

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 43 (1917)

Artikel: La volatilisation en présence d'un gaz et les propriétés des couches d'adsorption à la surface des liquides
Autor: Schidlof, A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-743030>

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 14.01.2026

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

LA

VOLATILISATION EN PRÉSENCE D'UN GAZ

ET LES PROPRIÉTÉS DES COUCHES D'ADSORPTION A LA SURFACE DES LIQUIDES

PAR

A. SCHIDLLOF

Un curieux phénomène de volatilisation observé sur des gouttes ultramicroscopiques de mercure, en suspension dans une atmosphère saturée de vapeur de mercure, a été signalé et étudié pour la première fois en 1914 par MM. A. Schidllof et A. Karpowicz⁽¹⁾. Dans un mémoire plus récent⁽²⁾ les causes probables de cet effet ont été discutées avec quelques détails. Des recherches ultérieures entreprises par M. A. Targonski⁽³⁾ ont permis de préciser le caractère du phénomène.

Quoique les lois particulières de cette volatilisation n'aient pas encore pu être établies avec toute l'exactitude désirable, il a été cependant possible d'observer certains faits saillants, de sorte qu'on peut tenter dès maintenant de formuler une théorie suivant laquelle l'effet en question serait dû à l'*agitation thermique du milieu ambiant*.

La constatation la plus remarquable faite par M. Targonski⁽⁴⁾ est d'ordre quantitatif : *La diminution de masse qui a lieu pendant l'unité de temps est proportionnelle à la surface des gout-*

¹⁾ A. Schidllof et A. Karpowicz, *C. R.*, 1914, **158**, p. 1992.

²⁾ Idem, *Archives*, 1916, t. XLI.

³⁾ A. Targonski, *ibid.*, 1916, t. XLI.

⁴⁾ Idem, l. c.

tes. La volatilisation est donc un effet de surface et semble avoir lieu pour des gouttes de n'importe quelles dimensions.

La volatilité des gouttes de mercure a été également observée par M. O. W. Silvey (¹), mais cet auteur a remarqué que les gouttes cessaient de se volatiliser au bout d'un certain temps. L'auteur attribue ce fait à une condensation d'huile qui se serait produite à la surface des gouttes. Sans vouloir nier l'exactitude de cette explication nous montrerons plus loin que la constatation intéressante de M. Silvey peut de même s'expliquer d'une autre façon.

Il semble évident a priori que la volatilisation ne peut durer indéfiniment. Tôt ou tard un état d'équilibre doit s'établir. C'est l'absence de cet état d'équilibre, dans les conditions où le phénomène a été observé, qui nous a paru mystérieuse au début, et nous avons examiné les différentes causes pouvant expliquer ce fait (²).

Parmi les causes possibles qui se sont présentées à l'esprit, il faut exclure la différence de température produite par l'action du faisceau éclairant, car celle-ci, d'après les observations de M. Targonski (³), n'exerce aucun effet appréciable. L'influence des forces capillaires sur la pression maximum ne semble non plus jouer un rôle prépondérant, car les plus grosses gouttes se volatilisent souvent plus rapidement que les plus petites. Enfin, on ne peut attribuer le phénomène au mouvement seul des gouttes. M. Targonski a bien constaté que le mouvement influe en général considérablement sur la volatilité, mais d'autre part on a observé que des gouttes relativement grosses, dont le mouvement brownien est absolument inappréhensible, maintenues à peu près immobiles, continuent néanmoins à se volatiliser. Pour cette raison, contrairement à une tentative d'explication de MM. Schidlof et A. Karpowicz (⁴), on ne peut attribuer la décroissance exclusivement au frottement que

¹⁾ O. W. Silvey, *Phys. Rev.*, 1916, 7, p. 87, 106, *Phys. Zeitschr.*, 1916, 17, p. 43.

²⁾ A. Schidlof et A. Karpowicz, *Archives* l. c.

³⁾ A. Targonski, l. c.

⁴⁾ A. Schidlof et A. Karpowicz, *Phys. Zeitschr.*, 1915, 16, p. 42.

subissent les gouttes par suite de leur mouvement à l'intérieur du gaz.

En résumé, si nous examinons les différentes sources qui peuvent fournir l'énergie nécessaire à la volatilisation, nous constatons que l'apport peut être dû : 1^o au faisceau éclairant, 2^o aux forces capillaires, 3^o au mouvement des gouttes, 4^o au milieu ambiant. Or, aucune des trois premières sources ne peut être considérée comme cause principale du phénomène ; l'effet doit donc bien être dû à la quatrième, c'est-à-dire à l'agitation thermique du milieu ambiant, en d'autres termes au *bombardement des molécules gazeuses qui heurtent constamment la surface de la goutte*. M. Targonski (¹) s'est attaché à cette idée et l'a appuyée par des arguments à peu près décisifs.

Quelle que soit d'ailleurs la cause intime de l'effet, il s'agit indiscutablement d'un *phénomène d'évaporation*. Le terme « évaporation » désigne d'une manière générale le transport des molécules d'une substance de la phase liquide à la phase gazeuse et on ne peut douter que cette définition générale s'applique à l'effet en question. Toutefois, nous nous servirons du terme « volatilisation » qui est du reste à peu près synonyme d'évaporation, pour exclure l'idée que la diminution de masse des gouttes suive nécessairement la « loi de l'évaporation », cette loi s'appliquant à des circonstances exactement déterminées, tandis que celles de l'effet présent sont en somme assez mal définies.

En expliquant la volatilisation des gouttes de mercure par les chocs des molécules du gaz ambiant on laisse subsister la principale difficulté du problème. Il reste en effet à rechercher pourquoi dans ce cas le liquide n'est pas en équilibre thermodynamique avec le gaz qui doit être saturé de vapeurs de mercure. De plus on peut se demander s'il s'agit d'un effet sui generis ou si le même phénomène intervient toujours lorsqu'un liquide se trouve en présence d'un gaz.

Pour mieux pouvoir examiner ces questions nous avons tenté de mettre l'hypothèse du bombardement moléculaire sous une forme mathématique permettant d'obtenir des conséquences

¹⁾ A. Targonski, l. c.

numériques précises. La comparaison avec les résultats des observations s'est montrée aussi favorable à la théorie que l'approximation du raisonnement et l'incertitude des données numériques permettaient d'espérer.

Il est à remarquer que notre théorie se rapporte à une masse liquide de dimensions quelconques. Pour autant qu'on peut juger d'après les observations faites jusqu'à présent, l'expérience confirme cette manière de voir. Quoique la diminution de masse due à ce phénomène n'ait été observée actuellement que pour des petites gouttes, l'effet en question doit être absolument général si nos considérations sont exactes. Ainsi une constatation accessoire faite avec des gouttelettes ultramicroscopiques permettrait d'élucider d'une façon inattendue le mécanisme de l'évaporation d'un liquide en présence d'un gaz.

I. CHOC DES MOLÉCULES D'UN GAZ CONTRE UNE PAROI SOLIDE OU LIQUIDE.

Les conditions du choc contre l'obstacle qu'oppose une paroi solide ou la surface d'un liquide à la propagation des molécules d'un gaz ne sont pas encore complètement connues à l'heure qu'il est. Si les molécules rebondissaient après le choc de la même façon qu'une bille d'ivoire est renvoyée par la bande d'un billard, il y aurait conservation de la force vive et l'hypothèse d'un « *choc destructif* » serait exclue à priori ; mais on sait depuis les expériences de Kundt et Warburg⁽¹⁾ sur l'écoulement des gaz qu'il n'en est pas ainsi.

