quad dN = f_1 f_2 d\omega_1 d\omega_2 b^2 k d\lambda dt$$

donne le nombre des chocs qui se produisent dans le gaz pendant le temps  $dt$ , tels que leur constellation initiale soit une constellation critique déterminée par les conditions (267);  $k$  désigne la composante de la vitesse relative du centre de gravité de la seconde molécule par rapport à celui de la première molécule, suivant la direction de la droite joignant ces deux centres de gravité au moment du commencement du choc. Pour les constellations critiques par lesquelles tous ces chocs se terminent, les variables (250) et (237), pour la première molécule, doivent être comprises entre les limites (259) et (243), les variables (253) et (254) pour la seconde molécule entre les limites (260) et

$$(268) \quad P_{v+1} \text{ et } P_{v+1} + dP_{v+1}, \quad \dots, \quad Q_{v+v'} \text{ et } Q_{v+v'} + dQ_{v+v'},$$

et la ligne joignant les centres de gravité des deux molécules doit être parallèle à l'une des droites contenues à l'intérieur d'un cône d'angle solide  $d\Lambda$ . Nous appellerons l'ensemble de ces conditions

*les conditions (269).*

Nous emploierons à nouveau le mode de raisonnement du n° 27; il est d'une longueur interminable, mais il est sûr. Nous écrirons aussi,



par abréviation,

$$d\Omega_1 = dU_1 dV_1 dW_1 dP_1 \dots dQ_v,$$

$$d\Omega_2 = dU_2 dV_2 dW_2 dP_{v+1} \dots dQ_{v+v'}.$$

Soit  $K$  la composante de la vitesse relative des centres de gravité des deux molécules au moment de la fin du choc, suivant la direction de la ligne joignant ces deux centres de gravité au même instant.

Enfin, désignons, comme précédemment, les différences des coordonnées des centres de gravité des deux molécules (celles du premier soustraites de celles du second) par  $\xi, \eta, \zeta$  pour la constellation initiale, et par  $\Xi, H, Z$  pour la constellation finale. Le théorème de Liouville [c'est-à-dire l'équation (52)] appliqué à ce cas, donne alors

$$(270) \quad d\xi d\eta d\zeta d\omega_1 d\omega_2 = d\Xi dH dZ d\Omega_1 d\Omega_2.$$

Introduisons maintenant, au lieu de  $\xi, \eta, \zeta$  et  $\Xi, H, Z$ , les coordonnées polaires, en posant

$$\xi = s \cos \vartheta, \quad \eta = s \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \zeta = s \sin \vartheta \sin \varphi,$$

$$\Xi = S \cos \theta, \quad H = S \sin \theta \cos \Phi, \quad Z = S \sin \theta \sin \Phi.$$

L'équation (270) se transforme alors en

$$(271) \quad s^2 \sin \vartheta ds d\vartheta d\varphi d\omega_1 d\omega_2 = S^2 \sin \theta dS d\theta d\Phi d\Omega_1 d\Omega_2;$$

$\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$  et  $\sin \theta d\theta d\Phi$  sont les angles solides des cônes à l'intérieur desquels se trouve la droite joignant les centres de gravité avant le choc et après le choc. Comme nous avons déjà désigné les angles solides de ces cônes par  $d\lambda$  et  $d\Lambda$ , on a évidemment

$$\sin \vartheta d\vartheta d\varphi = d\lambda \quad \text{et} \quad \sin \theta d\theta d\Phi = d\Lambda.$$

Nous allons maintenant, au lieu de  $ds$  et  $dS$ , introduire la différentielle  $dt$  du temps. Soit  $g$  la vitesse relative des deux centres de gravité, et  $s$  le vecteur joignant les deux centres de gravité avant le choc; les cosinus directeurs de ces deux droites sont

$$\frac{u_2 - u_1}{g}, \quad \frac{v_2 - v_1}{g}, \quad \frac{w_2 - w_1}{g} \quad \text{et} \quad \frac{\xi}{s}, \quad \frac{\eta}{s}, \quad \frac{\zeta}{s}.$$

La composante de la vitesse relative suivant la direction de la droite  $s$  est donc

$$k = \frac{1}{s} [(u_2 - u_1)\xi + (v_2 - v_1)\eta + (w_2 - w_1)\zeta].$$

On a désigné par  $K$  la valeur correspondante, après le choc, de

cette composante de la vitesse relative. On a donc

$$ds = k dt, \quad dS = K dt.$$

En substituant toutes ces valeurs dans l'équation (270) et en se rappelant encore que  $s$  est égal à  $b$ , aussi bien à l'instant où le choc débute qu'à celui où il finit, on obtient

$$b^2 k d\lambda dt d\omega_1 d\omega_2 = b^2 K d\Lambda dt d\Omega_1 d\Omega_2.$$

Dans les deux membres de cette équation,  $dt$  a la même valeur, car, pour appliquer le théorème de Liouville, on doit toujours pouvoir y regarder le temps  $t$  comme invariable. En divisant encore les deux membres par  $b^2 dt$ , il vient

$$(272) \quad k d\lambda d\omega_1 d\omega_2 = K d\Lambda d\Omega_1 d\Omega_2.$$

Considérons maintenant l'ensemble des constellations finales de ces chocs, dont nous avons désigné le nombre par  $dN$  [formule (267 $a$ )], formons ensuite les constellations qui leur correspondent et désignons par  $dN'$  le nombre des chocs qui se produisent dans le gaz pendant le temps  $dt$ , de façon à débiter par les constellations correspondantes, formées de la façon qui a été décrite. On a alors

$$(273) \quad dN' = F_1 F_2 b^2 K d\Omega_1 d\Omega_2 d\Lambda dt,$$

$F_1$  et  $F_2$  désignant, pour abrégé, les fonctions

$$F_1 = f_1(U_1, V_1, W_1, P_1, \dots, Q_\nu, t),$$

$$F_2 = f_2(U_2, V_2, W_2, P_{\nu+1}, \dots, Q_{\nu+\nu'}, t),$$

et l'on a, d'une façon générale,

$$dN = dN',$$

si, pour tous les chocs, l'équation (266) est vérifiée.

Maintenant, chacun des  $dN$  chocs change l'état d'une molécule de première espèce : avant le choc, pour cette molécule, les variables (250) et (237) étaient comprises dans les limites (252) et (239); après le choc, les mêmes variables sont comprises entre les limites (259) et (243); tandis que, inversement, dans chacun des  $dN'$  chocs, une molécule de première espèce échange le dernier état contre le premier; des résultats analogues s'appliquent à la seconde espèce de molécules et à tous les autres chocs.

De là résulte que la répartition des états n'est pas modifiée par les

chocs, quand l'équation (266), d'une façon générale, est satisfaite, et comme on démontre facilement qu'elle l'est, en fait, par la formule (115), nous avons donc simplement démontré une seconde fois que la distribution d'états représentée par cette formule remplit les conditions qui doivent l'être par une distribution stationnaire d'états. Pour démontrer à présent, dans les limites où il est possible de le faire, qu'elle est la seule distribution qui satisfasse à ces conditions, nous allons calculer à nouveau les variations de la grandeur  $H$ .

#### 81. — Méthode de calcul à l'aide des différences finies.

Nous allons, dans ce qui suit, employer avec grand profit un mode de raisonnement qui, peut-être, surprendra d'abord quelque peu maint lecteur, mais qui paraîtra certainement très naturel, quand on se sera rendu compte que tous les symboles du calcul différentiel et du calcul intégral n'ont aucun sens, si l'on ne part pas d'abord de la considération de nombres finis et grands.

Supposons que les molécules ne puissent prendre qu'un nombre fini d'états, que nous désignerons par la série des nombres entiers 1, 2, 3, etc.; d'ailleurs, on peut désigner par 1 tout état arbitraire, par 2 un autre état quelconque, etc. La relation entre notre conception actuelle et celle d'une série continue d'états est telle qu'on puisse toujours considérer tous les états comme les mêmes qui remplissent des champs se correspondant suivant le théorème de Liouville.

$(a, b)$  représentera symboliquement une constellation critique de deux molécules, qui ont les états  $a$  et  $b$ ;

$(b, a)$  représentera la constellation correspondante;

$(-a, -b)$  la constellation d'espèce contraire.

Nous désignerons pour le symbole  $\binom{a, b}{c, d}$  un choc qui commence par la constellation  $(a, b)$  et finit par la constellation  $(c, d)$ . Soient  $w_a$  le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume et possédant l'état  $a$ , et de même  $w_b$ , etc., avec des significations analogues.

Soit

$$C_{c, d}^{a, b} \cdot w_a \cdot w_b$$

le nombre des chocs produits dans le gaz, commençant par la constellation  $(a, b)$  et finissant par la constellation  $(c, d)$ ; si alors  $dw_a$

désigne l'accroissement subi par  $w_a$  pendant le temps  $dt$ , par suite des chocs, on a

$$\frac{dw_a}{dt} = \sum C_{a,z}^{x,y} w_x w_y - \sum C_{p,q}^{a,n} w_a w_n,$$

les sommations devant être étendues à toutes les valeurs possibles des grandeurs  $x, y, z, n, p, q$ .

Imaginons à présent qu'on ait écrit toutes les expressions  $\frac{dw_1}{dt}$ ,  $\frac{dw_2}{dt}$ , ..., posons, en représentant encore les logarithmes naturels par la lettre  $l$ ,

$$E = w_1(lw_1 - 1) + w_2(lw_2 - 1) + \dots;$$

désignons par  $dE$  l'accroissement que les chocs des molécules font subir à  $E$  pendant le temps  $dt$ , et supposons qu'on ait substitué à  $\frac{dw_1}{dt}$ ,  $\frac{dw_2}{dt}$ , ... les valeurs précédentes dans l'équation

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dw_1}{dt} l w_1 + \frac{dw_2}{dt} l w_2 + \dots$$

Le choc  $\begin{pmatrix} 2, 1 \\ 3, 4 \end{pmatrix}$ , dans lequel d'ailleurs 1, 2, 3, 4 désignent des états quelconques, et (2, 1) et (3, 4) peuvent être des constellations critiques arbitraires, fournit à l'expression qui donne  $\frac{dw_1}{dt}$ , et aussi à celle qui donne  $\frac{dw_2}{dt}$ , le terme

$$- C_{3,4}^{2,1} w_1 w_2.$$

Le même choc fournit à l'expression qui donne  $\frac{dw_3}{dt}$  et à celle qui donne  $\frac{dw_4}{dt}$ , le terme identique, au signe près,

$$+ C_{3,4}^{2,1} w_1 w_2.$$

Tous ces termes fournissent donc à  $\frac{dE}{dt}$  la somme

$$C_{3,4}^{2,1} w_1 w_2 (lw_3 + lw_4 - lw_1 - lw_2).$$

le choc correspondant  $\begin{pmatrix} 4, 3 \\ 5, 6 \end{pmatrix}$ , c'est-à-dire celui qui a pour constellation initiale la constellation (4, 3) correspondant à la constellation finale (3, 4) du choc que nous venons de considérer, fournit à  $\frac{dw_3}{dt}$  et à  $\frac{dw_4}{dt}$  le terme

$$- C_{5,6}^{4,3} w_3 w_4,$$

tandis qu'il fournit à  $\frac{dw_5}{dt}$  et à  $\frac{dw_6}{dt}$  deux termes identiques, mais de signe contraire,

$$+ C_{5,6}^{4,3} \omega_3 \omega_4.$$

On passera de même au choc  $\left(\begin{smallmatrix} 6, 5 \\ 7, 8 \end{smallmatrix}\right)$  qui correspond au choc  $\left(\begin{smallmatrix} 4, 3 \\ 5, 6 \end{smallmatrix}\right)$ , etc.

Nous n'avons plus affaire maintenant qu'à un nombre fini d'états : nous devons donc, dans tous les cas, en écrivant cette série de chocs qui se correspondent deux à deux, arriver à un choc  $\left(\begin{smallmatrix} k, k-1 \\ x, y \end{smallmatrix}\right)$  correspondant à l'un quelconque des chocs précédents ; on démontrerait facilement que le choc  $\left(\begin{smallmatrix} 2, 1 \\ 3, 4 \end{smallmatrix}\right)$  doit correspondre au premier choc pour lequel ceci a lieu ; en effet, supposons que par exemple ce soit le choc  $\left(\begin{smallmatrix} 6, 5 \\ 7, 8 \end{smallmatrix}\right)$  qui lui corresponde :  $(x, y)$  et  $(6, 5)$  devraient être des constellations correspondantes,  $(x, y)$  serait donc identique à  $(5, 6)$ , et deux chocs, l'un commençant par la constellation  $(k, k-1)$  et l'autre par la constellation  $(4, 3)$ , devraient conduire à la même constellation finale  $(5, 6)$  ; par suite la constellation initiale  $(-5, -6)$  devrait conduire à la constellation finale  $(-4, -3)$ , aussi bien qu'à la constellation finale  $(-k, -k+1)$ . Ces deux dernières constellations devraient donc également être identiques, et, par suite, les deux chocs  $\left(\begin{smallmatrix} k, k-1 \\ x, y \end{smallmatrix}\right)$  et  $\left(\begin{smallmatrix} 4, 3 \\ 5, 6 \end{smallmatrix}\right)$  être identiques ; de même, et pour la même raison, les deux chocs  $\left(\begin{smallmatrix} k-2, k-3 \\ k-1, k \end{smallmatrix}\right)$  et  $\left(\begin{smallmatrix} 2, 1 \\ 3, 4 \end{smallmatrix}\right)$  devraient être identiques, et le cycle aurait déjà été fermé auparavant.

L'équation (272), traduite dans notre mode actuel de calcul, signifie que les coefficients  $C_{c,d}^{a,b}$  et  $C_{e,f}^{d,c}$  doivent être égaux, puisque nous réunissons toujours en un seul et même état tous les états pour lesquels les variables remplissent des champs qui sont égaux d'après le théorème de Liouville. Il en résulte que l'on peut ordonner tous les termes contenus dans  $\frac{dE}{dt}$  en un cycle de la forme suivante :

$$C_{3,4}^{2,1} [\omega_1 \omega_2 (1\omega_3 + 1\omega_4 - 1\omega_1 - 1\omega_2) + \omega_3 \omega_4 (1\omega_5 + 1\omega_6 - 1\omega_3 - 1\omega_4) + \dots \\ + \omega_{k-1} \omega_k (1\omega_1 + 1\omega_2 - 1\omega_{k-1} - 1\omega_k)].$$

Si l'on désigne par  $\mathcal{X}$  l'expression entre crochets et si l'on pose

$$\omega_1 \omega_2 = \alpha, \quad \omega_3 \omega_4 = \beta, \quad \dots,$$

on a

$$(274) \quad \mathcal{X} = \beta\alpha - \beta\gamma\beta - \gamma\delta\gamma - \delta \dots \alpha\sigma - \alpha.$$

Parmi les nombres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\dots$ , il y en a au moins un,  $\gamma$  par exemple, qui n'est supérieur à aucun de ses deux voisins  $\beta$  et  $\delta$ ; on a alors

$$(275) \quad X = \left(\frac{\gamma}{\delta}\right)^{\beta-\gamma} Y,$$

en posant

$$Y = \beta^{\alpha-\beta} \delta^{\beta-\delta} \dots \alpha^{\sigma-\alpha}.$$

Y a exactement la même forme que X, mais contient un terme de moins.

