Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 28 (1892)
Heft: 109

Artikel: Sur la correction qu'exige l'équation
Autor: Kool, C.-J.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-263263

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: 29.12.2025

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

SUR LA CORRECTION QU'EXIGE L'ÉQUATION

$$\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} PV$$

A CAUSE DE L'ÉTENDUE QUE POSSÈDENT LES MOLÉCULES

par **C.-J. KOOL,** ingénieur.

Pl. XVII.

On sait que cette équation, trouvée en premier lieu par Clausius, exprime la relation qui existe, dans l'hypothèse cinétique, entre le volume d'un gaz : V, l'intensité de la pression qu'éprouve ce gaz de la part de l'enveloppe qui le limite : P, et la valeur moyenne de la force vive que l'ensemble des molécules du gaz possèdent en vertu de leur mouvement progressif quand on la considère pendant un espace de temps très long. Cette valeur moyenne est représentée sous la forme de la somme $\Sigma \frac{1}{2} mv^2$, où m indique la masse d'une des molécules et v la vitesse moyenne de son mouvement progressif, tandis que la somme Σ s'étend à toutes les molécules du gaz. Or, ainsi que l'a fait remarquer Clausius lui-même, cette équation ne saurait être regardée comme l'expression rigoureuse de la dite relation. Car, d'abord, il n'a été tenu aucun compte, dans sa détermination, de l'attraction qu'exercent les unes sur les autres les molécules du gaz, et cette attraction pourrait fort bien avoir une intensité notable, ne fût-ce que pour de petits éloignements entre les molécules. Puis, dans les calculs de Clausius, les molécules du gaz ont été assimilées à des points matériels sans étendue, ce qui constitue une simplification incompatible avec la rigueur de l'hypothèse cinétique, c'est-à-dire avec l'hypothèse qui forme la base même de ces calculs. Car, si l'on n'attribue aucune étendue aux molécules, on ne peut, non plus, leur attribuer du mouvement. Le mouvement, en effet, n'est que l'occupation successive d'endroits différents de l'espace, et une chose, si elle ne possède pas d'étendue, ne saurait jamais, on le conçoit, occuper aucun en-

droit spécial, quel qu'il fût. Or, dans les pages suivantes, je me propose de déterminer la correction qu'il faut apporter à l'équation en question pour en écarter l'inexactitude due à la seconde cause d'erreur dont je viens de parler. Seulement, pour ne pas devenir trop long, je restreindrai ma détermination au seul cas dans lequel la forme des molécules est supposée sphérique, ensorte que la valeur de la correction trouvée ne sera valable qu'en faisant une telle supposition.

Afin d'atteindre mon but, je vais faire usage de l'équation

$$(\mathrm{A}) \ldots\ldots\ldots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \div \frac{1}{2} \Sigma \mathrm{R}r \cos(\mathrm{R}, r),$$

que M. van der Waals a obtenue dans son « Mémoire sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux, » en modifiant légèrement l'équation viriale

$$\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \div \frac{1}{2} \Sigma (\mathrm{X}x + \mathrm{Y}y + \mathrm{Z}z),$$

équation que j'ose supposer connue de la part du lecteur.

Avant d'aller plus loin, il est utile que je fasse au sujet du sens des lettres et expressions qui figurent dans ces deux équations la remarque suivante: Comme je veux, dans ce qui suit, interpréter la somme $\Sigma \frac{1}{2} mv^2$, laquelle constitue le premier membre de ces équations, comme étant l'expression de la valeur moyenne de la force vive contenue dans le gaz en vertu du mouvement progressif de la totalité de ses molécules, et considérée pendant un espace de temps extrêmement long, je serai obligé aussi de voir dans les expressions $\mathrm{X}x$, $\mathrm{Y}y$ et $\mathrm{Z}z$, les valeurs moyennes des produits des coordonnées du centre de gravité d'une des dites molécules à un certain instant, coordonnées relativement à un système d'axes perpendiculaires arbitrairement choisis, par les composantes respectives suivant les mêmes axes de la résultante des différentes forces qui, au même instant, sollicitent cette molécule et qu'on suppose transportées parallèlement à elles-mêmes de leurs divers point d'application au centre de gravité de la molécule. Parmi ces forces ne sauraient être comptées celles qui s'exercent à l'intérieur même des molécules, c'est-à-dire entre les parties constituantes de chacune d'elles. Ce sont donc, en dehors des forces d'origine extérieure au gaz, les

Fig. 1.