D'après les recherches récentes de M. Knudsen⁽²⁾ on peut considérer comme établi que *si la paroi solide ou liquide est à la même température que le gaz, le rebondissement se fait entièrement au hasard*⁽³⁾.

¹⁾ Kundt et Warburg, *Pogg. Ann.*, 1875, **155**, p. 337, *ibid.* **156**, p. 177. Warburg, *Pogg. Ann.*, 1876, **159**, p. 399.

²⁾ M. Knudsen, *Ann. der Phys.*, 1911, **35**, p. 389.

³⁾ Voir aussi à ce sujet la belle conférence de M. L. Dunoyer sur « *les gaz ultraréfiers* ». *Les idées modernes sur la constitution de la matière*. 1913, p. 215.

Les conclusions de M. v. Smoluchowski (¹) ne s'accordent pas sur tous points avec celles de Knudsen. Cet auteur admet cependant qu'il ne peut être question d'une réflexion entièrement élastique.

Enfin les expériences faites sur la loi de la résistance que subit une petite sphère en mouvement à l'intérieur d'un gaz conduisent au même résultat. La loi théorique de la résistance qu'on utilise habituellement est celle de Stokes-Cunningham (²). Elle renferme un coefficient empirique dont la valeur doit être comprise entre les limites 1,63 et 0,815, la limite supérieure correspondant à un choc parfaitement élastique et la *limite inférieure* à une réflexion absolument irrégulière. Or les nombreuses expériences faites principalement en vue de la détermination de la charge élémentaire des ions gazeux (³) ont toutes conduit à des valeurs de ce coefficient qui se rapprochent de la *limite inférieure*.

Ces recherches sont particulièrement intéressantes à notre point de vue parce qu'elles portent principalement sur des sphérolites liquides (gouttes d'huile ou de mercure) du genre de celles dont il est question ici. On peut en dégager la conclusion certaine que le choc des molécules gazeuses n'a pas le caractère d'un choc élastique. Il agit plutôt à la façon d'un choc mou, ce qui nous conduit à admettre qu'il puisse avoir, dans certaines conditions, un caractère destructif.

On peut se représenter que les molécules du gaz pénètrent quelque peu dans la couche capillaire et restent adhérentes à la surface du liquide sous l'influence des forces exercées par les molécules de la couche active. Cependant, si la pression du gaz présente sa valeur définitive, le nombre des molécules doit rester constant. Il faut donc que d'autres molécules qui se trouvent à la surface du liquide s'en détachent et entrent dans la phase gazeuse.

Supposons maintenant que le nombre des molécules gazeuses

¹⁾ M. v. Smoluchowski, *Ann. der Phys.*, 1911, **35**, p. 983.

²⁾ E. Cunningham, *Proc. R. Soc. Lond.*, 1910, **83**, p. 357.

³⁾ Voir pour la bibliographie A. Schidlof et J. Murzynowska, *Arch.*, 1915, t. XL, p. 386, 486, ainsi que A. Schidlof et A. Karpowicz, *Arch.* l. c., A. Targonski, *Arch.*, l. c.

adhérentes à la surface du liquide soit très petit en comparaison du nombre des molécules du liquide qui s'y trouvent. La probabilité que les molécules gazeuses puissent être remplacées par d'autres molécules du même genre est alors extrêmement petite. Ce sont donc principalement des molécules du liquide qui seront expulsées à leur place. *Les chocs auront un caractère destructif.*

On reconnaît du reste que le phénomène ne peut pas continuer indéfiniment. Par suite des chocs destructifs le nombre des molécules gazeuses adhérentes à la surface du liquide augmente de plus en plus. Au bout d'un certain temps la surface du liquide se trouvera recouverte d'une couche de gaz comprimée sous l'influence des forces de pression très considérables qui agissent dans le voisinage immédiat de la surface du liquide.

Lorsque cette couche est une fois formée, le liquide est protégé contre toute action destructive ultérieure, le choc des molécules gazeuses expulsant des *molécules de même espèce* à la place de celles du liquide. Le phénomène présente donc une tendance vers l'établissement d'un état d'équilibre conformément au second principe de la thermodynamique.

Les forces qui produisent la condensation du gaz à la surface du liquide sont probablement de même nature que celles qui dans le voisinage d'une paroi solide produisent les effets d'*adsorption*; pour cette raison nous nommerons « *couche d'adsorption* » la pellicule gazeuse, dont l'existence résulte des considérations précédentes.

Il faut en effet postuler la présence d'une couche d'adsorption, si l'on admet la possibilité des chocs destructifs, car l'observation la plus élémentaire montre l'établissement d'un véritable état d'équilibre dans un récipient fermé contenant un liquide en présence d'un gaz. L'effet signalé du bombardement moléculaire et l'existence de la couche d'adsorption doivent de même jouer un rôle dans le phénomène de l'*absorption* d'un gaz soluble. Toutefois, pour mieux isoler le phénomène qui nous intéresse principalement, nous supposerons dans la suite le *gaz insoluble*.

Nous aurons l'occasion de discuter plus loin certaines propriétés de la couche d'adsorption. Pour l'instant nous nous

bornerons à une remarque expliquant comment, malgré l'existence de cette couche, le liquide peut se volatiliser complètement dans certains cas. La possibilité de ce fait a été admise, en ce qui concerne les petites gouttes de mercure par MM. A. Schidlof et A. Karpowicz (¹), puis la destruction à peu près complète des gouttes a été effectivement observée dans deux cas par M. A. Targonski (²). Il importe donc de montrer que ce fait n'est pas en contradiction avec ce qui a été dit plus haut.

S'il s'agit d'un liquide immobile dont la masse est grande en comparaison de sa surface, un effet de ce genre nous paraît inadmissible, mais il n'en est pas de même si nous considérons des gouttes maintenues en mouvement à l'intérieur d'un gaz. Dans ce cas il faut tenir compte du *frottement* qui tend constamment à détruire la couche d'adsorption. L'intervention du frottement permet d'expliquer l'influence manifeste qu'exerce le mouvement sur la rapidité de décroissance des gouttes. Il faut même admettre qu'un mouvement suffisamment violent puisse détruire à peu près complètement la couche d'adsorption. Ce fait nous a déterminé à abandonner le nom « couche de protection » que nous avions choisi primitivement pour désigner la pellicule gazeuse en question. Elle ne préserve en effet le liquide que si la surface est immobile. Dans le cas du mercure des mouvements de faible vitesse semblent suffire pour troubler l'équilibre de la couche d'adsorption. Pour cette raison, des petites gouttes dont le mouvement brownien est intense continuent à diminuer avec une rapidité croissante.

En effet la couche d'adsorption tend bien à se former, mais elle est constamment détruite par le mouvement brownien dont l'intensité augmente à mesure que les dimensions de la goutte diminuent. Dans ce cas la volatilisation continue et l'effet peut bien aboutir à la destruction complète de la goutte.

D'autre part, en ce qui concerne les plus grosses gouttes, il semble que la volatilisation doit cesser complètement lorsqu'on les maintient assez longtemps immobiles de façon à donner à la couche gazeuse le temps d'atteindre une certaine épaisseur.