Le facteur qui multiplie Y, dans l'équation (275), est égal à 1 dans les deux cas particuliers où l'on a

$$\gamma = \beta$$

ou bien

$$\gamma = \delta;$$

mais, dans tous les autres cas, il est inférieur à 1. Si l'on applique le même raisonnement à Y, etc., X se réduit enfin à un produit de fractions, toutes inférieures ou égales à l'unité, qui ne peuvent être toutes égales à l'unité que dans le cas où les grandeurs  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\dots$  sont toutes égales entre elles.

La grandeur E, dont la dérivée par rapport au temps coïncide avec  $\frac{dH}{dt}$  quand on passe aux infiniment petits (car  $\Sigma \omega$  est constant), ne peut donc que décroître, ou bien rester constante sous l'influence des chocs, et ce dernier cas ne peut se présenter que si l'équation

$$w_a w_b = w_c w_d$$

est satisfaite pour tous les chocs  $\begin{pmatrix} a, b \\ c, d \end{pmatrix}$ .

Mais, dans l'état stationnaire, E ne peut pas non plus décroître; dans ce cas, l'équation précédente est donc satisfaite pour tous les chocs possibles; en passant aux infiniment petits, elle est identique à l'équation (266).

## 82. — Intégrale exprimant la variation la plus générale de H qui résulte des chocs.

Si l'on veut éviter de passer de la considération d'un nombre fini d'états à celle d'un nombre infini, et si l'on préfère employer immédiatement les différentielles, on adoptera la méthode esquissée comme

il suit. On obtient, comme au n° 18 de la première Partie et comme aux n°s 75-78 de celle-ci, la relation suivante :

$$(276) \quad \frac{d}{dt} \int f_1 l f_1 d\omega_1 = \iiint f_1 f_2 (1F_1 + 1F_2 - 1f_1 - 1f_2) d\omega_1 d\omega_2 b^2 g d\lambda.$$

Le signe d'intégrale simple désigne une intégration relative à toutes les différentielles contenues dans  $d\omega_1$ ; le signe d'intégrale triple, une intégration relative à toutes les différentielles contenues dans  $d\omega_1, d\omega_2, d\lambda$ . La différentielle  $d \int f_1 l f_1 d\omega_1$  désigne la variation subie par cette intégrale, pendant le temps  $dt$ , par suite seulement des chocs de molécules de première espèce contre des molécules de seconde espèce. La variation résultant des chocs intramoléculaires est nulle. Les autres grandeurs ont la même signification que dans les numéros précédents. Imaginons formés les chocs correspondant à chacun des chocs considérés : la constellation initiale est, pour le choc correspondant, la constellation qui correspond à la constellation finale du choc primitivement considéré. Désignons par  $f_1''$  et  $f_2''$  les valeurs que prennent les fonctions  $f_1$  et  $f_2$ , quand on y substitue les variables caractérisant l'état des deux molécules à la fin de ce deuxième choc; puis formons encore une fois le choc correspondant à ce deuxième choc, et désignons par  $f_1'''$  et  $f_2'''$  les valeurs des fonctions  $f_1$  et  $f_2$  obtenues en y substituant les valeurs des variables qui caractérisent l'état final des deux molécules pour ce dernier choc, et ainsi de suite.

On peut alors mettre la grandeur  $\frac{d}{dt} \int f_1 l f_1 d\omega_1$  sous la forme

$$(277) \quad b^2 g d\omega_1 d\omega_2 d\lambda [f_1 f_2 (1F_1 + 1F_2 - 1f_1 - 1f_2) \\ + F_1 F_2 (1f_1'' + 1f_2'' - 1F_1 - 1F_2) \\ + f_1'' f_2'' (1f_1''' + 1f_2''' - 1f_1'' - 1f_2'') + \dots].$$

Si l'on pose encore

$$f_1 f_2 = \alpha, \quad F_1 F_2 = \beta, \quad f_1'' f_2'' = \gamma, \quad \dots,$$

l'expression entre crochets de la formule (277) devient le logarithme naturel de

$$(278) \quad \beta \alpha - \beta \gamma \beta - \gamma \delta \gamma - \delta \dots$$

Cette expression a exactement la même forme que l'expression (274), sauf que, à présent, le cycle des grandeurs  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  n'est pas fini en général.

Mais, dans tous les cas, si l'on continue un temps suffisamment long la série de ces grandeurs, on arrive à un terme dont la base est à nouveau très voisine de  $\alpha$ , de sorte que la différence entre l'expression (278) et un cycle fermé sur lui-même peut être rendue aussi petite que l'on voudra.

Dès qu'il se produit un choc qui ne modifie pas le mouvement des deux molécules, il peut se présenter, il est vrai, que l'une des grandeurs  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  soit égale à l'une de ses voisines; mais si l'on ne choisit pas  $b$  assez grand pour que ce soit le cas dans presque tous les chocs, la plupart de ces grandeurs seront tout à fait différentes de leurs deux plus proches voisines; par suite, le plus grand nombre des fractions dont le produit peut être considéré comme représentant l'expression (278), et qui ont toutes la forme du facteur multipliant  $Y$  dans la formule (275), seront inférieures à l'unité;  $\frac{dH}{dt}$  sera donc négatif et ne pourra être nul que dans le cas où la relation (266) serait satisfaite pour tous les chocs.

### 83. — Définition précise d'un cas particulier.

Dans les numéros précédents, nous avons démontré que l'équation (266) est valable pour l'équilibre thermique dans les gaz parfaits à molécules complexes, constituées d'une façon arbitraire, pour tous les chocs entre molécules identiques et entre molécules différentes. Toutefois, dans notre démonstration, nous avons exclu les forces extérieures, bien qu'elle se fasse de la même façon encore, quand on admet qu'il en existe. On voit d'ailleurs immédiatement que l'équation (266) est satisfaite, dès que la répartition des états est définie par la formule (118).

Pendant, il ne semble pas qu'on puisse démontrer d'une façon complètement générale que cette formule soit la seule solution possible de l'équation (266); il ne paraît donc pas superflu de fournir cette preuve dans chaque cas particulier. Ici, naturellement, nous nous bornerons, en renvoyant le lecteur aux monographies relatives aux différents cas particuliers, à en traiter un très petit nombre, qui pourront, pour ainsi dire, servir de modèles.

Le calcul se présente de la façon la plus simple dans le cas particulier suivant. Soit un mélange de gaz parfaits quelconques donnés, sur lesquels n'agissent aucunes forces extérieures; les atomes des différentes molécules doivent être maintenus réunis par des forces



conservatrices arbitraires, qui satisfont aux équations de Lagrange. Mais l'action mutuelle de deux molécules différentes appartenant à la même espèce de gaz, ou bien à deux espèces différentes, doit toujours être regardée comme due au choc d'un atome de la première molécule contre un atome de la deuxième molécule, ces deux atomes se comportant comme des sphères élastiques, infiniment peu déformables.

Comme les atomes sont infiniment peu déformables, un tel choc ne modifie ni la position des atomes qui se choquent, ni la position, ni la grandeur de la vitesse, ni la direction de la vitesse des autres atomes contenus dans les deux molécules qui agissent l'une sur l'autre. Mais comme, avant le choc, toutes les directions de l'espace sont évidemment aussi probables les unes que les autres pour la direction de la vitesse d'un atome isolé, la probabilité d'un choc produit d'une façon déterminée peut se calculer, exactement comme on l'a fait dans la première Partie (n° 3).

Considérons, pour plus de généralité, un choc produit par l'action mutuelle de deux molécules appartenant à des espèces de gaz différentes; nommons le gaz auquel appartient l'une des molécules (la première), *le gaz de première espèce*, et celui auquel appartient l'autre molécule (la deuxième), *le gaz de deuxième espèce*. D'ailleurs, des résultats analogues s'appliquent au cas où les deux molécules sont de même espèce.

#### 84. — Solution de l'équation applicable à chaque choc.

Supposons qu'un atome déterminé, de masse  $m_1$ , de la première molécule, et un atome déterminé de masse  $m_2$ , de la deuxième molécule, se choquent. Nous appellerons *atomes*  $m_1$ , tous ceux qui sont identiques au premier, *atomes*  $m_2$ , tous ceux qui sont identiques au second; soient  $c_1$  et  $c_2$  les vitesses des deux atomes qui se choquent au moment qui précède immédiatement le choc, et  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  les vitesses des deux mêmes atomes immédiatement après le choc. Les valeurs de  $c_1$  et  $c_2$  sont alors complètement arbitraires.  $\gamma_1$  peut également prendre une valeur arbitraire comprise entre les limites zéro et

$$(279) \quad \sqrt{c_1^2 + \frac{m_2 c_2^2}{m_1}};$$

mais  $\gamma_2$ , par suite de l'équation de la force vive, ne peut qu'être

égal à

$$\sqrt{c_2^2 + \frac{m_1}{m_2} (c_1^2 - \gamma_1^2)};$$

en effet, grâce à la courte durée du choc, l'énergie d'aucune des molécules, à part sa force vive, n'est sensiblement modifiée pendant le choc.

Nous désignerons par

$$f_1(c_1) du_1 dv_1 dw_1$$

le nombre des atomes  $m_1$  contenus dans le gaz tout entier, tels que les trois composantes de la vitesse de leur centre de gravité, suivant les trois directions de coordonnées, soient comprises entre les limites

$$(280) \quad u_1 \text{ et } u_1 + du_1, \quad v_1 \text{ et } v_1 + dv_1, \quad w_1 \text{ et } w_1 + dw_1,$$

tandis que toutes les autres variables définissant l'état du mouvement de la molécule peuvent prendre d'une façon générale, toutes les valeurs possibles. Puisque toutes les directions dans l'espace sont également probables pour la direction de la vitesse de cet atome, le coefficient du produit des différentielles n'est évidemment fonction que de  $c_1$ , aussi l'avons-nous désigné par  $f_1(c_1)$ .

Nous désignerons, d'une façon analogue, par

$$f_2(c_2) du_2 dv_2 dw_2,$$

le nombre des atomes  $m_2$  contenus dans le gaz, tels que les trois composantes de la vitesse de leur centre de gravité, suivant les trois directions de coordonnées, soient comprises entre les limites

$$(281) \quad u_2 \text{ et } u_2 + du_2, \quad v_2 \text{ et } v_2 + dv_2, \quad w_2 \text{ et } w_2 + dw_2,$$

sans qu'aucune condition de limites soit imposée aux autres variables définissant l'état de la molécule considérée.

L'équation (266) se réduit alors, pour les chocs que nous considérons, à

$$(282) \quad f_1(c_1) f_2(c_2) = f_1(\gamma_1) f_2 \left[ \sqrt{c_2^2 + \frac{m_1}{m_2} (c_1^2 - \gamma_1^2)} \right].$$

Cette équation devant être satisfaite pour toutes les valeurs possibles des variables  $c_1$ ,  $c_2$  et  $\gamma_1$ , qui satisfont à l'équation de la force vive, il en résulte, ainsi que le montre un calcul très simple (*compa-*

rer aussi première Partie, n° 7),

$$f_1(c_1) = A_1 e^{-hm_1 c_1^2}, \quad f_2(c_2) = A_2 e^{-hm_2 c_2^2}.$$

Ces formules, jointes à la condition exprimant que toutes les directions de l'espace sont également possibles pour la direction de la vitesse, définissent complètement la probabilité des différentes composantes de vitesse. Si tous les atomes de toutes les molécules peuvent se choquer l'un avec l'autre,  $h$  aura pour tous la même valeur. La force vive moyenne sera donc la même pour tous les atomes, et, comme on le montrerait facilement en s'appuyant sur l'égalité de probabilité de toutes les directions de vitesse, cette force vive est aussi la même pour le mouvement de translation du centre de gravité de toutes les molécules et égale à la force vive moyenne d'un atome. Les coefficients  $A_1$  et  $A_2$  sont des constantes: mais ce seraient des fonctions des autres variables définissant l'état de la molécule et des limites admises pour elles, dans le cas où l'on admettrait pour ces variables, non pas toutes les valeurs possibles, mais seulement des valeurs déterminées, comprises entre des limites données.

Un exemple particulier du cas considéré est celui des molécules diatomiques, les atomes étant des sphères rigides réunies en un système rigide par une liaison analogue à celle qui réunit les deux sphères des haltères du gymnaste (<sup>1</sup>). Si toutefois l'on regarde d'abord la liaison comme élastique, on peut admettre que les deux atomes oscillent radialement en s'approchant et s'éloignant l'un de l'autre. Mais on peut alors passer au cas limite où la barre réunissant les deux atomes est infiniment peu déformable, et où, par suite, l'amplitude de ces oscillations est si petite que ce mouvement ne se met pas en équilibre thermique dans un temps observable avec les autres mouvements, non plus d'ailleurs que le mouvement de rotation autour de la ligne joignant les centres des deux atomes.

Le résultat est alors complètement d'accord avec celui qui a été obtenu précédemment, qui a donné pour le rapport des chaleurs spécifiques la valeur 1,4.

On obtient de même un exemple particulier du cas traité dans le numéro précédent et au commencement de celui-ci, en se représentant les molécules comme des systèmes rigides de trois ou d'un plus grand nombre de sphères rigides liées entre elles. C'est le cas

---

(<sup>1</sup>) Cf. RAMSAY, *Les gaz de l'atmosphère*. Paris, Carré, 1898, p. 172.

pour lequel on a déjà obtenu précédemment le rapport des chaleurs spécifiques égal à  $\frac{4}{3}$ . Il n'y aurait d'ailleurs pas de difficultés à traiter ces cas particuliers séparément *in extenso*, non plus qu'à trouver la probabilité des différentes combinaisons de valeurs des coordonnées, dans le cas général traité dans le numéro précédent et au commencement de celui-ci. Cependant nous n'insisterons pas davantage sur ces cas particuliers, mais nous examinerons le suivant comme exemple de la façon dont on peut en traiter de plus difficiles.

### 83. — Les atomes d'une espèce unique seuls se choquent.

Soit un gaz parfait constitué par des molécules complètement identiques. Supposons chaque molécule composée de deux atomes différents de masses  $m_1$  et  $m_2$  (l'atome de première espèce et l'atome de deuxième espèce). Les deux atomes de chaque molécule doivent se comporter, relativement au mouvement intramoléculaire, comme des points matériels condensés aux centres des atomes et exercer l'un sur l'autre une force dirigée suivant leur ligne de jonction, et fonction de leur distance. Les mouvements intramoléculaires doivent donc être des mouvements centraux ordinaires <sup>(1)</sup>. L'action mutuelle de deux molécules différentes est supposée consister en un choc des deux atomes de première espèce, de masses  $m_1$ , se comportant dans ce choc comme des sphères élastiques infiniment peu déformables; on admet de plus qu'il n'y a aucune action mutuelle entre un atome de première espèce et un de seconde espèce, quand ils appartiennent à des molécules différentes, ni entre deux atomes, tous les deux de deuxième espèce.

En employant un mode de raisonnement semblable à celui des numéros précédents, nous obtenons alors, pour les atomes de première espèce, une équation analogue à (282), d'où l'on tire

$$(283) \quad f_1(c_1) = A e^{-hm_1 c_1^2}.$$

Soient encore ici  $u_1, v_1, w_1$ , les composantes de la vitesse d'un atome de première espèce;  $f_1(c_1) du_1 dv_1 dw_1$  est le nombre des atomes de première espèce du gaz tout entier, pour lesquels  $u_1, v_1, w_1$  sont compris entre les limites (280); A peut encore dépendre

(1) BOLTZMANN, *Vorlesungen über die Principe der Mechanik*, § 20-24.

des limites admises pour les variables qui définissent, pour le reste, l'état de la molécule.