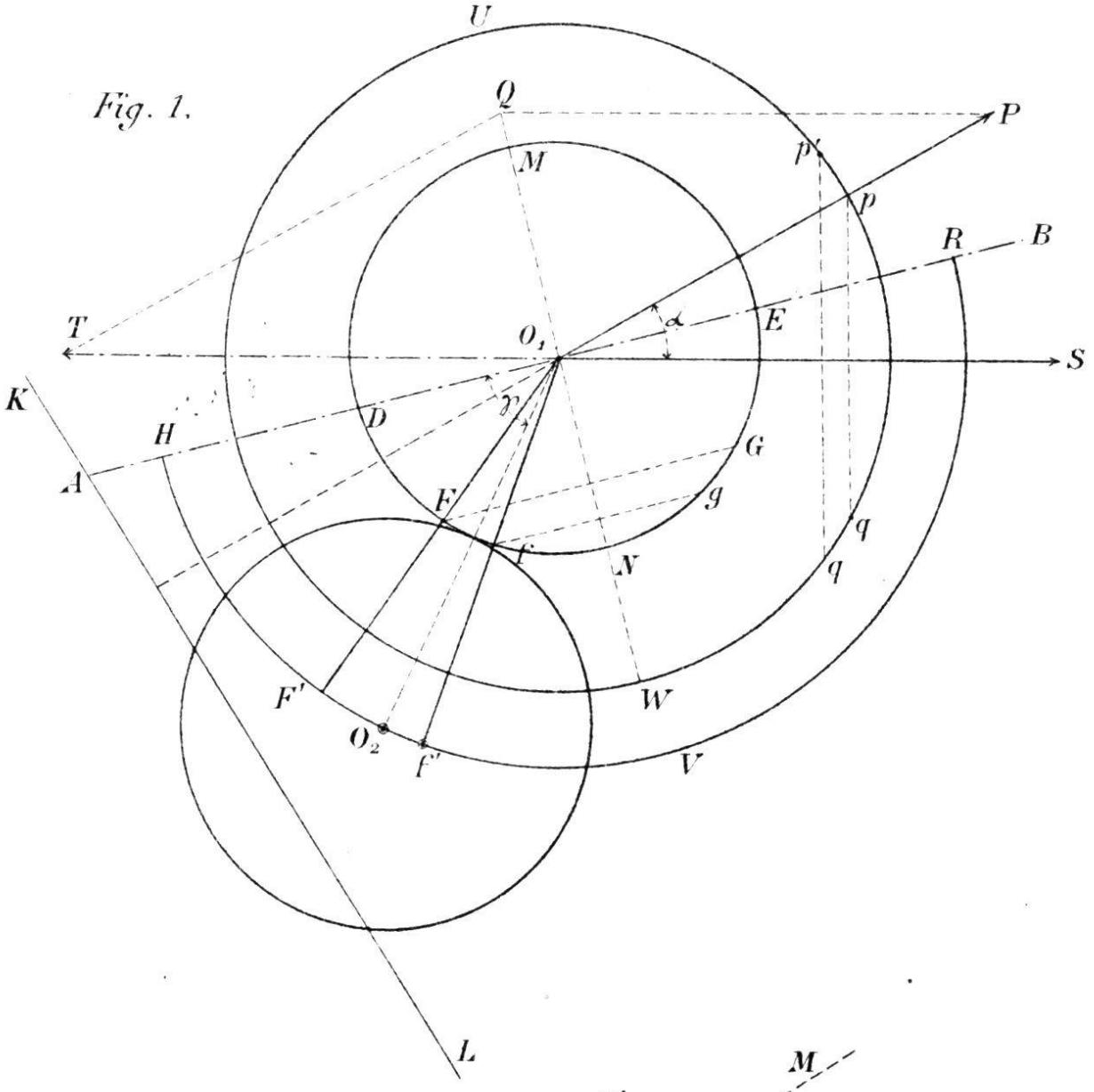
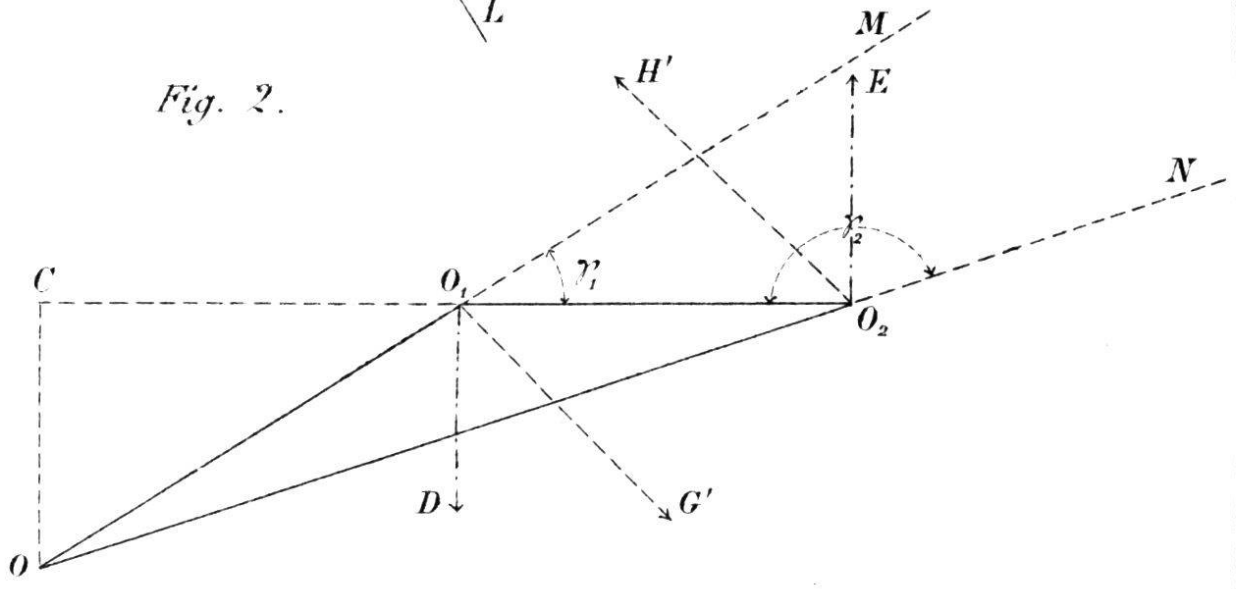