¹⁾ A. Schidlof et A. Karpowicz, l. c.

²⁾ A. Targonski, l. c.

Peut-être cette explication s'applique-t-elle aux gouttes de mercure de M. Silvey, qui ont fini par devenir invariables au bout d'une période d'immobilité suffisamment prolongée.

II. LIQUIDE PARFAIT EN PRÉSENCE D'UN GAZ PARFAIT.

Si nous nous proposons maintenant de mettre sous une forme mathématique précise les idées esquissées dans le chapitre précédent, il faut étudier avant tout de plus près les échanges de force vive entre les molécules d'un gaz et celles qui se trouvent à la surface d'un liquide. En toute rigueur cette étude exigerait la connaissance exacte des conditions dynamiques qui règnent dans la couche capillaire. De plus il faut connaître la loi de répartition des vitesses des molécules liquides, celles des molécules gazeuses obéissant à la loi de Maxwell.

Les échanges de force vive qui ont lieu entre un liquide et sa vapeur saturée ont été prises en considération par M. G. Jäger dans sa théorie du « liquide parfait » (¹). Cette théorie s'applique, semble-t-il, avec une certaine approximation au mercure qui serait un liquide « presque parfait ».

Au lieu d'envisager le liquide parfait en présence de sa vapeur saturée seule, nous voulons étudier les échanges qui peuvent avoir lieu quand la surface du liquide est exposée au bombardement des molécules d'un gaz parfait. Pour simplifier les considérations nous supposerons l'équilibre établi *sauf en ce qui concerne la couche d'absorption*.

Au point de vue cinétique les suppositions d'une température et d'une pression uniformes s'expriment par les conditions suivantes :

1° Chaque molécule du gaz qui pénètre dans la couche capillaire du liquide et qui y est retenue sous l'influence de la pression interne doit être remplacée par une seule molécule liquide qui se substitue à la molécule du gaz au sein de la phase gazeuse.

On reconnaît que cette condition est une conséquence nécessaire de la supposition que la pression doit rester constante.

¹) G. Jäger, *Drud. Ann.*, 1903, **11**, p. 1077. Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie. Die Wissenschaft, Fasc. 12. 1906, p. 106.

2° Lorsqu'une molécule du gaz de masse m heurte la surface du liquide avec une composante de vitesse u perpendiculaire à cette surface et perd cette composante de vitesse (choc destructif) la force vive correspondante $\frac{mu^2}{2}$ est utilisée pour libérer une autre molécule adhérente à cette surface.

Si l'on n'admettait pas cette condition l'énergie du liquide irait en augmentant et celle du gaz en diminuant, ce qui serait contraire à la supposition d'une température uniforme.

D'après la théorie cinétique le liquide se compose d'un nombre énorme de molécules très rapprochées, animées de vitesses considérables mais heurtant à chaque instant les unes contre les autres, ce qui les empêche pour la plupart de sortir du liquide, à l'intérieur duquel les maintient du reste une pression très grande mais finie. Un certain nombre de ces molécules s'échappent néanmoins pendant chaque unité de temps de l'unité de surface du liquide. Ce sont celles qui, dans l'intervalle considéré atteignent la surface avec une composante de vitesse normale et supérieure à une certaine limite u_0 . La composante limite de la vitesse est définie par la condition :

$$\frac{m_1 u_0^2}{2} = \frac{E\lambda\mu_1}{N} \quad (1)$$

m_1 étant la masse d'une molécule du liquide, E l'équivalent mécanique de la chaleur

$$E = 4,19 \times 10^7 \text{ ergs/cal}$$

λ la chaleur latente de vaporisation du liquide (en cal/gr),

μ_1 la masse moléculaire du liquide en question,

N le nombre d'Avogadro

$$N = 6,05 \times 10^{23}.$$

On admet habituellement qu'à l'état d'équilibre les molécules qui sortent du liquide sont remplacées par celles de la vapeur saturée qui y pénètrent. Si le liquide se trouve en présence de sa vapeur saturée seule il n'y a pas d'autres échanges possibles.

Mais supposons maintenant la surface du liquide exposée au bombardement des molécules d'un gaz parfait et admettons

226 VOLATILISATION EN PRÉSENCE D'UN GAZ ET PROPRIÉTÉS

la possibilité des chocs destructifs. Si la surface du liquide est recouverte d'une couche gazeuse d'adsorption suffisamment épaisse l'équilibre ne sera pas troublé ; si, par contre, il n'y a pas du tout de molécules du gaz adhérentes à la surface on peut admettre que la force vive $\frac{mu^2}{2}$ (m = masse d'une molécule gazeuse, u = composante de sa vitesse perpendiculaire à la surface) soit cédée à une molécule liquide de masse m_1 possédant une composante de vitesse normale u_1 , à condition que la somme des forces vives satisfasse à l'inégalité :

$$\frac{m u^2}{2} + \frac{m_1 u_1^2}{2} \geq \frac{E \lambda \mu_1}{N} \quad (2)$$

La molécule liquide en question peut en effet dans ce cas traverser la couche capillaire et entrer dans la phase gazeuse.

Si la condition (2) n'est pas satisfaite *le choc ne peut être destructif* en vertu des deux conditions d'équilibre.

L'unique hypothèse particulière à notre théorie est celle-ci : *Il y a expulsion d'une molécule liquide chaque fois que la condition (2) est remplie.*

On peut appliquer des considérations analogues à l'équilibre entre un liquide et sa vapeur saturée, mais dans ce cas les deux masses m et m_1 sont égales et l'échange des molécules est inobservable puisqu'il ne peut donner lieu à une variation de la masse du liquide. La même remarque s'applique au cas où le liquide se trouve en présence d'un gaz si nous supposons la surface protégée par une pellicule gazeuse.

Par contre si les masses m et m_1 sont différentes le bombardement moléculaire aura pour effet une variation continue de la masse du liquide, les molécules du liquide étant remplacées progressivement par celles du gaz. Il s'agit d'évaluer la variation de masse que subit l'unité de surface du liquide pendant l'unité de temps *en absence de toute couche d'adsorption*.

Pour cela il faut calculer le nombre v des molécules du liquide, atteignant l'unité de surface pendant l'unité de temps, dont les composantes de vitesse normales à la surface satisfont à la condition (2). Ce calcul est possible si l'on admet avec M. G. Jäger (*l. c.*) que les vitesses des molécules d'un liquide parfait obéissent à la loi de répartition de Maxwell. Le nombre des molécules

traversant pendant l'unité de temps l'unité de surface d'un certain plan dans un sens déterminé, avec une vitesse comprise entre les limites

$$u_1 \text{ et } u_1 + du_1$$

est d'après cette théorie :

$$d\nu_1 = \frac{C}{\alpha_1 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{u_1^2}{\alpha_1^2}} u_1 du_1 \quad (3)$$

Dans cette expression α_1 est la *vitesse probable* reliée au carré moyen de vitesse c_1^2 par la formule :

$$\alpha_1^2 = \frac{2 c_1^2}{3} \quad (4)$$

C est un nombre caractéristique pour le liquide en question. On reconnaît facilement que C est proportionnel au nombre total des molécules du liquide qui traversent l'unité de surface pendant l'unité de temps dans un sens déterminé. En effet, si nous intégrons l'expression (3) entre les limites 0 et ∞ nous trouvons :

$$\nu_1 = \frac{C}{\alpha_1 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{u_1^2}{\alpha_1^2}} u_1 du_1 = \frac{C \alpha_1}{2 \sqrt{\pi}} \quad (5)$$