Au contraire, le même raisonnement ne peut pas s'appliquer aux atomes de deuxième espèce, puisque ceux-ci ne choquent jamais d'autres atomes de molécules étrangères. Il nous faut donc en arriver à considérer la probabilité d'une forme quelconque d'orbite et d'une phase quelconque du mouvement central.

### 86. — Détermination de la probabilité d'un mouvement central de propriétés définies.

Nous avons déjà désigné par  $c_1$  et  $c_2$  les vitesses absolues du premier et du second atome à une époque quelconque. Soit  $\rho$  la distance des centres des deux atomes à la même époque; soient  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  les angles formés respectivement par les deux vitesses  $c_1$  et  $c_2$  avec la direction de la ligne des centres, prise dans le sens qui va du premier atome vers le second. Enfin, soit  $\beta$  l'angle des deux plans qui se coupent suivant la ligne des centres et qui contiennent l'un la vitesse  $c_1$ , l'autre la vitesse  $c_2$ .

L'énergie totale de la molécule est

$$(284) \quad L = \frac{m_1 c_1^2}{2} + \frac{m_2 c_2^2}{2} + \varphi(\rho),$$

$\varphi$  désignant la fonction de force de la force centrale agissante. Le double de la vitesse aréolaire de l'atome  $m_2$  relativement à l'atome  $m_1$  dans le plan de l'orbite a pour expression

$$(285) \quad K = \rho \sqrt{c_1^2 \sin^2 \alpha_1 + c_2^2 \sin^2 \alpha_2 - 2 c_1 c_2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \beta}.$$

La vitesse du centre de gravité de la molécule, multipliée par  $m_1 + m_2$ , a pour expression

$$(286) \quad G = \sqrt{m_1^2 c_1^2 + m_2^2 c_2^2 + 2 m_1 m_2 c_1 c_2 (\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \beta)},$$

et sa composante perpendiculaire au plan de l'orbite

$$(287) \quad H = \frac{c_1 c_2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin \beta}{\sqrt{c_1^2 \sin^2 \alpha_1 + c_2^2 \sin^2 \alpha_2 - 2 c_1 c_2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \beta}}.$$

Désignons par

$$\Phi(K, L, G, H) dK dL dG dH$$

le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume pour les-

quelles  $K, L, G, H$  sont compris entre les limites

$$K \text{ et } K + dK, \quad L \text{ et } L + dL, \quad G \text{ et } G + dG, \quad H \text{ et } H + dH.$$

Parmi toutes ces molécules, le nombre de celles pour lesquelles  $\rho$  est, de plus, compris entre  $\rho$  et  $\rho + d\rho$  est

$$\frac{\Phi \cdot dK \, dL \, dG \, dH \, \frac{d\rho}{\sigma}}{\int_{\rho_0}^{\rho_1} \frac{d\rho}{\sigma}} = \Psi \, dK \, dL \, dG \cdot dH \cdot \frac{d\rho}{\sigma}.$$

On a dans cette expression

$$\sigma = \frac{d\rho}{dt}; \quad \Psi = \frac{\Phi}{\int_{\rho_0}^{\rho_1} \frac{d\rho}{\sigma}};$$

$\int_{\rho_0}^{\rho_1} \frac{d\rho}{\sigma}$  est le temps qui s'écoule depuis un péricentre jusqu'à un apocentre; c'est donc une fonction de  $K, L, G, H$ ;  $\Psi$  est également une fonction de ces quatre grandeurs. Bornons-nous aux molécules satisfaisant aux conditions suivantes :

1° La dernière ligne des apsides de l'orbite forme un angle compris entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$  avec une droite tracée dans le plan de l'orbite parallèlement à un plan fixe ;

2° Les deux plans menés par la vitesse du centre de gravité normalement au plan de l'orbite et parallèlement à une droite fixe  $\Gamma$  forment un angle compris entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$  ;

3° Enfin, la direction de la vitesse du centre de gravité est comprise à l'intérieur d'un cône élémentaire de direction donnée et d'angle solide infiniment petit  $d\lambda$ .

Pour se borner aux molécules qui satisfont à ces trois conditions, il faut encore multiplier par

$$\frac{d\epsilon \, d\omega \, d\lambda}{16 \pi^3}.$$

Le nombre des molécules du gaz qui satisfont à toutes ces conditions est donc

$$(288) \quad \Psi \frac{1}{16 \pi^3 \sigma} \, dK \, dL \, dG \, dH \, d\rho \, d\epsilon \, d\omega \, d\lambda.$$

Désignons par

$$g \text{ et } g + dg, \quad h \text{ et } h + dh, \quad k \text{ et } k + dk,$$

les limites entre lesquelles, pour ces molécules, se trouvent les composantes de vitesse du centre de gravité, relativement aux axes de

coordonnées rectangulaires fixes ; on aura

$$G^2 dG d\lambda = dg dh dk.$$

Maintenant, laissons  $g$ ,  $h$  et  $k$  constants, menons par le centre du premier atome un système de coordonnées rectangulaires dont l'axe des  $z$  ait la direction de  $G$ , désignons par

$$x_3, y_3, z_3, u_3, v_3, w_3$$

les coordonnées et les composantes de la vitesse du deuxième atome relativement à ce système, et transformons ces six variables en

$$K, L, H, \rho, \varepsilon, \omega.$$

Pour cela, menons par le centre du premier atome un second système de coordonnées, le nouvel axe des  $z$  étant perpendiculaire au plan de l'orbite, et le nouvel axe des  $x$  étant l'intersection de ce dernier plan avec l'ancien plan des  $xy$  ; désignons par

$$x_4, y_4, z_4, u_4, v_4, w_4$$

les coordonnées et les composantes de la vitesse du second atome relativement à ces axes. On a alors

$$H = G \sin \mathfrak{S},$$

si  $90^\circ - \mathfrak{S}$  est l'angle des deux axes des  $z$  ; donc, puisque  $G$  est constant,

$$dH = G \cos \mathfrak{S} d\mathfrak{S}.$$

Enfin, nous pouvons désigner l'angle des deux axes des  $x$  par  $\omega$ , puisque, dans tous les cas, il ne diffère de l'angle déjà désigné ainsi que par une quantité que nous pouvons maintenant regarder comme constante. Nous trouvons

$$z_4 = x_3 \cos \mathfrak{S} \sin \omega + y_3 \cos \mathfrak{S} \cos \omega + z_3 \sin \mathfrak{S},$$

$$w_4 = u_3 \cos \mathfrak{S} \sin \omega + v_3 \cos \mathfrak{S} \cos \omega + w_3 \sin \mathfrak{S}.$$

Ces deux expressions doivent s'annuler, puisque le plan des  $x_4 y_4$  est le plan de l'orbite. A l'aide de ces deux équations, on peut introduire, pour  $x_3, y_3, u_3, v_3$  constants,  $\mathfrak{S}$  et  $\omega$ , au lieu de  $z_3, w_3$ , et l'on trouve

$$dz_3 dw_3 = (y_3 u_3 - x_3 v_3) \frac{\cos \mathfrak{S}}{\sin^3 \mathfrak{S}} d\mathfrak{S} d\omega.$$

Maintenant, on a de plus

$$x_4 = x_3 \cos \omega - y_3 \sin \omega,$$

$$y_4 \sin \mathfrak{S} = x_3 \sin \omega + y_3 \cos \omega,$$

et des équations analogues en résultent pour  $u_4$  et  $v_4$ . On a donc

$$y_3 u_3 - x_3 v_3 = \sin \mathfrak{D} (y_4 u_4 - x_4 v_4) = K \sin \mathfrak{D}$$

et, pour  $\mathfrak{D}$  et  $\omega$  constants,

$$dx_4 dy_4 \sin \mathfrak{D} = dx_3 dy_3; \quad du_4 dv_4 \sin \mathfrak{D} = du_3 dv_3;$$

d'où l'on tire

$$dx_3 dy_3 dz_3 du_3 dv_3 d\omega_3 = K \cos \mathfrak{D} dx_4 dy_4 du_4 dv_4 d\mathfrak{D} d\omega.$$

Désignons maintenant, comme précédemment, par  $\sigma$  et  $\tau$  les composantes de la vitesse du second atome relativement au premier, évaluées dans la direction de  $\rho$  et dans la direction perpendiculaire; on a alors, pour  $x_4$  et  $y_4$  constants,

$$d\sigma d\tau = du_4 dv_4;$$

$$K = \rho \tau, \quad L = L_g + \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} (\sigma^2 + \tau^2) + \varphi(\rho);$$

$$dK dL = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \sigma \rho d\sigma d\tau,$$

où  $L_g$  désigne l'énergie du mouvement du centre de gravité regardée à présent comme constante. Si, enfin,  $\psi$  désigne l'angle compris entre  $\rho$  et la dernière ligne des apsides, on obtient

$$x_4 = \rho \cos(\varepsilon + \psi), \quad y_4 = \rho \sin(\varepsilon + \psi),$$

où  $\psi$  est fonction de  $\rho$ , de  $K$  et de  $L$ ; ces deux dernières grandeurs sont maintenant constantes, d'où résulte

$$\rho d\rho d\varepsilon = dx_4 dy_4.$$

Si l'on réunit toutes ces relations, il vient

$$dx_3 dy_3 dz_3 du_3 dv_3 d\omega_3 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{K}{\sigma} dK dL dH d\rho d\omega d\varepsilon.$$

En désignant par  $x, y, z$  les coordonnées du deuxième atome relativement à un système d'axes menés par le centre du premier atome parallèlement à des axes de coordonnées complètement arbitraires primitivement choisis, on a évidemment aussi

$$dx dy dz du_2 dv_2 d\omega_2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \frac{K}{\sigma} dK dL dH d\rho d\omega d\varepsilon.$$

Si l'on introduit ceci dans l'expression (288) et si l'on remarque



encore que, pour  $u_2, v_2, w_2$  constants, on a

$$dg dh dk = \frac{m_1^3}{(m_1 + m_2)^3} du_1 dv_1 dw_1,$$

on trouve

$$(289) \quad \frac{1}{16\pi^3} \frac{m_1^4 m_2}{(m_1 + m_2)^4} \frac{\Psi}{KG^2} dx dy dz du_1 dv_1 dw_1 du_2 dv_2 dw_2,$$

pour le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume et dont les variables  $x, \dots, w_2$  sont comprises entre les limites

$$x \text{ et } x + dx, \quad \dots, \quad w_2 \text{ et } w_2 + dw_2.$$

On égalera ce nombre à

$$(290) \quad F = B e^{-h(m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2 + 2\varphi(\rho))}.$$

D'après (283), B peut, d'une part, être fonction seulement de  $c_2$ , de  $\rho$  et de  $\alpha_2$ ; d'autre part, d'après (289), le même B peut être fonction seulement de K, L, G et H. B doit donc être une fonction de ces dernières variables qui soit complètement indépendante des valeurs de  $c_1, \alpha_1$  et  $\beta$ , et qui soit seulement fonction de  $c_2, \rho$  et  $\alpha_2$ . Si donc on pose

$$B = f(K, L, G, H),$$

cette fonction doit être complètement indépendante de  $c_1, \alpha_1$  et  $\beta$  quand on y substitue à K, L, G, H les valeurs de (284) à (287). Puisque ceci doit s'appliquer à toutes les valeurs de  $c_2, \rho$  et  $\alpha_2$ , on posera d'abord

$$c_2 = 0;$$

on aura alors

$$K = \rho c \sin \alpha; \quad L = \frac{mc^2}{2} + \varphi(\rho); \quad G = mc; \quad H = 0;$$

et, par suite,

$$B = f\left(\rho c_1 \sin \alpha_1, \frac{mc_1^2}{2} + \varphi(\rho), mc_1, 0\right).$$

Comme cette expression doit être indépendante de  $c_1$  et de  $\alpha_1$ , K ne doit pas figurer dans  $f$ , L et G doivent seuls figurer dans la combinaison

$$2mL - G^2.$$

On reconnaît cette dernière dès qu'on imagine  $2mL - G^2$  et G introduits dans  $f$ , au lieu des deux variables L et G. On obtient donc

$$B = f(2mL - G^2, H)$$

et, en introduisant les valeurs générales de (284) à (287),

$$B = f \left[ \begin{array}{c} m_1(m_1 - m_2)c_1^2 + 2m_1\varphi(\rho) \\ - 2m_1m_2c_1c_2(\cos\alpha_1\cos\alpha_2 + \sin\alpha_1\sin\alpha_2\cos\beta), \\ \frac{c_1^2c_2^2\sin^2\alpha_1\sin^2\alpha_2\sin^2\beta}{c_1^2\sin^2\alpha_1 + c_2^2\sin^2\alpha_2 - 2c_1c_2\sin\alpha_1\sin\alpha_2\cos\beta} \end{array} \right].$$

Cette expression doit être complètement indépendante de  $c_1$ ,  $\alpha_1$  et  $\beta$ . On voit immédiatement que les deux grandeurs sous le signe fonctionnel doivent être, en général, complètement indépendantes l'une de l'autre et, par suite, B doit être une constante. Mais alors la formule (290) sera, en fait, un cas particulier de la formule (118).

Un autre cas particulier que l'on pourrait traiter sans difficultés sérieuses serait celui où les molécules sont des corps rigides quelconques, dont la forme est de révolution ou non. Mais j'ai peur d'avoir déjà employé trop de temps aux calculs prolixes relatifs à des cas spéciaux et je préfère laisser tous les autres problèmes particuliers à des dissertations inaugurales pour le Doctorat.

### 87. — Caractères de nos hypothèses sur les états initiaux.

Quand un gaz est entouré de parois rigides, et qu'une partie de ce gaz possède à l'origine du temps un mouvement appréciable relativement au reste de la masse gazeuse, cette partie revient bientôt au repos par suite du frottement interne. Si deux gaz d'espèces différentes, sans être mélangés, se trouvent primitivement en contact direct l'un avec l'autre, sans séparation, ils viennent à se mélanger, même si le plus léger se trouve au début à la partie supérieure; plus généralement, quand un gaz ou bien un système de plusieurs gaz d'espèces différentes possède primitivement un état non probable quelconque, l'état le plus probable se réalise toujours, avec le temps, sous des conditions extérieures données, et persiste ensuite pendant toute durée observable. La grandeur H, que nous avons définie et discutée dans ce Chapitre, nous a servi à démontrer que c'est là une conséquence nécessaire de la théorie cinétique des gaz. Nous avons ensuite montré que cette grandeur décroît toujours, par suite du mouvement des molécules les unes au milieu des autres. Cette irréversibilité qui se présente ici comme caractérisant le phénomène, n'a évidemment pas sa raison d'être dans les équations qui déterminent le mouvement des molécules, car celles-ci ne sont pas

modifiées quand le temps change de signe. Cette irréversibilité est bien plutôt déterminée par les conditions initiales purement et simplement.