Fig. 2.



C. J. Kool, Ingénieur

Lith. J. Chappuis, Lausanne

forces qui agissent entre les molécules, deux à deux, et dont la nature peut être soit attractive, soit répulsive. Dans la recherche que j'aurai à faire, les forces de nature répulsive que font naître les collisions entre les molécules jouent un rôle prépondérant, ainsi qu'on le verra plus loin. La même observation est applicable aux forces qui déterminent la valeur de l'expression $R\,r \cos(R, r)$ de l'équation (A) : Les forces intra-moléculaires n'en font point partie, ensorte que cette expression représente pour une des molécules du corps la valeur moyenne du produit de l'intensité de la résultante des différentes forces qui, à un certain instant, agissent sur la molécule par la distance qui, à ce même instant, sépare son centre de gravité de l'origine des coordonnées et par le cosinus de l'angle que fait alors la direction de la dite résultante avec la droite menée par l'origine des coordonnées et le centre de gravité de la molécule. Il importe d'appeler l'attention sur la nécessité d'une telle interprétation, vu qu'au premier abord on est plutôt disposé de penser qu'en tenant compte dans la détermination de l'expression $R\,r \cos(R, r)$ non seulement des forces dont je viens de parler, mais encore de celles qui s'exercent à l'intérieur même des molécules, on rendrait l'équation (A) plus exacte, et qu'on atteindrait ce but également en substituant dans les calculs à la distance entre l'origine des coordonnées et le centre de gravité d'une molécule du corps les distances qui séparent cette origine des points d'application des diverses forces qui sollicitent la même molécule, et, à l'angle indiqué plus haut, les différents angles compris entre les directions de ces forces et les droites qui unissent l'origine des coordonnées à leurs points d'application respectifs. Il n'en est cependant pas ainsi, et on n'aura pas de peine à comprendre qu'en attribuant à l'expression $R\,r \cos(R, r)$ le sens plus étendu que je viens d'indiquer, on rendrait l'équation (A) non pas plus exacte, mais au contraire plus inexacte qu'elle n'est lorsqu'à la même expression on donne le sens plus restreint désigné précédemment, comme on verra également aisément qu'on rendrait plus inexacte, et non pas plus exacte, l'équation viriale en voyant dans les composantes X, Y, Z non seulement celles des forces qui s'exercent entre les molécules du corps, deux à deux, mais encore celles des forces qui agissent à l'intérieur même de ces molécules; toujours, je le répète, en supposant qu'aux premiers membres de l'une et de l'autre équation on attribue le sens spécial que j'ai indiqué tout à l'heure.