La probabilité qu'une de ces ν_1 molécules ait une composante de vitesse normale au plan considéré, comprise entre les limites u_1 et $u_1 + du_1$ est donc :

$$\frac{d\nu_1}{\nu_1} = \frac{2}{\alpha_1^2} e^{-\frac{u_1^2}{\alpha_1^2}} u_1 du_1 \quad (6)$$

Le nombre des molécules du gaz heurtant l'unité de surface pendant l'unité de temps avec une vitesse comprise entre les limites u et $u + du$ est :

$$\frac{N_1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} u du$$

N_1 étant le nombre des molécules contenues dans l'*unité de volume* du gaz et α la vitesse probable des molécules gazeuses

réliée au carré moyen de la vitesse de ces molécules \bar{c}^2 par la formule :

$$\alpha^2 = \frac{2 \bar{c}^2}{3} \quad (4a)$$

Le nombre des molécules du liquide dont la composante de vitesse perpendiculaire à la surface est comprise entre les limites u_1 et $u_1 + du_1$ et auxquelles les molécules gazeuses considérées pourraient céder leur force vive est :

$$\frac{2 N_1}{\alpha \alpha_1^2 \sqrt{\pi}} \int \int e^{-\frac{u^2}{\alpha^2} - \frac{u_1^2}{\alpha_1^2}} u u_1 du du_1$$

D'après ce qui a été dit plus haut celles des molécules liquides qui satisfont à la condition (2) seront expulsées. Leur nombre est :

$$\nu = \frac{2 N_1}{\alpha \alpha_1^2 \sqrt{\pi}} \int \int e^{-\frac{u^2}{\alpha^2} - \frac{u_1^2}{\alpha_1^2}} u u_1 du du_1 \quad (7)$$

L'intégrale double qui forme le second membre de l'expression (7) doit être étendue au domaine défini par l'inégalité (2) c'est-à-dire à la portion du plan extérieur à une ellipse dont l'équation est :

$$\frac{m u^2}{2} + \frac{m_1 u_1^2}{2} = \frac{E \lambda \mu_1}{N} \quad (8)$$

En effectuant d'abord l'intégration par rapport à l'une des variables entre les limites u et ∞ , en y substituant la valeur de u tirée de (8) et en faisant usage de la relation fondamentale de la théorie cinétique

$$m_1 \alpha_1^2 = m \alpha^2$$

on trouve :

$$\nu = \frac{N_1}{\alpha \sqrt{\pi}} \frac{\alpha^2}{\alpha_1^2} e^{-\frac{2 E \lambda \mu_1}{N m \alpha^2}} \int_0^{u_0} u_1 du_1 \quad (9)$$

u_0 étant la valeur limite de la vitesse définie par l'égalité (1).

Transformons le second membre de l'expression (9) en utilisant les équations (4) et (4a) et de plus la relation bien connue :

$$\frac{1}{2} N m \alpha^2 = \frac{1}{3} N m \bar{c}^2 = R T \quad (10)$$

R étant la constante universelle des gaz parfaits :

$$R = 8,315 \times 10^7 \text{ ergs/ degrés}$$

et T la température absolue, il vient :

$$\nu = \frac{N_1 \sqrt{c^2}}{\sqrt{6 \pi}} e^{-\frac{E \lambda \mu_1}{RT}} \frac{E \lambda \mu_1}{RT} \quad (11)$$

Pour abréger l'écriture nous poserons désormais :

$$\frac{E \lambda \mu_1}{RT} = a \quad (12)$$

et nous remplacerons le symbole $\sqrt{c^2}$, qui représente la racine carrée du carré moyen de la vitesse des molécules du gaz, par :

$$\sqrt{c^2} = c \quad (13)$$

La variation de masse que subit l'unité de surface du liquide pendant l'unité de temps sera :

$$\frac{dm}{dt} = \nu \frac{\mu_1 - \mu}{N} \quad (14)$$

Remplaçons le rapport $\frac{N_1}{N}$ par $\frac{1}{V}$, V désignant le volume moléculaire du gaz (c'est-à-dire le volume occupé par la masse moléculaire à la température et à la pression considérées) on obtient alors en utilisant les abréviations (12) et (13)

$$\frac{dm}{dt} = \frac{c(\mu_1 - \mu)}{\sqrt{6 \pi} V} e^{-a} \quad (15)$$

D'après cette formule *la vitesse de volatilisation est proportionnelle à la pression du gaz* et pour des gaz différents à peu près inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse moléculaire μ (dans le cas où μ_1 est grand vis à vis de μ).

On peut comparer cette loi avec la loi d'évaporation de Dalton. La différence la plus frappante consiste en ce que la vitesse de volatilisation dans une atmosphère illimitée est *inversement proportionnelle à la pression du gaz*, tandis qu'elle est *directement proportionnelle* à la pression dans le cas présent. Cela tient au fait que les deux phénomènes sont dus à des causes complètement différentes.

L'évaporation dans une atmosphère illimitée est causée par une différence stationnaire des pressions de la vapeur à la surface du liquide et dans l'atmosphère ambiante. Dans notre cas le gaz est *saturé* des vapeurs du liquide et le défaut d'équilibre provient de l'absence d'une couche gazeuse d'adsorption à la surface du liquide.

Ce fait ne se présentera pas si l'atmosphère est calme, mais il pourrait bien intervenir si la surface du liquide est fortement agitée par le vent ou par une autre cause quelconque, de sorte que la couche d'adsorption est empêchée de se former.

III. APPLICATION DE LA THÉORIE AUX GOUTTES DE MERCURE

La formule (15) a été établie en vue de l'interprétation des observations faites avec des gouttes de mercure. En ce qui concerne le mercure en présence de l'air, toutes les quantités qui entrent dans le second membre de l'expression sont connues avec beaucoup de précision sauf la chaleur latente de vaporisation du liquide à la température des expériences. Celle-ci, d'après une ancienne détermination faite par Person en 1847, serait

$$\lambda = 62 \text{ cal/gr. à } 350^\circ$$

Des mesures plus récentes de Kurbatoff⁽¹⁾ fournissent une valeur plus grande :

$$\lambda = 67,8 \text{ cal/gr. à } 358,4^\circ$$

On peut se demander si l'on doit avoir une très grande confiance dans les résultats de ces déterminations. De plus pour notre but il importe connaître λ à la température des observations faites avec les gouttes de mercure, soit environ 20° . Il est donc indispensable de voir comment varie la chaleur latente de vaporisation du mercure avec la température.

D'après la théorie thermodynamique générale⁽²⁾ la variation

¹⁾ Kurbatoff, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 1903, **43**, p. 104.