Toutefois, il ne faut pas mal interpréter ce qui précède et en conclure que l'on doit admettre, pour chaque expérience particulière, des conditions initiales spéciales rigoureusement déterminées, et que les conditions contraires ne sont pas tout aussi bien possibles; loin de là, il suffit d'une hypothèse fondamentale unique sur la constitution initiale de la représentation mécanique de l'univers : de cette hypothèse, il résultera alors nécessairement, et d'une nécessité toute logique, que les conditions initiales convenables doivent toujours se trouver réalisées, toutes les fois que des corps viennent à exercer leur action l'un sur l'autre. Notre théorie n'exige nullement que, chaque fois que des corps viennent à agir mutuellement, l'état initial du système qu'ils forment se distingue par des propriétés particulièrement saillantes (*état organisé non probable*), propriétés qui n'appartiennent qu'à un nombre relativement très petit d'états de ce même système mécanique supposé soumis aux conditions mécaniques extérieures dont il est question. C'est ce qui explique que ce système prendra avec le temps des états qui n'ont plus cette propriété et qu'on nomme des *états non organisés*. Comme l'immense majorité des états du système sont dénués d'organisation, on appelle aussi ces derniers *les états probables*.

Les états initiaux organisés, et un état qui ne l'est pas, n'ont pas entre eux la même relation qu'un état déterminé et l'état exactement contraire (c'est-à-dire qui ne diffère du premier que par le changement de direction de toutes les vitesses), car l'état contraire d'un état organisé est encore toujours un autre état organisé.

L'état qui se présente comme le plus probable, et que nous appelons *la répartition des vitesses de Maxwell*, parce que Maxwell, le premier, en a trouvé l'expression mathématique dans un cas particulier, n'est nullement un état unique se distinguant d'une façon spéciale et auquel on puisse opposer des répartitions de vitesses infiniment plus nombreuses, ne suivant pas la loi de Maxwell; bien au contraire, ce qui le distingue, c'est ce fait que l'immense majorité des répartitions possibles, comptées toutes sans distinction aucune, ont les propriétés caractéristiques de la répartition de Maxwell, et que le nombre des répartitions possibles de vitesses s'écartant notablement de la loi de Maxwell est infiniment petit comparé au nombre de celles qui la suivent. Le critérium d'égalité de probabilité ou d'égalité

vraisemblance de différentes répartitions d'états est toujours fourni par le théorème de Liouville.

Pour expliquer la concordance des résultats calculés d'après cette hypothèse et des phénomènes réellement observés, on peut admettre qu'un système mécanique énormément compliqué fournit une bonne représentation du monde dans l'hypothèse suivante : tout l'ensemble de ce système, ou tout au moins une fraction considérable, celle qui nous entoure, s'est trouvée au début dans un état très organisé, donc très peu probable. Si c'est là le cas, toutes les fois que deux ou plusieurs parcelles de ce système viendront à exercer une action l'une sur l'autre, le système qu'elles forment se trouvera aussi primitivement dans un état organisé, et quand il restera abandonné à lui-même, il arrivera rapidement à l'état dénué d'organisation le plus probable.

#### 88. — Sur le retour d'un système à son ancien état.

Nous ajouterons encore les remarques suivantes :

1. Ce n'est en aucune façon le signe avec lequel on compte les temps qui constitue la différence caractéristique entre un état organisé et un état dénué d'organisation. Si, dans l'état que l'on a adopté comme état initial de la représentation mécanique de l'univers, on venait à inverser exactement les directions de toutes les vitesses sans changer ni leurs grandeurs ni les positions des parties du système ; si l'on parcourait, pour ainsi dire, à reculons, les différents états du système, ce serait encore un état non probable par lequel on débiterait et un état plus probable qu'on atteindrait par la suite. C'est seulement pendant le laps de temps qui conduit d'un état initial très peu probable à un état ultérieur beaucoup plus probable, que les états se transforment d'une façon différente dans la direction positive des temps et dans la direction négative.

2. Le passage d'un état organisé à un état non organisé est seulement extrêmement probable. Le passage inverse présente aussi une certaine probabilité calculable, bien que sa faiblesse dépasse l'imagination, et cette probabilité ne tend vers zéro, en fait, que dans le cas limite où le nombre des molécules devient infini. Donc, le fait qu'un système fermé composé d'un nombre fini de molécules, qui présentait au début un état organisé, et qui est passé ensuite à un

état dénué d'organisation, vient à reprendre à nouveau un état organisé, après l'écoulement d'un laps de temps de longueur inouïe quand le nombre des molécules est énorme, non seulement n'est pas un démenti donné à notre théorie, mais en est une confirmation.

Il ne faut cependant pas se représenter les choses comme si deux gaz, primitivement superposés, sans être mélangés dans un vase d'une capacité de  $\frac{1}{10}$  de litre, pourvu de parois sans action sur le gaz et parfaitement polies, se mélangeaient, puis, au bout de quelques jours, se séparaient à nouveau, puis se mélangeaient encore, et ainsi de suite. On trouve plutôt, en appliquant les mêmes principes qui m'ont déjà servi dans un calcul analogue (<sup>1</sup>), que c'est seulement au bout d'un temps encore énorme comparé à  $10^{10^{10}}$  années, après le premier mélange, qu'il se produirait une séparation partielle qu'on ait des chances de pouvoir observer. On conviendra qu'il revient pratiquement au même de dire que cela ne se produira *jamaïs*, si l'on songe que, durant le même laps de temps, d'après les lois des probabilités, il devrait se trouver plusieurs années pendant lesquelles, par simple coïncidence fortuite, tous les habitants d'une grande ville se suicideraient le même jour, ou bien pendant lesquelles toutes les maisons de la même ville prendraient feu isolément le même jour, également par simple hasard; cependant, les compagnies d'assurances, d'accord avec l'expérience, ont raison de ne pas prendre de tels hasards en considération. Si des probabilités aussi faibles, et même d'autres encore beaucoup plus grandes comparées à la précédente, n'étaient pas pratiquement regardées comme identiques à des impossibilités, personne ne pourrait compter sur l'arrivée de la nuit à la fin de la journée et sur la venue, après la nuit prochaine, d'un autre jour.

Nous avons surtout dirigé ici notre attention sur ce qui se passe dans les gaz et calculé la fonction H dans ce cas. Cependant, les lois des probabilités qui régissent le mouvement des atomes dans les solides et les liquides ne diffèrent évidemment pas au point de vue qualitatif de celles qui sont valables pour les gaz; aussi le calcul de la fonction H, qui correspond à l'entropie, peut présenter, en ce qui concerne les solides et les liquides, des difficultés mathématiques plus grandes, mais n'en offre pas d'essentiellement nouvelles.

---

(<sup>1</sup>) *Wied. Ann.*, t. LVII, 1896, p. 783.

## 89. — Relations avec le deuxième principe de la Thermodynamique.

Si donc nous nous représentons l'univers sous la forme d'un système mécanique de dimensions colossales, composé d'un nombre énorme d'atomes, provenant d'un état initial complètement organisé et possédant encore actuellement un état organisé au moins dans ses parties essentielles, nous déduisons de cette hypothèse des conséquences qui concordent parfaitement en apparence avec les faits observés. Mais, au point de vue purement théorique, je pourrais dire philosophique, par opposition au point de vue de la Thermodynamique générale, qui repose sur une base purement phénoménologique, cette conception présente certains côtés nouveaux. La Thermodynamique générale procède de ce fait fondamental que tous les phénomènes naturels, autant que nos observations ont pu les atteindre, se sont toujours, jusqu'à présent, comportés comme irréversibles. Selon les principes de la phénoménologie, la Thermodynamique générale formule donc son second principe de telle sorte que l'irréversibilité de tous les phénomènes naturels, sans restriction, est posée comme un soi-disant axiome, exactement comme la Physique générale, conçue au point de vue purement phénoménologique, pose comme axiome la divisibilité illimitée et indéfinie de la matière.

Or, les équations différentielles de l'élasticité et de l'Hydrodynamique, qui reposent sur ce dernier axiome, demeureront toujours, comme donnant les expressions approchées les plus simples des résultats expérimentaux, la base de la description phénoménologique d'un groupe considérable de faits naturels; il en sera exactement de même des formules de la Thermodynamique générale. Il n'est jamais venu à l'idée de personne d'exiger, par amour pour la théorie moléculaire, qu'elle soit universellement imposée. Mais aussi, il est bon d'éviter l'autre opinion extrême, le dogme de la sacro-sainte phénoménologie.

Mais les équations différentielles ne représentent qu'une méthode mathématique de compter, dont la signification précise ne peut être saisie qu'à l'aide de représentations utilisant un nombre très grand, mais fini d'éléments (<sup>1</sup>). De même, à côté de la Thermodynamique

(<sup>1</sup>) BOLTZMANN, *Die Unentbehrlichkeit der Atomistik i. d. Naturwissenschaft* (Wien. Sitzungsber., t. CV, 1896, p. 907). — *Wied. Ann.*, t. LX, 1897, p. 231. — *Ueber die Frage nach der Existenz der Vorgänge in der unbelebten Natur* (Wien. Sitzungsber., t. CVI, janvier 1897, p. 83).

générale, et sans diminuer son importance qu'on ne doit jamais chercher à restreindre, il est également indispensable pour approfondir notre connaissance de la nature, de développer les images mécaniques et de les rendre palpables : et cela non pas malgré ce fait qu'elles ne sont pas recouvertes de toutes pièces par la Thermodynamique générale, et qu'elles offrent des perspectives sur des horizons nouveaux, mais précisément à cause de ce fait. La Thermodynamique générale est indissolublement liée à l'irréversibilité absolue de tous les phénomènes naturels sans restriction. Elle admet une fonction (l'entropie), dont la valeur, dans chaque phénomène naturel, ne peut jamais varier que dans un seul sens, à savoir : croître. Chaque état de l'univers diffère donc de tout état antérieur par une valeur de l'entropie sensiblement plus grande. Tous les phénomènes de la nature sont provoqués par l'écart existant entre la valeur actuelle de l'entropie et sa valeur maximum et cette différence va constamment en décroissant. Malgré l'invariabilité du montant total de l'énergie, son pouvoir de transformation ira donc toujours en diminuant, les phénomènes naturels seront de plus en plus ternes et toute restauration de l'ancienne valeur de l'entropie sera exclue.

On ne peut pas affirmer qu'une telle conséquence soit en contradiction avec l'expérience, puisqu'elle repose sur nos observations actuelles; mais on avouera qu'il n'est guère satisfaisant de considérer *a priori* comme absolument nécessaire l'extension à l'univers tout entier d'une telle conclusion, basée sur l'expérience. La découverte d'un expédient satisfaisant de toute façon, que l'on regarde le temps comme infini ou bien comme formant un anneau fermé, paraît bien désirable.

En tout cas, nous regarderons plutôt ce caractère irréversible du temps, qui nous est donné par l'expérience, comme une simple apparence due au point de vue particulier et restreint auquel nous nous plaçons.

#### 90. — Application à l'univers.

Demandons-nous à présent si l'irréversibilité de la durée, révélée par l'expérience pour tous les phénomènes naturels que nous connaissons, est compatible avec la notion d'un univers illimité; si le caractère de grandeur dirigée avec lequel la suite des temps nous apparaît comme donnée, est compatible avec une suite des temps infinie ou bien avec une suite des temps considérée comme formant un anneau fermé.

Si l'on veut pouvoir répondre affirmativement, il faut employer, comme image de l'univers, un système dont les variations avec le temps soient données par des équations dans lesquelles la direction positive et la direction négative de la durée jouent le même rôle, et qui permettent pourtant d'expliquer, par une hypothèse spéciale, l'apparence d'irréversibilité observée pendant de longs intervalles de temps. On y parvient précisément dans la conception atomistique de l'univers.

On peut se représenter le monde comme un système mécanique composé d'un nombre énorme de particules, et de durée immensément longue, de sorte que les dimensions de notre monde stellaire d'étoiles fixes soient minuscules comparées à l'étendue de l'univers, et que la durée des temps que nous qualifions d'ères éternelles (*Æonen*) soit insignifiante comparée à la durée de l'univers. Dans cet univers, règne presque partout l'équilibre thermique, et, par suite, la mort; mais on y trouve par-ci par-là des domaines relativement petits, de la dimension de notre monde stellaire (nous les appellerons des *mondes individuels*), qui, pendant la durée relativement courte de l'ordre des ères, s'écartent notablement de l'équilibre thermique, ceux pour lesquels la probabilité des états croît étant tout aussi nombreux que ceux pour lesquels elle décroît. Pour l'univers tout entier, les deux directions du temps sont donc impossibles à distinguer, de même que dans l'espace, il n'y a ni dessus ni dessous. Mais, de même qu'en une région déterminée de la surface de notre planète, nous considérons comme le dessous la direction qui va vers le centre de la Terre, de même un être vivant dans une phase déterminée du temps et habitant un tel monde individuel, désignera la direction de la durée qui va vers les états les moins probables autrement que la direction contraire : la première sera pour lui le passé ou le commencement, et la seconde l'avenir ou la fin; et, d'après cette désignation, pour le même petit domaine isolé dans l'univers, on aurait toujours, *au début du temps*, un état improbable. Cette méthode me semble la seule qui permette de concevoir le deuxième principe de la Thermodynamique, la mort thermique de chaque monde individuel, sans entraîner une modification irréversible de l'univers tout entier depuis un état initial déterminé jusqu'à un état final définitif.

Assurément personne ne prendra de telles spéculations pour d'importantes découvertes, ni pour le but le plus élevé de la Science, comme le faisaient les anciens philosophes. Mais, il n'est pas du tout certain qu'il soit juste de les tourner en dérision et de les regarder



comme tout à fait oiseuses. Qui sait si elles n'élargissent pas l'horizon de notre cercle d'idées et ne font pas aussi avancer la connaissance des données de l'expérience, en augmentant la mobilité de nos pensées ?

Le fait que le passage d'un état probable à un état non probable ne s'accomplit pas aussi souvent que le passage inverse, pourrait s'expliquer suffisamment en supposant que l'état initial de l'univers entier qui nous entoure était très peu probable; cette hypothèse entraîne la conséquence suivante : un système arbitraire de corps qui agissent mutuellement possédera, en général, au début un état non probable. Mais, pourrait-on objecter, le passage d'un état probable à un état qui ne l'est pas, devrait bien se produire çà et là et parvenir à l'observation. A cela précisément répondent les considérations cosmologiques qui viennent d'être esquissées. Les données numériques sur la rareté extrême, inimaginable du passage d'un état probable à un état moins probable, produit dans un espace de dimensions mesurables pendant un temps de durée observable, expliquent qu'un tel passage soit si extraordinairement rare et puisse échapper à toute observation dans ce que nous avons appelé un *monde individuel*, ou plus spécialement dans le nôtre.

Dans l'univers tout entier, dans l'ensemble de tous les mondes individuels il existe, en fait, des phénomènes se succédant dans l'ordre inverse. Mais les êtres qui les observent comptent peut-être aussi le temps en allant des états les moins probables vers les états les plus probables, et l'on ne pourra jamais découvrir s'ils comptent le temps d'une façon inverse de la nôtre, car ils sont séparés de nous, dans le temps, par des ères éternelles, et dans l'espace par  $10^{10^{10}}$  fois la distance de Sirius et, par-dessus le marché, leur langage n'a aucun rapport avec le nôtre.