Cette remarque faite, je vais à présent scinder le terme qui constitue le second membre de l'équation (A) en deux parties que voici :

1° En un terme, que je désignerai brièvement par (a), qui se rapporte aux composantes des forces agissant entre les molécules du corps suivant les droites qui unissent les centres de gravité des molécules respectives ;

2° En un terme (b), qui se rapporte d'abord aux composantes de ces mêmes forces normales aux dites droites, puis aux forces d'origine extérieure au corps qui sollicitent les molécules.

L'équation (A) deviendra alors celle-ci :

$$\text{(B)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \overset{(a)}{\div \frac{1}{2} \Sigma \mp f\rho} \overset{(b)}{\div \frac{1}{2} \Sigma \mathrm{R}r \cos(\mathrm{R}, r)},$$

comme je vais le montrer.

Admettons que les forces qui, à un certain instant, agissent entre quelque portion élémentaire p_1 d'une molécule m_1 et quelque portion élémentaire p_2 d'une molécule m_2 aient un sens tel que, transportées de ces portions, parallèlement à elles-mêmes, aux centres de gravité des molécules correspondantes, elles tendent à rapprocher l'un de l'autre ces centres de gravité. Puis, nommons f l'intensité des composantes de ces deux forces suivant la droite $O_1 O_2$ qui unit à cet instant les dits centres de gravité, $\cos(f, r_1)$ le cosinus de l'angle compris entre la droite passant par l'origine des coordonnées et le point O_1, et la composante suivant la droite $O_1 O_2$ de celle des deux forces en question qui agit sur la portion élémentaire p_1 ; enfin, désignons par $\cos(f, r_2)$ le cosinus de l'angle compris entre la droite passant par l'origine des coordonnées et le point O_2, et la composante suivant la droite $O_2 O_1$ de l'autre des deux forces, de celle qui agit sur la portion élémentaire p_2, et qui possède évidemment la même intensité que la première.

On pourra indiquer alors au moyen des expressions

$$\div\left(\div \frac{1}{2} f r_1 \, \delta t \cos(f, r_1)\right) \qquad \text{et} \qquad \div\left(+ \frac{1}{2} f r_2 \, \delta t \cos(f, r_2)\right)$$

les deux valeurs que le terme (a) de l'équation (B) acquiert en vertu de l'action des forces dont je viens de parler pendant l'élément de temps δt qui commence à l'instant en question. Or la

somme de ces valeurs a pour expresssion $\div\left(\div\frac{1}{2}f\rho\,\delta t\right)$, si ρ représente la distance $O_1\,O_2$, ainsi que l'a fait voir M. van der Waals dans son Mémoire précité.

Si, au lieu de tendre à rapprocher les deux centres de gravité O_1 et O_2, les dites forces, transportées parallèlement à elles-mêmes des éléments p_1 et p_2 respectivement à ces points, tendent à éloigner ceux-ci l'un de l'autre, la même somme deviendra $\div\left(+\frac{1}{2}f\rho\,\delta t\right)$.