²⁾ Voir M. Planck, *Thermodynamik*, 3^e édit. allem. 1911, p. 152.

de λ avec la température T doit obéir à la formule :

$$\frac{d\lambda}{dT} = (c_p)_1 - (c_p)_2 + \frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda}{v_1 - v_2} \left\{ \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p \right\}$$

Dans cette expression $(c_p)_1$ est la chaleur spécifique à pression constante de la vapeur, $(c_p)_2$ celle du liquide; v_1 le volume spécifique de la vapeur, v_2 celui du liquide; enfin $\left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p$ et $\left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p$ sont les dérivées partielles de ces deux quantités par rapport à la variable T, la pression p étant supposée constante.

Si l'on admet que la vapeur de mercure se comporte comme un gaz parfait de masse moléculaire μ_1 on peut poser :

$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{\mu_1 p}$$

A la température de 360° , et à plus forte raison aux températures inférieures, le volume spécifique du liquide v_2 est négligeable vis à vis de celui de la vapeur. On peut de même négliger la dilatation du liquide vis à vis de celle de la vapeur. On a donc approximativement :

$$\frac{d\lambda}{dT} = (c_p)_1 - (c_p)_2$$

Les vapeurs de mercure étant monoatomiques et de masse moléculaire :

$$\mu_1 = 200,6$$

leur chaleur spécifique à pression constante doit être :

$$(c_p)_2 = \frac{5}{200,6} = 0,025 .$$

D'autre part la chaleur spécifique du liquide est approximativement

$$(c_p)_1 = 0,032$$

Il en résulte :

$$\frac{d\lambda}{dT} = - 0,007$$

soit une diminution de $\frac{7}{68000}$ par degré.

On voit, la chaleur latente du mercure *diminue* lorsque la température augmente, mais la variation est faible et présente

une importance de 3,5 % environ pour une élévation de température de 20° à 360° (¹).

On peut de même calculer la chaleur latente de vaporisation du mercure d'après les valeurs des pressions maxima de la vapeur à l'aide de la formule thermodynamique bien connue de Clapeyron. Ce calcul exige la détermination de la tangente à la courbe des pressions maxima. Or, dans la région qui nous intéresse principalement (voisine de 20°) les mesures ne sont certainement pas assez exactes pour permettre un calcul tant soit peu précis. On peut par contre utiliser les données relatives aux températures plus élevées pour contrôler les résultats des déterminations directes, et on trouve alors des valeurs entre 60 et 70 calories. La chaleur latente de vaporisation du mercure se trouve donc certainement comprise entre ces deux limites et elle est probablement plus voisine de la limite supérieure.

Avant d'appliquer la théorie aux gouttes de mercure nous devons encore remarquer que les valeurs de la chaleur latente dont il est question ci-dessus se rapportent à des couches liquides dont l'épaisseur est grande vis à vis des dimensions de la couche capillaire. On ne saurait les appliquer sans autres à toutes les gouttes ultramicroscopiques de mercure qui ont été observées, parceque dans beaucoup de cas le rayon de ces sphéroïdes se rapproche, quant à l'ordre de grandeur, de celui de la sphère d'action des molécules. Il sera prudent de ne prendre en considération que les plus grosses gouttes dont le rayon est compris entre 3×10^{-5} et 6×10^{-5} cm.

De plus il ne faut pas oublier que la formule (15) ne s'applique qu'en absence complète de toute couche d'adsorption. A priori il n'y a aucune chance que cette condition se trouve rigou-

¹⁾ Il nous a semblé utile d'insister sur ce fait, car nous avons trouvé dans la 4^{me} édit. des tables de Landolt et Börnstein (Physikal.-chem. Tabellen, 1912, p. 834) les indications suivantes sur la chaleur latente de vaporisation du mercure :

$$0^\circ \quad \lambda = 31,28 \text{ cal.} \quad \lambda\mu_1 = 6,26$$

$$20^\circ \quad \lambda = 31,71 \text{ cal.} \quad \lambda\mu_1 = 6,34$$

d'après Lewis (?), du reste sans autre renvoi bibliographique. Quoiqu'on ait poussé dans l'indication de ces chiffres l'approximation jusqu'à la seconde décimale ils ne méritent évidemment aucune confiance.

reusement remplie dans un cas quelconque. Cependant, en ce qui concerne les gouttes observées par MM. A. Schidlof et A. Karpowicz, on a des preuves directes que les couches d'adsorption étaient très peu développées, ce qui permet d'espérer que la théorie s'y applique dans une certaine mesure.

Voici quelques chiffres tirés de leurs protocoles d'observation. Dans le tableau suivant la première colonne indique le numéro de l'expérience (le protocole N° 33 seul a été publié jusqu'à présent⁽¹⁾), la seconde colonne contient les températures auxquelles les observations ont été faites, dans la troisième on trouve les durées de chute observées sur une distance de 0,285 cm. au début des expériences (t_{pr}), dans la quatrième les durées de chute finales (t_{fin}) observées au bout d'un certain intervalle $\Delta\tau$ (en minutes); enfin les intervalles $\Delta\tau$ en question sont marqués dans la cinquième colonne.

TABLEAU I

N° du protocole	Température	t_{pr} secondes	t_{fin} secondes	$\Delta\tau$ minutes
26	17°	4,4	5,4	15,0
27	18°	5,6	8,0	12,7
33	17°	6,5	10,7	27,3
34	18°	7,0	12,8	23,9
40	21°	10,6	19,3	17,8

Nous avons calculé pour chacune de ces cinq gouttes la volatilité moyenne $\frac{dm}{dt}$, c'est-à-dire la diminution de masse rapportée à l'unité de surface et à l'unité de temps. Le calcul a été effectué au moyen d'une formule qui sera publiée très prochainement par M. Targonski. Cette formule est plus précise que celle utilisée par M. Targonski⁽²⁾ dans son travail antérieur.

Le tableau suivant permet de se rendre compte des résultats. Il contient les numéros protocoles, les rayons moyens (a_m) des gouttes (en cm.) et les quantités $\frac{dm}{dt}$ (en $\frac{gr}{cm^2 sec}$).

¹⁾ A. Schidlof et A. Karpowicz, *Arch.*, l. c.

²⁾ A. Targonski, l. c.

234 VOLATILISATION EN PRÉSENCE D'UN GAZ ET PROPRIÉTÉS

TABLEAU II

N° du protocole	a_m (cm)	$\frac{dm}{dt}$ ($\frac{gr}{cm^2 sec}$)
26	$5,58 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-8}$
27	4,73 »	13,8 »
33	4,24 »	8,4 »
34	4,00 »	10,3 »
40	3,46 »	10,6 »

Utilisons l'expérience N° 27 où la volatilité présente la plus grande valeur pour le calcul de λ . Si nous posons :

$$c = 5,02 \times 10^4 \text{ cm/sec (à } 20^\circ\text{)} ; V = 2,4 \times 10^4 \text{ cm}^3$$

$$u_1 - \mu = 200,6 - 28,8 = 171,8$$

la formule (15) fournit l'équation :

$$82,8 e^{-a} a = 13,8 \times 10^{-8}$$

dont la racine est :

$$a = 23,35 \quad (16)$$

Puisqu'on a d'autre part :

$$E = 4,19 \times 10^7 ; \mu_1 = 200,6 ; R = 8,315 \times 10^7 ; T = 293$$

on tire de (12) la valeur :

$$\underline{\underline{\lambda = 67,7 \frac{\text{cal}}{\text{gr}}}}$$

qui peut être considérée comme une vérification excellente de la théorie.