On peut rire, soit, mais on conviendra que l'image de l'univers que je viens de développer est acceptable, qu'elle ne contient aucune contradiction en elle-même; et aussi qu'elle n'est pas inutile puisqu'elle nous ouvre plusieurs points de vue nouveaux et qu'elle stimule non seulement la spéculation, mais même l'expérimentation (par exemple, sur les limites de la divisibilité de la matière, la grandeur des sphères d'action et les écarts qui en résultent par rapport aux équations du continu en Hydrodynamique, diffusion, conductibilité thermique, etc.), alors qu'aucune autre théorie ne pourrait le faire.

### 91. — Emploi du calcul des probabilités en Physique moléculaire.

On pourrait mettre en doute la légitimité des applications du calcul des probabilités qui ont été faites dans le cours de cet Ouvrage. Mais comme ce mode de calcul a été mis à l'épreuve dans un si grand nombre de cas plus particuliers, je ne vois vraiment aucune raison pour en contester l'application aux phénomènes naturels d'espèce plus générale.

On ne peut naturellement pas justifier avec rigueur l'application du calcul des probabilités au mouvement moléculaire dans les gaz, à l'aide des équations différentielles du mouvement des molécules. Cette justification résulte bien plutôt du nombre considérable des molécules gazeuses et de la longueur de leur chemin moyen; de là vient que la constitution de la région du gaz où une molécule déterminée subit un certain choc est complètement indépendante de celle de la région où elle a subi le choc précédent. En réalité, cette indépendance ne serait rigoureuse que pour un nombre infini de molécules gazeuses et un temps de durée arbitraire. Pour un nombre fini de molécules, se déplaçant dans un vase invariable, à parois parfaitement polies et n'exerçant aucune action sur le gaz, la loi de répartition des vitesses de Maxwell ne serait pas valable absolument sans réserves et pour toutes les époques (<sup>1</sup>).

Mais, dans la pratique, des perturbations proviennent toujours des parois, qui conservent chaque périodicité due au nombre fini des molécules. En tout cas, la légitimité de l'application du calcul des probabilités à la théorie des gaz n'est jamais démentie, elle est bien plutôt confirmée par la périodicité du mouvement d'un système fermé fini qui se produit pendant une durée de l'ordre des ères, et puisqu'elle conduit à une représentation de l'univers bien cohérente dans

(<sup>1</sup>) Dans la Bibliographie relative à ce sujet je citerai seulement :

LOSCHMIDT, *Ueber den Zustand der Wärmegleichgewichts eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwere* (Wien. Sitzungsber., 2<sup>e</sup> série, t. LXXIII, 1876, p. 139).

BOLTZMANN, *Wien. Sitzungsber.*, 2<sup>e</sup> série, t. LXXV, 1877, p. 67; t. LXXVI, 1878, p. 373; t. LXXVIII, 1878, p. 740. — *Almanach der Wiener Akademie*, 1886. — *Nat.*, t. II, 28 febr. 1895, p. 413. — *Leçons sur la théorie des gaz*, I<sup>re</sup> Partie, p. 40 de la trad. — *Wied. Ann.*, t. LVII, 1896, p. 773; t. LX, 1897, p. 392. — *Klein's math. Ann.*, t. L, 1898, p. 325.

BURBURY, *Nat.*, t. XXII, nov. 1894.

BRYAN, *Amer. Journ.*, t. XIX, p. 283.

ZERMELO, *Wied. Ann.*, t. LVII, 1896, p. 485; t. LIX, 1896, p. 793.

toutes ses parties, donnant une impulsion aussi bien au domaine spéculatif qu'au domaine expérimental, il est légitime de la conserver dans la théorie des gaz.

D'ailleurs, cette théorie mise à part, nous voyons le calcul des probabilités jouer encore un rôle en Physique. La célèbre méthode de calcul des erreurs de Gauss a été éprouvée dans des recherches de pure physique, de même que les calculs d'assurances par les résultats de la statistique. C'est grâce aux lois des probabilités que les sons à l'unisson dans l'orchestre se renforcent régulièrement et ne s'annulent pas de temps en temps par interférence fortuite; ce sont elles qui expliquent aussi la nature de la lumière non polarisée.

Il est aujourd'hui à la mode d'entrevoir les temps où notre conception de la nature aura été complètement modifiée; je puis donc mentionner encore ceci : les équations fondamentales du mouvement des molécules individuelles pourraient bien se montrer de simples formules d'approximation, indiquant des valeurs moyennes; ces moyennes résulteraient, d'après les lois des probabilités, de l'action d'ensemble de très nombreux individus se mouvant chacun pour son compte et constituant le milieu environnant; de même, par exemple, qu'en Météorologie les lois s'appliquent toujours seulement aux valeurs moyennes, tirées d'abord, d'après le calcul des probabilités, d'une longue série d'observations. Il est vrai que ces individus devraient être si nombreux et agir si rapidement que l'on obtiendrait déjà les valeurs moyennes exactes au bout d'un temps de l'ordre de  $\frac{1}{1000000}$  de seconde.

## 92. — L'équilibre thermique déduit du renversement de la suite des temps.

Une méthode de démonstration de l'équation (266) en relation avec les considérations qui précèdent a été indiquée d'abord par Maxwell (1) et développée ultérieurement par Planck (2). Imaginons un mélange d'un nombre quelconque de gaz parfaits de constitutions arbitraires, entouré de parois immobiles, rigides, sans action sur les gaz; nous appellerons ce mélange notre système mécanique.

(1) *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> série, t. XXXV, 1868, p. 187. — *Scient. papers*, t. II, p. 45.

(2) *Sitzungsber. d. bayr. Acad.*, t. XXIV, nov. 1894. — *Wied. Ann.*, t. LV, 1895, p. 221.

Supposons que  $\mu$  coordonnées

$$p_1, p_2, \dots, p_\mu$$

déterminent la position de toutes les particules constituantes d'une molécule d'une espèce gazeuse, que nous appellerons la *première espèce*, et que  $\nu$  coordonnées

$$p_{\mu+1}, p_{\mu+2}, \dots, p_{\mu+\nu}$$

déterminent la position de toutes les particules d'une molécule d'une autre espèce (la *seconde espèce*). Soient

$$q_1, q_2, \dots, q_\mu, \quad q_{\mu+1}, \dots, q_{\mu+\nu}$$

les quantités de mouvement correspondantes.

Nous admettrons que, à l'exception de quelques rares états, tous les états initiaux conduisent peu à peu à des états probables que le système garde toujours pendant un temps énorme comparé au temps pendant lequel il prend des états improbables. Pour tous les états probables, les valeurs moyennes des différentes grandeurs doivent être identiques dans chaque même petit domaine, bien que, d'ailleurs, les molécules individuelles y soient encore réparties de la façon la plus variée et y puissent prendre les états les plus différents.

Désignons à présent par

$$(290a) \quad f_1(p_1, p_2, \dots, q_\mu) dp_1 dp_2 \dots dq_\mu$$

la probabilité pour qu'une molécule de première espèce ait ses variables

$$(291) \quad p_1, p_2, \dots, q_\mu$$

comprises entre les limites

$$(292) \quad p_1 \text{ et } p_1 + dp_1, \quad p_2 \text{ et } p_2 + dp_2, \quad \dots, \quad q_\mu \text{ et } q_\mu + dq_\mu,$$

et définissons-la comme il suit : nous considérons notre système pendant un long laps de temps  $T$ , durant lequel il reste continuellement dans des états probables. Alors, par définition, la probabilité pour qu'une molécule de première espèce ait les valeurs des variables (291) comprises entre les limites (292), est égale au rapport de la somme de tous les intervalles de temps pendant lesquels les variables (291), pour n'importe quelle molécule de première espèce, sont comprises entre les limites (292), au produit du temps total  $T$ , par le nombre des molécules de première espèce.

Le laps de temps  $T$  pourrait contenir aussi des temps pendant lesquels le système possède un état non probable, ces états étant d'ailleurs extraordinairement rares. On doit seulement exclure les états singuliers qui s'écartent longtemps d'un état probable. Si, pendant un temps court, les variables (291) sont comprises simultanément entre les limites (292) pour deux ou trois molécules de première espèce, ces intervalles de temps doivent être comptés deux ou trois fois, selon le cas.

Soit, d'une façon analogue à l'expression (290),

$$(293) \quad f_2(p_{\mu+1}, p_{\mu+2}, \dots, q_{\mu+\nu}) dp_{\mu+1} dp_{\mu+2} \dots dq_{\mu+\nu}$$

la probabilité pour qu'une molécule de deuxième espèce ait les valeurs de ses variables

$$(294) \quad p_{\mu+1}, p_{\mu+2}, \dots, q_{\mu+\nu}$$

comprises entre les limites

$$(295) \quad p_{\mu+1} \text{ et } p_{\mu+1} + dp_{\mu+1}, \quad p_{\mu+2} \text{ et } p_{\mu+2} + dp_{\mu+2}, \quad \dots, \\ q_{\mu+\nu} \text{ et } q_{\mu+\nu} + dq_{\mu+\nu}.$$

Supposons maintenant les limites (292) et (295) choisies de telle façon que les deux molécules, à cet instant précis, n'exercent pas encore d'actions mutuelles, mais soient sur le point d'en exercer. Nous appellerons *choc de l'espèce A* l'espèce d'action mutuelle qui se réalise de cette façon.

Dans ces conditions, d'une façon analogue à la formule (122), la formule

$$(296) \quad f_1(p_1, \dots, q_\mu) f_2(p_{\mu+1}, \dots, q_{\mu+\nu}) dp_1, \dots, dq_{\mu+\nu}$$

donne la probabilité pour que les molécules d'un couple <sup>(1)</sup> aient les valeurs de leurs variables (291) et (294) respectivement comprises entre les limites (292) et (295); pour abrégé, nous dirons qu'elle donne la probabilité d'un choc de l'espèce A.

A présent, depuis le moment où pour n'importe quel couple de molécules composé de la molécule B de première espèce et de la molécule C de seconde espèce, les valeurs des variables (291) et (294) sont entrées dans les limites (292) et (295), il doit s'être écoulé un

(1) Par couple de molécules, nous désignerons toujours, dans ce qui suit, l'ensemble de deux molécules dont l'une est de première espèce et l'autre de seconde espèce.

temps déterminé  $t$ , plus long que le temps pendant lequel dure, dans n'importe quel choc, l'action mutuelle des deux molécules. Les valeurs des variables (291) et (294), pour les molécules B et C, doivent, à l'instant où le temps  $t$  prend fin, être comprises entre les limites

$$(297) \quad P_1 \text{ et } P_1 + dP_1, \quad \dots, \quad Q_{\mu+\nu} \text{ et } Q_{\mu+\nu} + dQ_{\mu+\nu}.$$

À la fin de l'intervalle de temps désigné plus haut par  $T$ , renversons les directions de toutes les vitesses des particules constituantes de toutes les molécules, sans modifier en quoi que ce soit la grandeur absolue de ces vitesses ou les positions des particules. Le système parcourra alors, mais exactement dans l'ordre inverse, toute la série d'états qu'il a parcourue précédemment pendant le temps  $T$ . Nous appellerons cette seconde série d'états l'*opération inverse*, par opposition à la série d'états que nous avons considérée tout d'abord et qui était parcourue pendant le temps  $T$ , série que nous appellerons l'*opération directe*.

Dans l'opération inverse, le cas où les variables (291) et (294) caractérisant un couple de molécules ont leurs valeurs comprises entre les limites

$$(298) \quad \left\{ \begin{array}{l} P_1 \text{ et } P_1 + dP_1, \quad \dots, \quad P_{\mu+\nu} \text{ et } P_{\mu+\nu} + dP_{\mu+\nu}, \\ -Q_1 \text{ et } -Q_1 - dQ_1, \quad \dots, \quad -Q_{\mu+\nu} \text{ et } -Q_{\mu+\nu} - dQ_{\mu+\nu}, \end{array} \right.$$

se présentera exactement aussi souvent que, dans l'opération directe, le cas où les mêmes variables sont comprises entre les limites (292) et (295).

Admettons tout d'abord que, dans notre système, deux états pour lesquels toutes les coordonnées et toutes les grandeurs absolues des vitesses ont des valeurs identiques, et dans lesquels les directions des vitesses seules ont des orientations exactement contraires, présentent toujours la même probabilité. Nous désignerons cette hypothèse sous le nom d'*hypothèse A*. Elle est justifiée d'elle-même, dans le cas où les molécules sont de simples points matériels ou des corps rigides de forme arbitraire, et aussi dans plusieurs autres cas; dans d'autres, il est vrai, la preuve fait encore défaut.

Alors, dans l'opération inverse, le cas où les variables caractérisant un couple de molécules ont leurs valeurs comprises entre les limites (297) se présentera donc aussi souvent que, dans l'opération directe, le cas où ces variables ont leurs valeurs comprises entre les limites (292) et (295). Mais l'opération inverse consiste également en

une très longue série d'états pour lesquels les variables prennent les valeurs les plus différentes. Ces états ne peuvent donc pas consister exclusivement ou principalement en états singuliers; ils doivent bien plutôt, pour l'immense majorité, consister en états très probables. Les différentes valeurs moyennes, dans l'opération inverse, doivent donc être les mêmes que dans l'opération directe, et la probabilité pour que les variables caractérisant un couple de molécules aient leurs valeurs comprises entre les limites (297) doit être donnée par une expression

$$f_1(P_1, \dots, Q_\mu) f_2(P_{\mu+1}, \dots, Q_{\mu+\nu}) dP_1 \dots dQ_{\mu+\nu},$$

complètement analogue à l'expression (296), d'après ce qui a été dit. Mais, d'après le théorème de Liouville, on a

$$dp_1 \dots dq_{\mu+\nu} = dP_1 \dots dQ_{\mu+\nu},$$

d'où l'on tire enfin l'équation

$$(299) \quad f_1(p_1, \dots, q_\mu) f_2(p_{\mu+1}, \dots, q_{\mu+\nu}) = f_1(P_1, \dots, Q_\mu) f_2(P_{\mu+1}, \dots, Q_{\mu+\nu}),$$

et, par suite, l'équation (266) est démontrée pour toutes les espèces de chocs possibles.

### 93. — Démonstration à l'aide d'une série cyclique composée d'un nombre fini d'états.

Si nous ne voulons pas faire l'hypothèse A qui, en fait, n'est nullement évidente dans tous les cas, nous pouvons établir la démonstration, comme au n° 81, au moyen d'un cycle fermé de transformation. Nous supposerons, pour simplifier, toutes les molécules identiques et considérerons la série de chocs

$$(300) \quad \left( \begin{matrix} 2, & 1 \\ 3, & 4 \end{matrix} \right), \quad \left( \begin{matrix} 4, & 3 \\ 5, & 6 \end{matrix} \right), \quad \left( \begin{matrix} 6, & 5 \\ 7, & 8 \end{matrix} \right), \quad \dots, \quad \left( \begin{matrix} a, & a-1 \\ 1, & 2 \end{matrix} \right).$$

Ici, et dans ce qui suit, les désignations sont exactement celles du n° 81. La probabilité du premier de ces chocs est  $C_{3,4}^{2,1} \omega_1 \omega_2$ , celle du suivant,  $C_{5,6}^{4,3} \omega_3 \omega_4$ , etc. Mais, d'après le théorème de Liouville, on a

$$C_{3,4}^{2,1} = C_{5,6}^{4,3} = C_{7,8}^{6,5} = \dots = C,$$

en désignant par C sans indice la valeur commune de tous ces coefficients; les probabilités des différents chocs énumérés dans la

série (300) sont donc, dans l'ordre où ils ont été écrits,

$$C\omega_1\omega_2, C\omega_3\omega_4, C\omega_5\omega_6, \dots, C\omega_{a-1}\omega_a.$$

Nous imaginerons maintenant la série totale des changements d'états de notre système, inversée de la façon déjà souvent décrite. Nous devons obtenir encore une répartition stationnaire d'états. La probabilité de n'importe quel choc déterminé doit donc être la même dans la série inversée d'états, et dans la série primitive. D'ailleurs, dans la série inversée des états, la probabilité du dernier choc de la série (300) est  $C\omega_1\omega_2$ , celle de l'avant-dernier  $C\omega_{a-1}\omega_a$ , etc. On doit donc avoir

$$\omega_1\omega_2 = \omega_{a-1}\omega_a = \omega_{a-3}\omega_{a-2} = \dots = \omega_3\omega_4.$$

Comme ces équations sont valables pour les différentes espèces de chocs, l'équation (266) est démontrée à nouveau.