Peut-être pourrait-on vérifier la loi (15) pour de grandes masses liquides contenues dans des récipients de forme appropriée, à condition de renouveler constamment la surface du liquide par une agitation énergique. Il serait dans ce cas indiqué de choisir un liquide de faible tension de vapeur pour pouvoir maintenir plus facilement l'atmosphère constamment saturée des vapeurs du liquide.

En ce qui concerne des sphéroïdes ultramicroscopiques de très petites dimensions, notre théorie permet de prévoir que leur volatilité $\frac{dm}{dt}$ doit augmenter à mesure que le rayon diminue. En

effet, si les dimensions de la masse liquide s'approchent de celles des couches capillaires les forces qui agissent à la surface doivent être *plus petites* que dans les conditions normales. Le travail nécessaire pour transformer en vapeur l'unité de masse du liquide, c'est-à-dire la quantité $E\lambda$, va donc diminuer en même temps que le rayon des gouttes. Cette diminution devra se faire sentir assez brusquement à partir d'une certaine dimension du rayon.

D'autre part une diminution relativement petite de λ produit une augmentation très considérable de $\frac{dm}{dt}$. On calcule facilement, étant donnée la valeur (16) de la quantité a , qu'un changement de 1 % de la valeur de λ suffit pour produire une variation d'environ 22,4 % de la valeur de $\frac{dm}{dt}$.

On en conclura que la volatilité doit augmenter dans des proportions très considérables pour de très petites gouttes dont le rayon est de l'ordre de l'épaisseur des couches critiques (¹).

Rappelons cependant que toute la théorie est soumise à des restrictions concernant l'influence des couches d'adsorption. L'expérience seule peut nous renseigner dans chaque cas sur l'importance de l'effet d'adsorption qui peut atténuer la volatilité dans une proportion quelconque ou même empêcher complètement la volatilisation du liquide (²).

IV. DONNÉES EXPÉRIMENTALES RELATIVES

AUX COUCHES D'ADSORPTION

Un fait qui nous a beaucoup surpris dans nos expériences sur la volatilisation des gouttes ultra-microscopiques c'est la grande irrégularité du phénomène. Des gouttes de même substance, de même grosseur, observées exactement dans les mêmes condi-

¹⁾ M. Targonski a en effet observé des volatilités extraordinairement grandes, mais seulement pour des gouttes dont le rayon est de l'ordre de 10^{-5} cm. ou pour des particules de mercure impur qui se composent en réalité de supports non volatiles recouverts de couches de mercure extrêmement minces.

²⁾ En ce qui concerne la volatilité d'une surface de mercure pur voir M. Knudsen, *Ann. d. Phys.*, 1915, 47, p. 697.

tions décroissent tantôt très rapidement, tantôt très lentement. Cela s'explique facilement par le développement plus ou moins complet de la pellicule d'adsorption, mais on ne peut guère y voir une preuve de son existence.

Nous avons indiqué au premier chapitre les arguments d'ordre théorique qui nous conduisent à admettre la présence d'une couche de gaz comprimé à la surface d'un liquide, il importe maintenant d'en apporter la preuve expérimentale.

Les expériences de M. A. Targonski ont montré d'une façon absolument certaine que *la densité moyenne d'une goutte de mercure peut varier considérablement au cours d'une expérience de longue durée.*

Voici comment on peut se rendre compte de la densité d'une petite particule sphérique : On connaît ordinairement d'avance la valeur de sa charge électrique qui est un multiple simple du quantum élémentaire de l'électricité. Si l'on mesure alors la vitesse de chute de la particule sous l'influence de la pesanteur et sa vitesse d'ascension dans un champ électrique d'intensité connue, on pourra calculer, au moyen de la loi théorique du mouvement dans un milieu gazeux (loi de Stokes-Cunningham), le rayon et la densité de la sphérule. M. Targonski a suivi la voie inverse. Il a supposé que la densité des gouttes soit égale à celle du mercure pur, et il a calculé leur charge.

Il trouve alors que la valeur *apparente* de la charge diminue parfois de 25 % entre le début et la fin des observations. La charge électrique étant en réalité constante, ce fait indique une diminution progressive de la densité moyenne pouvant atteindre dans des cas extrêmes une importance de *plus de 30 %*⁽¹⁾. Sur la façon dont s'opère la variation de la densité des gouttes M. Targonski donne les renseignements suivants :

La diminution apparente de la charge est une fonction non pas

⁽¹⁾) M. Targonski a fait remarquer qu'une modification de la forme des gouttes donnerait également lieu à une diminution apparente de la charge. Cette supposition, quoique *formellement* exacte, n'a pas de valeur explicative. En effet, au début d'une expérience la charge est normale, donc la forme de la goutte est sphérique. Les agents extérieurs, qui tendent à modifier l'état de la goutte, étant symétriques cette propriété doit subsister.

du rayon mais du temps écoulé depuis le commencement de la pulvérisation.

La diminution apparente relative de la charge est plus forte pour les plus petits rayons.

Quelle peut être la cause de la diminution progressive de la densité moyenne d'une goutte? Notons que les expériences dont il s'agit ici ont été faites avec du mercure *absolument pur*. Le condensateur à l'intérieur duquel se trouvaient les gouttes ne renfermait aucune autre substance liquide ou gazeuse sauf le mercure et l'air. *La diminution de la densité des gouttes ne peut donc provenir que d'une absorption d'air.* Ce phénomène peut avoir lieu de deux façons différentes: Il y aura *dissolution de l'air à l'intérieur des gouttes* ou *condensation à leur surface* (adsorption). Nous ne voulons exclure l'hypothèse d'une dissolution, mais à elle seule cette supposition est insuffisante pour expliquer les faits observés. La densité moyenne est en effet *d'autant plus différente de celle du mercure pur que les gouttes sont plus petites.* On doit donc admettre l'existence à la surface des gouttes d'une couche de faible densité et d'épaisseur à peu près constante. Si cette couche est formée par l'air comprimé sous l'influence de la pression interne du mercure, qui est de 13000 atmosphères environ, sa densité sera voisine de la densité limite de l'air, soit entre 0,8 et 0,9, et cela même si l'on suppose que la majeure partie du gaz est soumise à une pression notablement plus petite. L'épaisseur limite de la pellicule d'adsorption est probablement de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des couches capillaires, donc tout au plus 5×10^{-6} cm. Ces suppositions s'accordent bien avec les résultats des mesures de M. Targonski.

Pour calculer la valeur de la charge de l'électron, M. Targonski a laissé de côté toutes les observations où la densité des gouttes était fortement altérée. Il trouve alors la moyenne:

$$e = 4,675 \times 10^{-10}$$

qui est de 2,1 % inférieure au nombre indiqué par M. R. A. Millikan ⁽¹⁾. Cela semble prouver qu'à peu près toutes les gouttes

⁽¹⁾ R. A. Millikan, *Phys., Rev.*, 1913, **2**, p. 109.

étudiées par M. Targonski avaient absorbé un peu d'air. La même remarque s'applique aux expériences de M. O. W. Silvey (¹) dont les gouttes ont une densité encore plus petite. Il est cependant possible d'observer des gouttes de mercure ayant à peu près la densité du métal pur, car MM. A. Schidlof et A. Karpowicz ont obtenu le résultat :

$$e = 4,818 \times 10^{-10}$$

qui est légèrement trop grand. Comment expliquer cette différence avec les observations de M. Targonski et de M. Silvey ?

Les dimensions des gouttes ne peuvent jouer un rôle important, car les gouttes de MM. Schidlof et Karpowicz se placent au point de vue de la grandeur entre celles de M. Targonski et celles de M. Silvey. Il faut par contre noter que MM. Schidlof et Karpowicz n'ont observé que des gouttes *fraîches*, tandis que M. Targonski a étudié le plus souvent, et M. Silvey exclusivement, des gouttes qui avaient longtemps séjourné dans l'air. L'explication complète ne pourra être donnée que plus loin. Nous verrons alors pourquoi, dans certaines conditions, les gouttes peuvent être presque entièrement dépourvues de couches d'adsorption. Pour l'instant nous nous bornons à constater que cette condition était effectivement réalisée pour les gouttes de MM. A. Schidlof et A. Karpowicz, comme nous l'avons supposé plus haut.

La présence d'une couche d'adsorption plus ou moins épaisse a fortement atténué la volatilité des gouttes dans les expériences de M. Targonski. Il trouve en moyenne

$$\frac{dm}{dt} = 4,1 \times 10^{-8} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$$

tandis que le tableau précédent fournit la valeur moyenne :

$$\frac{dm}{dt} = 10,24 \times 10^{-8} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$$

Dans certaines expériences de M. Targonski la volatilité des gouttes de mercure est très faible et la densité moyenne, quoique notablement inférieure à la valeur normale (13,55), est à peu près constante. On peut admettre que ce caractère du phé-

¹) O. W. Silvey, l. c.

nomène est dû à la présence d'une couche d'adsorption suffisamment développée pour protéger effectivement la goutte contre l'action destructive du bombardement moléculaire⁽¹⁾.

V. INFLUENCE DE LA COUCHE D'ADSORPTION SUR LA VITESSE DE VOLATILISATION

Il s'en faut du reste de beaucoup que la présence d'une pellicule d'adsorption empêche toujours la destruction des gouttes. Cette pellicule n'adhère probablement pas très fortement à la surface du mercure et peut en être détachée assez facilement. Nous arrivons à cette conclusion de la façon suivante : Quel que soit le mode de production des gouttes de mercure, qu'on procède par pulvérisation mécanique ou en faisant passer un jet de gaz sur du mercure bouillant, les gouttes seront entourées de gaz dès le début et la couche d'adsorption tend à se former aussitôt, donc toujours plus ou moins longtemps avant qu'on puisse commencer les observations. D'autre part, nous avons dit plus haut qu'on a souvent réussi à observer des gouttes presque dépourvues de couche d'adsorption. Il faut donc admettre que la pellicule gazeuse puisse être détruite ou empêchée de se former dans certains cas.

Cet effet peut être produit par le *mouvement des gouttes*, car M. Targonski a constaté que par un mouvement suffisamment violent — des vitesses de $0,3 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ produisent déjà un effet très marqué — on peut considérablement accélérer la décroissance des gouttes. Or les vitesses imprimées aux gouttes par le courant de gaz utilisé pour leur production sont relativement considérables et doivent avoir par conséquent une influence

¹⁾ Notre manière de voir peut s'appuyer sur des constatations faites par d'autres observateurs. Signalons en particulier les travaux de MM. Stöckle et G. Mayer sur la variation avec le temps de la tension capillaire de mercure (*Wied. Ann.*, 1898, 66, p. 499 et p. 523). Des expériences très intéressantes effectuées récemment par M. L. W. Mc Keehan avec des gouttes de mercure microscopiques ne sont arrivées à notre connaissance qu'après la rédaction du présent mémoire. Nous voyons dans les résultats de M. Mc Keehan (*Phys. Rev.*, Août 1916, 8, N° 2, p. 142) une uouvelle confirmation de notre point de vue quoique l'interprétation qu'en donne l'auteur s'écarte un peu de la nôtre.

décisive sur le développement de leurs couches d'adsorption. *On doit donc s'attendre à obtenir des gouttes plus ou moins volatiles suivant qu'on utilise pour leur production un jet de gaz plus ou moins violent.*

Cette prévision a été pleinement confirmée par M. A. Targonski qui a fait dernièrement des recherches spéciales pour étudier l'influence de la pression de pulvérisation sur la volatilité des gouttes. Les résultats de ces nouvelles recherches seront publiés dans un mémoire qui va paraître très prochainement.

Nous pouvons maintenant donner une explication satisfaisante de la différence d'allure que montrent les courbes représentant la rapidité de décroissance des gouttes de mercure dans l'air et dans l'azote desséché⁽¹⁾. La plus grande volatilité des gouttes dans l'azote paraissait inexplicable, mais il est actuellement facile d'en indiquer la cause. On avait utilisé dans ces expériences pour pulvériser le mercure la pression d'une bonbonne remplie d'azote comprimé à 150 atmosphères, simplement par raison de commodité et sans se rendre compte de l'importance que pouvait avoir pour la volatilité des gouttes la grandeur de la pression de pulvérisation. Dans l'air par contre on avait produit les gouttes au moyen d'une pompe actionnée à la main.

Ayant constaté dès le début de nos expériences la grande irrégularité du phénomène, nous n'avons pas attaché une très grande importance au fait que dans l'azote les gouttes de mercure semblaient décroître un peu plus vite que dans l'air et nous avons simplement noté « que les gouttes décroissent à peu près avec la même rapidité dans les deux cas »⁽²⁾. En effet la supposition d'une influence possible de la pression de pulvérisation aurait paru absurde avant qu'on eût connaissance des résultats de M. Targonski.

¹⁾ A. Schidlof et A. Karpowicz, *C. R.* et *Arch.*, l. c.

²⁾ Le fait que la volatilité des gouttes observées dans l'air et dans l'azote était différente a paru par contre très important à M. le prof. F. Ehrenhaft (*Phys. Zeitschr.*, 1915, **16**, p. 227) qui a voulu y voir la preuve que les particules en question ne pouvaient être des gouttes de mercure. Selon M. Ehrenhaft des brouillards de condensation seuls pouvaient donner lieu à cette différence. La remarque ci-dessus vient compléter la réfutation des arguments de M. Ehrenhaft que nous avons publiée ailleurs. (Voir A. Schidlof, *Phys. Zeitschr.*, 1915, **16**, p. 372.)

Il ne faut pas croire du reste que les gouttes provenant d'une même pulvérisation montrent toutes la même volatilité. La raison en est facile à saisir. En effet quoique produites par le même courant de gaz les gouttes ne sont pas toutes entraînées avec la même vitesse. De plus le développement de la couche d'adsorption dépend également des événements ultérieurs. Or les vitesses avec lesquelles les gouttes continuent leur mouvement et les durées qui s'écoulent avant qu'elles arrivent à l'observation varient d'un cas à l'autre. On comprend donc aisément que deux gouttes quelconques auront en général des pellicules d'adsorption différemment développées.

La différence sera naturellement encore bien plus accentuée, si les gouttes ont été produites dans des conditions différentes. C'est au mode de production que tient principalement la très grande différence des résultats obtenus par M. Targonski et par MM. A. Schidlof et A. Karpowicz.