Il me semble que j'ai développé ici *in extenso* l'idée que Maxwell a déjà indiquée (*Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> série, t. XXXV, 1868, p. 187; *Scient. pap.*, t. II, p. 45) dans le passage qui commence par ces mots : « This is therefore a possible form of the final distribution of velocities; it is also the only form. »





## COMPLÈMENT AU N° 73, P. 209.

Signification de la constante  $b$  de la loi de Van der Waals.(P<sup>r</sup> BOLTZMANN et D<sup>r</sup> MACHE), août 1899, Jubilé Stokes.

On peut partir des considérations du n° 73, p. 208, . . . , pour établir l'équation d'état dans le cas où la sphère d'action ne comprend pas un grand nombre de molécules. La formule (233) de ce paragraphe fait connaître le rapport du nombre de paires d'atomes  $n_2$  au nombre d'atomes simples  $n_1$ , en supposant que l'espace critique est un feuillet sphérique, et que la chaleur de séparation est constante et égale à  $\chi$ . Si cette chaleur est une fonction  $f(r)$  de la distance des centres  $r$ , la formule (233) doit être remplacée par la suivante :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{2\pi n_1}{V} \int_{\sigma}^{\sigma+\delta} r^2 dr e^{2hf(r)}.$$

En particulier, si l'attraction est constante dans l'épaisseur  $\delta$  de l'espace critique,

$$2hf(r) = 2hC(\sigma + \delta - r), \quad 2hC = c,$$

on obtient, après avoir effectué l'intégration,

$$n_2 = \frac{2\pi n_1^2}{Vc^2} \left\{ e^{c\delta} [1 + (c\sigma + 1)^2] - [1 + (c\sigma + c\delta + 1)^2] \right\} = \frac{k}{2} n_1^2.$$

Mais, dans un gaz mixte contenant  $n_1$  molécules d'une espèce,  $n_2$  d'une autre, on a toujours

$$pV = (n_1 + n_2) MRT.$$

Soit  $a$  le nombre total des molécules lorsque la dissociation est complète, on a

$$a = n_1 + 2n_2 = n_1 + kn_1^2, \quad n_1 + n_2 = a - \frac{k}{2} a^2,$$

d'où

$$pV = a MRT - a^2 \frac{k}{2} MRT.$$

Introduisant la constante  $\mathfrak{R}$  de ce gaz particulier, et le volume spécifique  $\nu = V : am$ ,

$$p = \frac{\mathfrak{R} T}{\nu} - \frac{A}{\nu^2}.$$

Mais il faut <sup>(1)</sup> soustraire de  $\nu$  l'espace occupé par les sphères de protection des molécules,  $\rho = \frac{1}{m} \cdot \frac{4}{3} \pi \sigma^3$ ; nous obtenons ainsi l'équation d'état

$$p = \frac{\mathfrak{R} T}{\nu - \rho} - \frac{A}{(\nu - \rho)^2}.$$

Développant l'expression de  $k$  en série, on a pour  $A$  :

$$A = \frac{\mathfrak{R} T}{m} 2 \pi \sigma^2 \delta \sum_{n=1}^{n=\infty} (c \delta)^{n-1} \left[ \frac{1}{n!} + \frac{2 \frac{\delta}{\sigma}}{(n+1)!} + \frac{2 \left(\frac{\delta}{\sigma}\right)^2}{(n+2)!} \right].$$

La loi d'attraction étant indépendante de la température,  $c = 2 h C$  est en raison inverse de  $T$ . Introduisons, pour abrégier, les constantes

$$\frac{2 \pi \sigma^2 \delta}{m} = \alpha, \quad \frac{C \delta}{m \mathfrak{R}} = \beta, \quad \frac{\sigma}{\delta} = \varepsilon,$$

d'où

$$\rho = \frac{2}{3} \alpha \varepsilon,$$

l'équation d'état devient

$$p = \frac{\mathfrak{R} T}{\nu - \frac{2}{3} \alpha \varepsilon} - \frac{\alpha \mathfrak{R} T}{(\nu - \frac{2}{3} \alpha \varepsilon)^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{\beta}{T}\right)^{n-1} \left(\frac{1}{n!} + \frac{2}{(n+1)! \varepsilon} + \frac{2}{(n+2)! \varepsilon^2}\right).$$

Signification des constantes :

$\alpha$  est la moitié du volume occupé par l'espace critique, relatif à l'unité de masse;

$\beta \mathfrak{R}$  est le potentiel de l'attraction à la surface de la sphère de protection;

$\varepsilon$  est le rapport du diamètre moléculaire à l'épaisseur dans laquelle l'attraction se fait sentir.

L'équation (233) d'où nous sommes partis suppose le nombre des molécules triples négligeable devant le nombre des molécules

(1) Voir nos 4, 5, 6 et 52, 53, 61.

doubles; l'équation d'état qui vient d'être obtenue suppose donc que les écarts de la loi de Boyle-Charles restent petits.

Le deuxième terme qui donne la pression interne ne doit donc pas être trop grand. La compressibilité de l'acide carbonique donne pour  $\epsilon$  une valeur voisine de 100; le domaine d'attraction semble donc petit par rapport au diamètre de la molécule.

Quelle que soit la loi de  $f(r)$ , sous la même restriction relative à l'étendue du domaine attractif, on retrouve la même forme

$$p = \frac{RT}{v - \rho} - \frac{A}{(v - \rho)^2}.$$

L'existence d'un nombre appréciable de molécules triples, quadruples, etc., introduirait des termes en  $(v - \rho)^{-3}$ ,  $(v - \rho)^{-4}$ , ...;  $p$  apparaîtrait ainsi développé en série de puissances négatives de  $v - \rho$ , comme l'a déjà indiqué le Pr Jäger; mais la détermination des coefficients paraît extrêmement difficile.



### NOTE III.

#### Sur les conditions de l'état permanent.

1. Considérons d'abord, avec Gibbs, un ensemble de systèmes indépendants. Chaque système représente une molécule; l'ensemble d'un très grand nombre de systèmes représente une certaine masse de gaz; les systèmes sont indépendants tant qu'il ne se produit pas de chocs, ou de rencontres. Nous examinerons l'effet des rencontres ultérieurement.

L'état de chaque système est défini par  $n$  coordonnées  $q$ , et  $n$  moments  $p$ . Pour un même système, l'énergie totale  $E$ , somme de l'énergie cinétique  $T$  et de l'énergie potentielle interne et externe provenant d'un champ permanent  $V$ , le même pour tous les systèmes, est constante, et l'on a

$$(1) \quad \frac{\partial q_m}{\partial t} = \frac{\partial E}{\partial p_m}, \quad \frac{\partial p_m}{\partial t} = - \frac{\partial E}{\partial q_m}.$$

Ces équations définissent les  $q, p$  en fonction des valeurs initiales et du temps  $t$ .

Le langage de la cinétique des milieux continus dans l'espace à  $2n$  dimensions donne de la clarté aux énoncés. Dans cet espace, où les  $2n$  coordonnées sont les  $q, p$ , un système part du point  $(q, p)_0$  et suit une trajectoire déterminée. Des  $2n$  intégrales des équations (1),  $2n - 1$  peuvent être prises indépendantes du temps et définissent la forme de la trajectoire,

$$\psi_1 = 0, \quad \dots, \quad \psi_{2n-1} = 0;$$

elles ont la même valeur tout le long d'une trajectoire. Une dernière intégrale

$$t - t_0 = \psi_{2n}$$

définit la loi du parcours en fonction du temps;  $\psi_{2n}$  varie d'un point à l'autre d'une même trajectoire.

Chaque trajectoire est d'ailleurs unique sans points doubles, sans branchements, si nous admettons que, en l'absence de chocs, l'état du système est entièrement défini, sans ambiguïté, par un quelconque de ses états antérieurs.

Nous prendrons maintenant  $\psi_1, \dots, \psi_{2n}$  comme coordonnées au lieu des  $q, p$ .

2. Cela posé, cherchons la condition d'état permanent le long d'une trajectoire. Un nombre très grand de systèmes doit être distribué à chaque instant le long de cette trajectoire, de manière que cette distribution ne change pas avec le temps. Il faut donc, et il suffit que cette distribution soit indépendante de  $\psi_{2n}$ ; le nombre des systèmes doit être le même  $\rho d\psi_{2n}$  le long d'éléments d'arc  $d\psi_{2n}$  parcourus dans le même temps  $dt$ . Mais la densité  $\rho$  peut varier d'une manière quelconque d'une trajectoire à une autre, c'est-à-dire avec les  $2n - 1$  autres variables  $\psi_1, \dots, \psi_{2n-1}$  indépendantes du temps, qui définissent la forme et la position de la trajectoire, puisque aucun système ne passe d'une trajectoire à une autre. Parmi ces  $(2n - 1)$  variables indépendantes du temps se trouve l'énergie totale  $E$ , que nous prendrons pour  $\psi_{2n-1}$ . Ainsi, dans l'état permanent, la distribution des systèmes le long de la trajectoire peut être représentée par  $F(\psi_1, \dots, \psi_{2n-2}, E) \cdot d\psi_{2n}$ .

La distribution des trajectoires invariables dans l'espace, indépendante de  $\psi_{2n}$ , peut d'ailleurs, sans perte de généralité, être regardée comme uniforme en  $\psi_1, \dots, \psi_{2n-2}, E$ , et de densité 1; le nombre de

systèmes dans un espace  $d\psi_1 \dots d\psi_{2n-2} dE d\psi_{2n}$  est alors, en désignant par  $F$  une fonction arbitraire,

$$F(\psi_1, \dots, \psi_{2n-2}, E) d\psi_{2n} \cdot d\psi_1 \dots d\psi_{2n-2} dE,$$

lorsque l'état est permanent.

Ainsi, l'énergie totale  $E$  d'un système (molécule) n'est pas la seule variable dont dépende en général la densité de distribution des systèmes; il y a encore  $2n - 2$  combinaisons des  $n$  coordonnées  $q$  et des  $n$  moments  $p$  qui définissent l'état d'un système. Il en est évidemment de même lorsque les coordonnées  $q, p$  sont prises pour variables indépendantes. C'est ce que Boltzmann (n° 33, p. 87-88) explique, et il a bien soin de préciser que la distribution qu'il appelle *ergodique*, dans laquelle la densité ne dépend que de l'énergie de la molécule, est, non pas la distribution générale, mais seulement la plus simple. C'est à cette distribution ergodique que s'applique toute la suite du Chapitre III et, en particulier, l'importante conséquence relative à l'équipartition de l'énergie entre les momentôides. Le n° 35 donne seulement des raisons de croire que le résultat est valable aussi pour les corps chauds.

De même, Gibbs définit et étudie un ensemble *canonique* de systèmes, où la densité est une exponentielle de l'énergie, et, à la fin de son Livre seulement, arrive aux analogies thermodynamiques (1).

3. Alors se pose la question suivante : les conditions auxquelles l'ensemble et les systèmes composants sont astreints pour l'analogie thermodynamique laissent-elles subsister toute la généralité ou la restreignent-elles, et dans quelle mesure?

L'ensemble est toujours formé des mêmes systèmes, s'il est analogue à une masse déterminée de gaz; chaque système ne peut d'ailleurs subir que des déformations finies, s'il est l'analogue d'une molécule; par conséquent, le domaine de variation des  $q, p$ , ou des  $\psi$ , est limité, si les variables  $q, p$  ou  $\psi$  sont choisies de manière qu'à un système de valeurs des variables corresponde, sans ambiguïté, un état unique (forme, vitesse) du système, et *reciproquement*. Alors une trajectoire, prise arbitrairement, reste sur une étendue limitée en tous sens du domaine  $E = \text{const.}$  Deux cas peuvent se présenter : la trajectoire est fermée, ou indéfinie.

---

(1) Voir aussi : BRYAN, *Report on the present state of knowledge in thermodynamics*, 1892. — JEANS, *Phil. Mag.*, t. IV, 1902, p. 585.

Si la trajectoire est fermée, le mouvement du système est périodique.

Cette périodicité complète peut être exclue comme tout à fait invraisemblable dans les systèmes qui représentent des molécules. Outre le retour aux mêmes positions du centre de gravité et aux mêmes vitesses de translation, compatibles seulement avec certaines formes de parois (pour des systèmes indépendants les uns des autres), il faudrait en même temps le retour à la même forme et aux mêmes vitesses de déformation; or, pour de petites amplitudes et de petites vitesses vibratoires, la commensurabilité de toutes les périodes principales du système supposerait déjà une constitution bien particulière; cette condition serait pourtant nécessaire pour la périodicité des mouvements internes; mais, si on ne limite plus les déformations internes à celles dont l'énergie est une fonction quadratique des coordonnées, il n'y a même plus à parler de périodes normales indépendantes. Ainsi, la périodicité des mouvements internes, quelle que soit leur amplitude, et par conséquent celle du mouvement complet, ne pourrait appartenir qu'à des systèmes tout à fait exceptionnels; nous n'avons aucun indice que les molécules soient des systèmes de ce genre, au contraire, à en juger d'après les spectres d'émission.

4. Si le mouvement n'est pas périodique, il continue *indéfiniment* le long de la même trajectoire sans que celle-ci se referme jamais, sans que celle-ci ait aucun point double; la trajectoire est alors une sorte de spirale, de longueur infinie: car il n'y a pas de limite à la variation de  $t$ ; la trajectoire ne pourrait s'arrêter qu'en un point où le système serait immobile (car les  $q$  seraient constants au point limite), les moments  $p$  y seraient par conséquent tous nuls; le long de cette ligne, qu'on ne saurait plus qualifier de trajectoire, la permanence ne serait obtenue que par l'immobilité générale; ce serait une ligne, quelconque d'ailleurs, de l'étendue

$$p_1 = 0, \quad \dots, \quad p_n = 0.$$

Ainsi la trajectoire est une spirale infinie contenue dans un domaine limité en tous sens. Cette spirale peut avoir une ligne ou un point asymptote à ses deux extrémités. Mais, si elle n'en a pas, elle atteindra forcément les limites du domaine pour revenir en arrière sans rencontrer les spires déjà décrites (nous retomberions dans le cas du mouvement périodique). A chaque rencontre avec la limite du do-

maine le point de rencontre change, la spirale aussi, et cela continue indéfiniment.