A la place d'une pression relativement grande qui agissait très brusquement et violemment, M. Targonski a utilisé pour pulvériser le mercure une pression plus faible et plus continue. Dans ces conditions les gouttes étaient pourvues dès le début d'une couche d'adsorption relativement épaisse, ce qui explique leur faible volatilité et leur petite densité moyenne.

Dans un certain nombre d'expériences les particules après avoir séjourné longtemps à l'intérieur du condensateur avaient une densité extrêmement faible. Prenons comme exemple la goutte N° 58 dont le protocole d'observation a été résumé par M. Targonski dans le tableau VI de son mémoire. Pour cette goutte, à la fin de l'expérience, la charge apparente a été :

$$e = 3,74 \times 10^{-10}$$

La véritable valeur de la charge élémentaire étant :

$$e = 4,744 \times 10^{-10}$$

on calcule facilement que la densité moyenne de la goutte est tombée finalement à 10,5. Le rayon de la goutte était à la fin des observations :

$$a = 1,09 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

Au début de l'expérience la même goutte avait un rayon de $1,42 \times 10^{-5} \text{ cm}$. et une densité 12,9.

Des densité plus petites encore ont été observées par M. Targonski dans les expériences N°s 21, 22, 32 et 80. Dans l'expérience N° 22, par exemple, la goutte avait finalement une densité 8,4, le rayon étant de $1,18 \times 10^{-5}$ cm. Ces faibles densités sont très surprenantes. Si l'on admet la densité de l'air comprimé égale à 0,8 (voir chap. IV) on trouve le rapport entre le volume de l'air et celui du mercure égal à 0,32 pour la goutte N° 58 et à 0,68 pour la goutte N° 22. Supposons encore que l'air forme une pellicule qui enveloppe la sphère de mercure, l'épaisseur de la couche d'air serait de 10^{-6} cm. environ pour la goutte N° 58 et de 2×10^{-6} cm. pour la goutte N° 22. Pour les autres gouttes on retrouve à peu près les mêmes dimensions de la pellicule d'adsorption, ce qui confirme les idées émises au chap. IV sur l'épaisseur limite de cette couche.

Cependant, en ce qui concerne les plus petites gouttes dont le rayon est de l'ordre de 10^{-5} cm., l'importance relative du volume d'air suggère l'idée d'une nouvelle cause possible de la rupture d'équilibre. Dans la couche capillaire il doit y avoir un *mélange* des molécules d'air et de mercure. Du reste il y a peut-être dissolution d'une certaine portion de l'air dans toute la masse de la goutte ; mais peu importe qu'il y ait dissolution de l'air ou non, si la goutte est très petite la couche capillaire forme la majeure partie du volume, et alors les conditions dynamiques de l'équilibre intérieur sont profondément modifiées. Cela explique peut-être la constatation curieuse de M. Targonski que *pour de très petites gouttes la volatilisation commence à s'accélérer brusquement à partir d'un moment donné, et en même temps la diminution de la densité se fait de plus en plus rapidement*. Si vraiment il y a rupture de l'équilibre intérieur c'est surtout la *densité* de la goutte qui change. Notons à ce propos qu'une *augmentation* du rayon peut produire le même effet sur la durée de chute qu'une *diminution* de la masse, de sorte qu'on pourrait confondre dans certains cas les deux effets, s'il n'y avait pas la variation de la charge apparente pour nous renseigner sur le véritable caractère du phénomène.

Les considérations précédentes se rapportent exclusivement à des gouttes de mercure pur, elles ne sauraient être appliquées à la particule N° 143, produite par la pulvérisation d'un mé-

lange d'étain et de mercure, dont le protocole d'observation forme le tableau XII du mémoire de M. Targonski. Nous voyons par contre dans cette expérience un curieux exemple de l'extrême volatilité des couches minces de mercure étalées sur des supports non volatiles. (Voir la fin du chapitre III.) Si une particule contenait au début, à côté du mercure, des impuretés ou des poussières il n'en reste à la fin, après le départ de tout le mercure, qu'un amas irrégulier de résidus.

Quant aux gouttes de mercure pur, beaucoup d'expériences de M. Targonski, dans lesquelles la décroissance commence à s'accélérerer vers la fin, mettent en évidence des conditions dynamiques nouvelles qui précèdent la destruction complète d'une goutte dont le rayon a diminué jusqu'à la limite de 10^{-5} cm. environ ; d'autres observations par contre non moins nombreuses montrent que la pellicule d'adsorption peut préserver même de très petites gouttes de la destruction par le bombardement moléculaire.

Si nous supposons que la volatilité en absence de toute couche d'adsorption est à peu près de l'ordre de celle observée par MM. A. Schidlof et A. Karpowicz — quoique ce résultat soit certainement trop faible, surtout en ce qui concerne les petites gouttes — on calcule facilement en utilisant la donnée :

$$\frac{dm}{dt} = 13,8 \times 10^{-8} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$$

qu'une goutte dont le rayon primitif est de :

$$1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

doit diminuer de façon à présenter un rayon de $0,5 \times 10^{-5}$ cm. au bout de 17 minutes ⁽¹⁾. Or une goutte de rayon de

⁽¹⁾ La durée τ de la diminution s'exprime par la formule :

$$\tau = \frac{\sigma (a_{pr} - a_{fn})}{\frac{dm}{dt}}$$

Dans cette formule σ est la densité du mercure, a_{pr} le rayon primitif et a_{fn} le rayon final de la goutte. Si nous posons :

$$\sigma = 13,6; a_{pr} = 1,5 \times 10^{-5}; a_{fn} = 0,5 \times 10^{-5}; \frac{dm}{dt} = 13,8 \times 10^{-8}$$

nous trouvons : $\tau = \text{envir. } 1000 \text{ secondes.}$

$0,5 \times 10^{-5}$ cm. aurait été absolument invisible dans les conditions des expériences de M. Targonski et, d'autre part, il a été très souvent possible de continuer l'observation d'une goutte de rayon primitif de $1,5 \times 10^{-5}$ cm. pendant beaucoup plus de 17 minutes.

Cela prouve, indépendamment de toute autre considération, l'intervention d'un agent qui protège même les plus petites gouttes contre la destruction par le bombardement moléculaire.

VI. RÉSUMÉ.

On s'est proposé dans les présentes recherches de donner une interprétation théorique aussi complète que possible des phénomènes de variation continue de la masse et de la densité que montrent des gouttes de mercure maintenues en suspension dans un gaz.

La décroissance progressive des gouttes ne peut être attribuée qu'au bombardement de la surface par les molécules du gaz ambiant. La théorie cinétique permet d'établir une formule qui s'applique quantitativement au phénomène visé, et qui doit présenter une signification plus générale.

L'hypothèse du bombardement moléculaire et des considérations d'ordre expérimental et thermodynamique conduisent à la supposition d'une *pellicule d'adsorption* recouvrant la surface d'un liquide qui se trouve en présence d'un gaz. L'existence de la couche d'adsorption est effectivement mise en évidence par la diminution progressive de la densité des gouttes ultramicroscopiques au cours d'une expérience de longue durée. Il est probable qu'il y a de plus aussi *dissolution* du gaz dans la masse des gouttes.

La supposition d'une couche d'adsorption combinée avec celle du bombardement moléculaire permet d'expliquer l'ensemble des faits observés par M. Targonski.

Laboratoire de physique de l'Université de Genève.
Septembre 1916.