C'est ce caractère qui a donné l'impression, plus ou moins consciente, que cette trajectoire, embrouillée comme une pelote de ficelle maniée par un chat, occupe en réalité tout le domaine pour lequel  $E$  a une valeur constante. Or les intégrales  $\psi_1, \dots, \psi_{2n-2}$  sont nécessairement indépendantes les unes des autres et de  $E$ , puisque le mouvement est déterminé. Malgré l'enchevêtrement des spires de la trajectoire, il faut encore, pour en définir la position, se donner la valeur des  $2n - 2$  autres intégrales  $\psi_1, \dots, \psi_{2n-2}$ , et la distribution permanente est une fonction arbitraire de toutes ces quantités, outre l'énergie. On peut être conduit à laisser de côté leur influence dans deux cas particuliers principaux : 1° si l'on a des raisons de penser que  $\psi_1, \dots, \psi_{2n-2}$  ne varient que dans des limites très étroites, et que ces petites variations sont sans influence sur celles des autres propriétés ; 2° lorsqu'on suppose la distribution en  $\psi_1, \dots, \psi_{2n-2}$  indépendante de la distribution en  $E$ , et définie par des conditions très simples, telles que l'isotropie et l'homogénéité.

5. Considérons par exemple des points mobiles dans un champ uniforme (projectiles pesants) :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} m(u^2 + v^2 + \omega^2) + gz \\ &= \frac{1}{2} \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{m} + gq_3; \end{aligned}$$

les six équations (1) sont

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_1}{\partial t} &= \frac{p_1}{m}, & \frac{\partial p_1}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial q_2}{\partial t} &= \frac{p_2}{m}, & \frac{\partial p_2}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial q_3}{\partial t} &= \frac{p_3}{m}, & \frac{\partial p_3}{\partial t} &= -g; \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} p_1 &= A, & q_1 &= \frac{A}{m} + a, \\ p_2 &= B, & q_2 &= \frac{B}{m} + b, \\ p_3 &= -gt + C, & q_3 &= \frac{C}{m} - \frac{gt^2}{2} + c. \end{aligned}$$

Ce sont les équations bien connues du mouvement parabolique;  $A, B, C, a, b, c$  sont les  $\psi_1, \dots, \psi_6$ . Prenant  $C$  pour  $\psi_6$ ,  $E$  pour  $\psi_5$ , il

nous reste  $A, B, a, b$  comme fonctions  $\psi_1, \dots, \psi_1$ . Bien évidemment une distribution

$$F(a, b, A, B, E) dp_1 dp_2 dp_3 dq_1 dq_2 dq_3$$

est permanente. Mais, évidemment aussi, nous pourrions traiter séparément les problèmes où la distribution en  $a, b$ , c'est-à-dire projetée sur un plan normal au champ, est uniforme, et où en outre la vitesse projetée sur ce plan est isotrope, ce qui fait disparaître  $a, b, A, B$  de la fonction; après quoi, les autres problèmes pourront être examinés comme des problèmes de mélange, moins importants et plus rarement réalisés.

De même, pour des systèmes compliqués, la disparition des autres variables, même internes, résultera presque toujours dans les cas particuliers d'une forme généralisée d'isotropie. Lorsqu'elles ne disparaissent pas nécessairement, on sera conduit le plus souvent à traiter d'abord le cas où elles disparaissent, et à envisager ensuite leur influence possible comme autant de problèmes de mouvement d'ensemble ou de diffusion.

La condition de permanence ne permet pas de déterminer la fonction  $F(E)$  quand il n'y a pas de réaction mutuelle des systèmes d'un même ensemble. Ce sont les réactions mutuelles entre systèmes d'énergie différente qui règlent la distribution en fonction de l'énergie, ou qui limitent le choix des formes permanentes de

$$F(E, \psi_1 \psi_2 \dots),$$

quand les autres  $\psi$  y subsistent encore.

6. Lorsque la distribution ne dépend que de  $E$ , l'équipartition de l'énergie ne semble plus soulever aucune objection sérieuse,

Lord Kelvin, qui reste sans confiance dans l'équipartition de l'énergie, a repris la question en 1901 (*Phil. Mag.*); cette discussion *des brouillards que le XIX<sup>e</sup> siècle laisse subsister sur la théorie dynamique de la chaleur et de la lumière* forme l'Appendice B, p. 486-527, des *Baltimore Lectures* imprimées cette année, avec une extension et des compléments considérables par rapport à l'autographie de 1884 (1).

Si chaque système se réduit à un point  $M$  mobile sur une surface, son état est défini par deux coordonnées et deux moments, quatre en

---

(1) Voir le Rapport de Bryan.



tout; les trajectoires (n° 1) qui correspondent à une même valeur de l'énergie, dans l'état permanent, dépendent encore d'une manière arbitraire de deux paramètres autres que l'énergie. Pourtant, en dehors du cas où les mouvements seraient périodiques, on peut se demander (n° 5) si la longueur indéfinie des trajectoires dans un espace limité ne rend pas illusoire l'influence des deux paramètres autres que l'énergie; c'est ce qu'avait supposé Maxwell. Le point M passerait alors en tous les points de la surface sur laquelle il se meut, une infinité de fois, avec toutes les directions et grandeurs de vitesse compatibles avec son énergie. En particulier, un point M mobile sans frottement sur une surface fermée décrit une ligne géodésique à vitesse constante : en poursuivant indéfiniment cette ligne géodésique, celle-ci passerait un nombre infini de fois par tous les points de la surface, dans toutes les directions; il n'y aurait en réalité qu'une seule ligne géodésique pour toute la surface. *Ce serait, si c'était vrai, un bien intéressant théorème de géométrie.* Des exceptions ne sont pas difficiles à trouver : la sphère d'abord, puis l'ellipsoïde. Dans celui-ci, l'ellipse principale, qui contient les ombilics, est partagée par ceux-ci en quatre arcs, deux contenant les extrémités du grand axe, et deux contenant les extrémités du petit axe; une ligne géodésique qui traverse l'un des couples d'arcs ne traverse jamais l'autre. Passant à des exemples plus compliqués, lord Kelvin a fait faire les dessins graphiques et les calculs numériques correspondant à des parcours considérables, une ou plusieurs centaines de réflexions régulières aux limites (de forme irrégulière et dentelée) d'une aire plane. De tous ces exemples résulte que le passage d'un même système par tous les états  $q, p$  compatibles avec son énergie n'est pas du tout réalisé et lord Kelvin conclut à l'abandon de la doctrine de l'équipartition de l'énergie entre les diverses libertés.

7. Il n'est pas douteux que l'équipartition de l'énergie entre les diverses libertés ne s'applique qu'aux systèmes dont la distribution permanente est définie par l'énergie seule, ce qui est un cas très particulier au point de vue mathématique, nous l'avons vu par un raisonnement général, et les exemples traités numériquement par lord Kelvin nous le confirment. Dans le cas général, les propriétés du corps, les chaleurs spécifiques en particulier, devraient dépendre non seulement de l'énergie moyenne d'une molécule (de la température), mais encore des valeurs moyennes des autres quantités  $\psi$

qui différencient les trajectoires de même énergie. Or, les propriétés thermodynamiques d'un gaz simple sont définies par sa température, outre la densité. Il faut donc, ou bien que les valeurs moyennes des  $\psi$  n'influent sur aucune des quantités que nous savons observer, ou bien qu'il existe quelque mécanisme qui supprime complètement l'influence des  $\psi$  sur l'ensemble des systèmes. Les chocs et rencontres peuvent être ce mécanisme; il n'est pas prouvé qu'ils soient insuffisants. Gibbs, dans son livre *Elementary principles of statistical mechanics*, n'examine que les systèmes *indépendants* formant un ensemble *canonique*. Boltzmann, après avoir défini la distribution *ergodique*, l'adopte, en donnant ses raisons, comme l'analogie d'un gaz et montre d'abord seulement que cette distribution n'est pas troublée par les chocs (p. 112, n° 40), mais non que les chocs suffiraient à l'établir. C'est au dernier chapitre que Boltzmann aborde cette démonstration par l'étude de la quantité H, et cette démonstration est complète pour des molécules rigides dont on *admet* la distribution homogène et isotrope dans l'espace; pour des molécules complexes dont les chocs ne se produisent que sur une seule espèce d'atomes, et sous certaines conditions qui équivalent à l'isotropie d'orientation des molécules.

Ces conditions de constitution ou d'isotropie, que l'on s'impose comme évidentes dans chaque cas particulier, ne correspondent-elles pas précisément à l'exclusion de l'influence des  $\psi_1, \dots, \psi_{2n-2}$ ? Suffiraient-elles, quelle que soit la complication de la molécule?

8. Quoi qu'il en soit, l'application de la doctrine de l'équipartition de l'énergie entre les divers degrés de liberté ne va pas sans difficulté. Même en faisant abstraction du nombre considérable de libertés que révèle l'analyse spectrale dans un seul atome, traitant chaque atome comme un point matériel, le nombre de libertés paraît trop grand par comparaison avec le rapport des chaleurs spécifiques (<sup>1</sup>); le rapport 1,4 pour les gaz diatomiques exige qu'on ne tienne compte ni de l'énergie cinétique ni de l'énergie potentielle due aux variations de distance des deux atomes, mais seulement des deux libertés qui correspondent aux rotations de l'un des atomes autour de l'autre. Cela conduit à traiter la molécule comme un système dans lequel existent un certain nombre de liaisons rigides. Or, la rigidité absolue n'est pas dans la nature, et la question se pose de savoir par quelle

(<sup>1</sup>) Voir, pour plus de détails, Lord KELVIN, *Baltimore Lectures*, p. 499-503.

circonstance certaines libertés restent sans influence sur le rapport des chaleurs spécifiques. C'est bien évidemment aux réactions entre l'éther et la molécule qu'il faut demander cette cause. Les molécules d'un gaz enfermé dans une enceinte à température constante subissent en effet des influences de deux sortes : 1° celles des autres molécules et des parois, pendant les chocs, seules considérées par la théorie cinétique ; 2° celles de la radiation noire qui circule incessamment dans l'enceinte, sans interruption. Les règles de la théorie cinétique ne peuvent évidemment s'appliquer qu'aux libertés qui ne subissent pas d'une manière appréciable l'influence de l'éther ; certaines libertés, au contraire, celles qui correspondent aux mouvements vibratoires à courte période, sont entièrement contrôlées par l'éther dans l'intervalle entre deux chocs ; d'autres sont intermédiaires. Dans les conditions de densité et de température de nos expériences ordinaires, ces dernières actions, qui subissent, dans des proportions comparables, l'influence des chocs et celles de l'éther, paraissent ne jouer aucun rôle, à cause de l'extraordinaire disproportion entre la fréquence des chocs et les périodes lumineuses.

9. M. Jeans a essayé de tenir compte de ces réactions avec l'éther dans deux Mémoires (1). J'indiquerai quelques-unes de ses conclusions.

Lorsque certaines coordonnées internes de la molécule peuvent dissiper de l'énergie dans l'éther, très lentement d'ailleurs, et ne reçoivent des autres, au moment des chocs, qu'une fraction très petite de leur énergie propre, le partage égal ne s'effectuera pas ; l'énergie de ces coordonnées restera toujours très petite, malgré les chocs ; ces coordonnées ne doivent pas être comptées comme libertés dans l'expression du rapport des chaleurs spécifiques. Ne doivent entrer en compte que les coordonnées dont les échanges d'énergie par choc sont beaucoup plus importants que leurs échanges avec l'éther. Ce résultat, presque évident, est obtenu pour un exemple dans lequel l'action de l'éther sur certaines coordonnées est représentée par une viscosité (sans tenir compte de la constance de température de l'éther dans l'état permanent). Le rapport des chaleurs spécifiques peut alors diminuer quand la densité et la température croissent, accroissant l'influence relative des chocs. C'est ce qui arrive en particulier pour l'acide carbonique (1,32 à 0° ; 1,28 à 100°).

---

(1) *Phil. Trans.*, t. CXCVI, 1901, p. 397. -- *Phil. Mag.*, t. II, 1901, p. 638.

Pour les coordonnées soumises aux deux actions, celle des chocs et celle de l'éther, M. Jeans introduit dans une partie de son Mémoire la notion d'une température accessoire. C'est une notion analogue à celle que les luminescences d'origine chimique ou électrique ont conduit à introduire dans la radiation. Dans le rayonnement complexe d'un corps quelconque, on se trouve conduit à définir la température particulière de chaque radiation (*voir* les travaux de M. Planck en particulier, et le Rapport au Congrès de Physique de 1900 sur les corps noirs) et l'équilibre de température entre ces radiations. Il me semble que ces notions auront leur place dans une théorie complète des gaz et que ces réactions entre l'éther et les molécules doivent jouer un rôle capital dans l'explication des phénomènes irréversibles, que ne peuvent présenter les ensembles dynamiques purs et isolés.

M. B.

---

## NOTE IV.

**Sur la tendance apparente à l'homogénéité et la réversibilité.**

1. Dans son XII<sup>e</sup> Chapitre, Gibbs illustre par un exemple hydrodynamique très simple les transformations apparentes d'un ensemble de systèmes sans action mutuelle et la tendance à la permanence par le seul effet du temps.

Imaginons, dans un cylindre circulaire, un liquide dont un secteur, par exemple un quadrant, est coloré, tandis que le reste est incolore, le liquide coloré ne se mélangeant pas au liquide incolore. Donnons au liquide un mouvement quelconque, la discontinuité se conserve indéfiniment; un élément de volume coloré reste indéfiniment coloré; un élément incolore reste indéfiniment incolore. Et pourtant, pour le physicien, au bout d'un temps suffisamment long, la coloration paraîtra généralement uniforme. Le physicien, en effet, ne peut pas réduire indéfiniment les dimensions de l'élément de volume au moyen duquel il apprécie une qualité quelconque, la couleur par exemple;

il ne perçoit pas les longueurs inférieures à une certaine limite; l'élément de volume utilisé ne peut avoir aucune de ses dimensions inférieure à cette limite. Si par exemple on a donné au liquide un mouvement circulaire, dont la vitesse angulaire est fonction de la distance à l'axe, les rayons limites du quadrant coloré se transforment en spirales, dont le nombre de spires croît proportionnellement au temps; la distance entre les deux spirales limites, comptée le long d'une circonférence dans le liquide coloré, est toujours d'un quart de circonférence; l'hétérogénéité reste intacte; mais la distance comptée le long du rayon devient aussi petite que l'on veut pourvu qu'on attende assez longtemps. Dès que cette distance tombe au-dessous du minimum perceptible, dès que plusieurs spires alternativement colorées et incolores traversent le minimum de longueur perceptible, la coloration du liquide est devenue pratiquement uniforme. A partir de ce moment, qui est atteint au bout d'un temps fini, cette homogénéité persistera indéfiniment.

Ce mouvement est d'ailleurs réversible puisqu'il n'y a pas eu de diffusion. L'état organisé, qui est latent, peut réapparaître si nous changeons le signe de toutes les vitesses; les spires vont se ramasser, l'hétérogénéité réapparaître et même à un certain moment le secteur coloré sera reconstitué avec ses bords rectilignes, mais aussitôt les spirales vont se reformer en sens inverse, s'enrouler de plus en plus, et, au bout d'un temps fini, l'hétérogénéité, quoique subsistant intacte, aura de nouveau cessé d'être perceptible. Ainsi l'organisation n'aura été apparente que pendant un temps fini. Pendant un temps infini avant de devenir apparente, l'organisation, bien qu'existant réellement, était latente, impossible à constater; de même pendant un temps infini dans l'avenir.

La diffusion, telle que nous la concevons pour un ensemble de molécules très nombreuses mais en nombre fini, ne changerait rien à la conclusion.

Dans un ensemble de systèmes, les trajectoires forment en général (par le seul fait que le domaine est limité, même sans invoquer l'état permanent) des spirales très enchevêtrées (Note III, n° 4). Si, cessant de suivre les systèmes isolément chacun sur sa trajectoire, on définit les propriétés d'un domaine élémentaire fixe ( $dq, dp$ ) contenant lui-même un grand nombre de systèmes, il est à croire que, comme pour notre liquide de tout à l'heure, l'enchevêtrement des trajectoires aura amené dans ce volume élémentaire l'entrecroisement de nappes de trajectoires d'origines très éloignées, réalisant une sorte d'uniformité.

mité moyenne. Il peut y avoir tendance à l'homogénéité apparente, par rapport à des domaines  $(dq, dp)$ , ou extensions en phase (GIBBS), fixes, bien que l'hétérogénéité se conserve complètement par rapport à des domaines qui suivent les systèmes dans leur trajectoire.

Il n'est d'ailleurs aucunement question d'une pareille tendance dans le livre de Boltzmann, et en particulier dans le théorème du minimum de H, entièrement attribué aux chocs.

2. Dans un ensemble où toutes les actions sont réversibles, l'organisation ne peut apparaître à un certain moment que si elle préexistait; mais les coordonnées au moyen desquelles nous repérons l'état initial ne nous permettent pas de reconnaître et de définir une organisation à structure très fine. Nous *supposons* donc dans l'application de la méthode statistique un certain degré d'homogénéité, — l'homogénéité moyenne et l'isotropie moyenne pour chaque groupe de vitesses. Or, dynamiquement parlant, il n'est pas douteux qu'après un élément de temps, une distribution initialement homogène a cessé de l'être rigoureusement; elle a acquis (et non perdu) un certain degré d'organisation, l'hétérogénéité permettant de distinguer chaque molécule de ses voisines. Si par exemple les molécules d'une certaine espèce occupaient les nœuds d'un réseau, ce qui est le maximum d'homogénéité compatible avec une structure discontinue, au bout d'un certain temps elles n'occuperont plus rigoureusement les nœuds d'un réseau unique. Cet écart de l'homogénéité, la méthode statistique ne permet pas de le reconnaître; elle l'ignore donc et le traite comme nul. L'hypothèse de la conservation de l'homogénéité est ensuite employée dans l'évaluation du nombre des chocs; c'est à peu près comme si, pour l'étude des propriétés d'une courbe gauche projetée sur le plan  $yz$ , on ramenait sans cesse sur l'axe des  $x$  les éléments de sa projection sur le plan  $xz$ .

L'évolution statistique de l'ensemble devient ainsi très différente de son évolution dynamique complète.

Quand on change le signe du temps, dans l'ensemble dynamique, c'est-à-dire quand on renverse le sens des vitesses sans changer les positions, l'ensemble repasse par les mêmes positions en sens inverse; si, à l'aller, il évoluait vers l'homogénéité de plus en plus parfaite, au retour il s'en écartera de plus en plus. La méthode statistique ignore également l'une et l'autre de ces deux tendances opposées. Elle remplace un état fonction impaire du temps par un état constant. Elle efface toute irrégularité naissante de la distribution dans l'espace,

aussi bien pour les temps croissants que pour les temps décroissants; elle fixe donc, par ce seul fait, le sens de l'évolution de l'ensemble, indépendamment du signe du temps. C'est, si je ne me trompe, en cela qu'elle traduit le problème dynamique d'une manière infidèle.

Il n'en serait pas ainsi, si l'on pouvait prouver que l'écart de l'homogénéité produit par les chocs reste contenu entre des limites très étroites, pour chaque espèce de molécules isolément; mais c'est ce qu'on n'a jamais établi, ce qui ne me paraît pas évident en général, c'est ce qu'on *admet* comme point de départ de toutes les évaluations statistiques. On suppose que la distribution des points dans l'espace est indépendante de la distribution de leurs vitesses.

Le théorème « du minimum de H » me paraît ainsi lié à l'hypothèse de la conservation de l'homogénéité élémentaire, malgré les variations de répartition des vitesses.

3. Revenant au point de vue physique, c'est donc une question très intéressante de savoir par quel mécanisme physique est assurée, en fait, cette conservation de l'homogénéité élémentaire (<sup>1</sup>), qui n'est sûrement pas un caractère général d'un ensemble de systèmes dynamiques quelconque, partant d'un état initial homogène. Il y faut évidemment un mécanisme comportant une certaine dose d'irréversibilité élémentaire, mécanisme qui, du point de vue dynamique pur, ou électrodynamique, ne peut être que l'échange avec l'éther. Ce n'est pas résoudre la difficulté dynamique du désaccord mathématique entre la réversibilité fondamentale d'un ensemble de systèmes dynamiques, et l'irréversibilité que caractérise le théorème du minimum de H, que de faire appel aux probabilités; c'est invoquer un principe cosmogonique nouveau et indépendant, séduisant d'ailleurs, que d'admettre la fréquence des états réalisée en proportion de leur probabilité évaluée, et en conséquence la réalisation presque seule observable de l'état le plus probable. Pour l'évaluation de la probabilité par simple énumération, on peut se mettre facilement d'accord si ces états sont en nombre fini, et indépendants. Mais si ces états forment pour certaines variables une suite continue, il faut une hypothèse définissant l'étendue des domaines également probables; de cette hypothèse dépendra le résultat le plus probable et la distribution même des probabilités; en outre ces probabilités ne sont pas indépendantes.

---

(<sup>1</sup>) Je ne parle pas de l'homogénéité moyenne visible, que rétablissent les mouvements d'ensemble du gaz, mais de l'homogénéité élémentaire admise pour les évaluations dans chaque élément de volume et chaque vitesse moléculaire.

Ainsi, pour un ensemble de systèmes à actions dynamiques pures, étant donnée une distribution d'états (positions et vitesses), les distributions à des époques ultérieures quelconques sont entièrement déterminées; parler de la probabilité de certaines distributions, d'une manière absolue, c'est supposer que l'évaluation est également exacte à toute époque, — par conséquent qu'elle se conserve lorsque chaque ensemble se transforme conformément aux lois de sa dynamique propre. Évaluer les probabilités sans montrer leur permanence, ce n'est plus faire de la Dynamique. On pourrait d'ailleurs, renversant la marche de la théorie cinétique des gaz, prendre comme loi cosmogonique la réalisation des états en raison de leur probabilité (ce qui ne cesse d'être un truisme que par la nécessité de définir la probabilité élémentaire) et rechercher, pour la loi de probabilité élémentaire admise, quelles lois de variation en fonction du temps, quelles dynamiques sont compatibles avec la permanence de la probabilité. Recherche mal déterminée, du reste, et qu'on pourrait actuellement restreindre sans inconvénient à celle-ci : la dynamique ordinaire et la dynamique électromagnétique, plus générale, sont-elles compatibles avec la permanence? Sinon, la probabilité élémentaire est mal définie.

M. B.

FIN DE LA SECONDE PARTIE.



---

# TABLE DES MATIÈRES.

---

	Pages
PRÉFACE DE LA PREMIÈRE PARTIE.....	v
PRÉFACE DE LA SECONDE PARTIE. . . . .	vii

## CHAPITRE I.

<i>Éléments de la théorie de Van der Waals</i> .....	1
1. Idées générales de Van der Waals... ..	1
2. Pression extérieure et intérieure.....	4
3. Nombre de chocs sur la paroi.....	5
4. Influence de la dimension des molécules sur le nombre des chocs.....	6
5. Détermination de l'impulsion communiquée aux molécules.....	9
6. Limites de validité de l'approximation faite au n° 4. ....	11
7. Détermination de la pression intérieure.....	12
8. Choix d'un gaz parfait comme substance thermométrique.....	15
9. Coefficient de variation de la pression avec la température. — Détermination de la constante de l'équation de Van der Waals.....	16
10. Température absolue. — Coefficient de compression.....	19
11. Température, pression et volume critiques.....	21
12. Discussion géométrique des isothermes.....	25
13. Cas particuliers.....	30

## CHAPITRE II.

<i>Discussion physique de la théorie de Van der Waals</i> .....	32
14. États stables et instables.....	32
15. Retard de condensation et retard de vaporisation.....	34
16. Coexistence stable des deux phases.....	37
17. Représentation géométrique de l'état où les deux phases coexistent.....	40
18. Définition des conceptions gaz, vapeur et liquide.....	43
19. Caractère arbitraire des définitions du numéro précédent.....	45
20. Transformations isopyknes.....	47
21. Mesures calorimétriques pour une substance qui suit la loi de Van der Waals.....	49

	Pages
22. Grandeur des molécules.....	52
23. Application à la capillarité.....	53
24. Travail de séparation des molécules.....	56

### CHAPITRE III.

*Theorèmes de Mécanique générale nécessaires pour la théorie des gaz.....* 60

25. Conception des molécules comme des systèmes mécaniques caractérisés par des coordonnées généralisées.....	60
26. Théorème de Liouville.....	64
27. Sur l'introduction de nouvelles variables dans un produit de différentielles.....	67
28. Application des formules du n° 26.....	71
29. Deuxième démonstration du théorème de Liouville.....	74
30. Théorème du dernier multiplicateur de Jacobi.....	79
31. Introduction de l'énergie différentielle.....	82
32. Distribution ergodique.....	85
33. Notion des momentoides.....	89
34. Expression de la probabilité. — Valeurs moyennes.....	92
35. Relation générale correspondant à l'équilibre de température.....	97

### CHAPITRE IV.

*Gaz à molécules composées.....* 101

36. Étude spéciale des molécules gazeuses composées.....	101
37. Application de la méthode de Kirchhoff aux gaz à molécules composées.....	103
38. Les variables qui déterminent l'état des molécules peuvent être comprises entre des limites très rapprochées pour un très grand nombre de molécules.....	106
39. Considération des chocs de deux molécules.....	108
40. La distribution d'états admise au n° 37 n'est pas détruite par les chocs.....	112
41. Généralisation.....	115
42. Valeur moyenne de la force vive correspondant à un momentuide.....	117
43. Le rapport $\alpha$ des chaleurs spécifiques.....	121
44. Valeurs de $\alpha$ dans quelques cas particuliers.....	123
45. Comparaison avec l'expérience.....	125
46. Autres valeurs moyennes.....	128
47. Considération des molécules entre lesquelles il se trouve y avoir action réciproque.....	130

### CHAPITRE V.

*L'équation de Van der Waals déduite de la notion de viriel.....* 133

48. Indication des points sur lesquels les conclusions de Van der Waals avaient besoin d'être complétées.....	133
49. Notion générale du viriel.....	134

	Pages
50. Viriel de la pression extérieure agissant sur un gaz.....	137
51. Probabilité de l'existence de couples de molécules ayant leurs centres à une distance donnée.....	138
52. Viriel provenant des dimensions finies des molécules.....	143
53. Viriel des forces de cohésion de Van der Waals.....	146
54. Formules substituées à celle de Van der Waals.....	147
55. Viriel dans le cas d'une loi quelconque de répulsion des molécules.....	150
56. Principe de la méthode de Lorentz.....	152
57. Nombre des chocs.....	155
58. Valeur plus exacte du chemin moyen. — Calcul de $W'_l$ par la méthode de Lorentz.....	158
59. Calcul plus exact de l'espace disponible pour le centre d'une molécule....	159
60. Calcul de la tension de vapeur saturée, d'après les lois des probabilités...	161
61. Calcul de l'entropie d'un gaz satisfaisant aux hypothèses de Van der Waals, par le calcul des probabilités.....	165

## CHAPITRE VI.

<i>Théorie de la dissociation.....</i>	171
62. Représentation mécanique de l'affinité chimique entre des atomes monovalents identiques.....	171
63. Probabilité de la liaison chimique d'un atome avec un autre identique....	174
64. Influence de la pression sur le degré de dissociation.....	179
65. Influence de la température sur le degré de dissociation.....	182
66. Calculs numériques.....	186
67. Représentation mécanique de l'affinité entre deux atomes monovalents non identiques.....	190
68. Dissociation d'une molécule en deux atomes non identiques.....	194
69. Dissociation du gaz iodhydrique.....	196
70. Dissociation de la vapeur d'eau.....	198
71. Théorie générale de la dissociation.....	201
72. Rapport de cette théorie avec la théorie de Gibbs.....	206
73. Le domaine sensible est réparti uniformément autour de l'atome tout entier.	208

## CHAPITRE VII.

<i>Compléments aux théorèmes relatifs à l'équilibre thermique dans des gaz à molécules complexes.....</i>	214
74. Définition de la grandeur H, qui mesure la probabilité des états....	214
75. Variations de la grandeur H produites par les mouvements intramoléculaires.....	216
76. Caractéristique d'un cas particulier traité en premier lieu.....	218
77. Forme du théorème de Liouville dans le cas spécialement considéré.....	221
78. Variations de la grandeur H résultant des chocs.....	222
79. Définition la plus générale du mode d'action de deux molécules qui se choquent.....	225

	Pages
80. Application du théorème de Liouville à des chocs de l'espèce la plus générale.....	228
81. Méthode de calcul à l'aide des différences finies.....	231
82. Intégrale exprimant la variation la plus générale de H qui résulte des chocs.....	234
83. Définition précise d'un cas particulier.....	236
84. Solution de l'équation applicable à chaque choc.....	237
85. Les atomes d'une espèce unique seuls se choquent.....	240
86. Détermination de la probabilité d'un mouvement central de propriétés définies.....	241
87. Caractères de nos hypothèses sur les états initiaux.....	246
88. Sur le retour d'un système à son ancien état.....	248
89. Relations avec le deuxième principe de la Thermodynamique.....	251
90. Application à l'univers.....	250
91. Emploi du Calcul des probabilités en Physique moléculaire.....	254
92. L'équilibre thermique déduit du renversement de la suite des temps.....	255
93. Démonstration à l'aide d'une série cyclique composée d'un nombre fini d'états.....	259
Complément au n° 73, p. 209.....	261

### NOTES DE M. BRILLOUIN.

NOTE III. — Sur les conditions de l'état permanent.....	263
NOTE IV. — Sur la tendance apparente à l'homogénéité et la réversibilité.....	272

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DE LA SECONDE PARTIE.

### ERRATA.

Page 34, 10<sup>e</sup> ligne, *au lieu de* : E et F, *lire* : D et F.

Page 38, 4<sup>e</sup> ligne de la note, *au lieu de* : par la colonne liquide, *lire* : par la colonne de vapeur.

Page 93, dernière ligne de l'équation (104), au numérateur, *au lieu de* :  $\Gamma\left(\frac{\lambda}{2}\right)$ , *lire* :  $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$ .

Page 93, avant-dernière ligne, *au lieu de* :  $\pm \sqrt{\frac{2A_2}{\mu_2}}$ , *lire* :  $\pm \sqrt{\frac{2A_2}{\alpha_2}}$ .

Page 96, équation (110), *au lieu de* :  $\frac{\alpha_1 r_1^2}{2}$ , *lire* :  $\frac{\alpha_1 r_1^2}{\alpha_2}$ .

Page 233, 3<sup>e</sup> ligne à partir du bas, *au lieu de* : IX, *lire* : IX.