Par conséquent, le terme (a) peut être représenté sous la forme

$$\div\frac{1}{2}\Sigma\mp f\rho,$$

expression dans laquelle le produit $f\rho$ indique la valeur moyenne du produit $f\rho$ ci-dessus désigné, considéré pendant un espace de temps infiniment long, et où le signe Σ signifie la somme de ces produits pour toutes les forces qui agissent dans le corps entre chaque couple de ses molécules, le signe négatif placé devant le produit $f\rho$ se rapportant à celles de ces forces qui tendent à rapprocher les centres de gravité des deux molécules respectives, le signe positif à celles d'entre elles qui ont, par contre, une tendance à éloigner ces mêmes centres de gravité, lorsqu'on les y suppose transportées parallèlement à elles-mêmes depuis leurs points d'application dans les molécules respectives. Dans ce qui suit, je supposerai que l'expression positive $+f\rho$ a trait exclusivement aux forces de pression qui se développent chez les molécules lors de leurs collisions mutuelles, ensorte que si, en dehors de ces forces de pression, il régnait encore entre les molécules d'autres forces répulsives, on serait obligé d'en tenir compte dans la détermination de la valeur de l'expression négative $\div f\rho$, en réduisant numériquement cette valeur d'une façon convenable.

Quant au terme (b) de l'équation (B), il se rapporte, comme je l'ai dit plus haut :

1° Aux forces d'origine extérieure au corps qui sollicitent ses molécules, et

2° Aux composantes des forces moléculaires suivant les normales aux droites qui relient les centres de gravité des molécules respectives.

Or, on se convaincra facilement que la valeur qu'acquiert le terme (b) en vertu de l'action de ces dernières composantes, se réduit toujours à zéro.

En effet, que dans la figure 2 les points O_1 et O_2 représentent les positions qu'occupent dans l'espace à un certain instant les centres de gravité de deux molécules m_1 et m_2 du corps, et le point O un point quelconque pris pour origine des coordonnées, le plan de la figure étant le plan qui passe par ce point et par les points O_1 et O_2. Dans la pensée on mène alors par le point O_1 une droite parallèle à la direction de l'action qu'exerce au dit instant un élément p_2 de la molécule m_2 sur un élément p_1 de la molécule m_1, action que je veux d'abord supposer attractive. Puis on prend sur cette droite, à partir du point O_1, une longueur O_1G mesurant l'intensité F de l'action dont je viens de parler. (La projection sur le plan de la figure de la droite O_1G est représentée par la droite O_1G'). Enfin, on projette la même longueur O_1G : 1° sur la droite $O_1 O_2$; 2° sur la droite O_1D menée dans le plan de la figure dans une direction normale à $O_1 O_2$, et 3° sur une droite normale à ce plan et passant par le point O_1. Evidemment, si α_1, α_2 et α_3 sont les angles que fait respectivement avec ces trois projections la direction de l'action dont il s'agit, les produits $F \cos \alpha_1$, $F \cos \alpha_2$ et $F \cos \alpha_3$ représenteront leurs valeurs respectives. Telles sont donc aussi les valeurs respectives des composantes de cette action suivant les trois droites que je viens d'indiquer.

De la même façon on mène par le centre de gravité O_2 de la molécule m_2 une droite parallèle à la direction de l'action qu'à l'instant ci-dessus désigné l'élément p_2 de la molécule m_2 éprouve de la part de l'élément p_1 de la molécule m_1. On prend sur cette droite, à partir du point O_2, une longueur $O_2 H$ mesurant l'intensité F de l'action en question, longueur dont la ligne $O_2 H'$ représente, je suppose, la projection sur le plan de la figure ; et on projette $O_2 H$: 1° sur la droite $O_2 O_1$; 2° sur une droite $O_2 E$ située dans le plan de la figure et dirigée normalement à $O_2 O_1$; enfin, 3° sur une droite normale à ce plan et passant par le point O_2. Alors les produits $F \cos \alpha_1$, $F \cos \alpha_2$ et $F \cos \alpha_3$ indiqueront respectivement les valeurs de ces trois projections, c'est-à-dire donc aussi celles des composantes de la dite action suivant les trois droites désignées. Ces trois composantes ont, on le conçoit, respectivement la même grandeur que les trois composantes dont il était question plus haut, mais leur direction est diamé-

tralement opposée à la leur. Par conséquent, si l'on désigne par r_1 et r_2 les distances OO_1 et OO_2, par δt un élément de temps dont le premier instant coïncide avec l'instant ci-dessus indiqué, par γ_1 l'angle $M O_1 O_2$ compris entre la droite $O_1 O_2$ et la droite OO_1, et par γ_2 l'angle $N O_2 O_1$ compris entre la droite $O_2 O_1$ et la droite OO_2, on pourra représenter par la somme des six expressions

$$\div \frac{1}{2} F\, \delta t \cos \alpha_1 r_1 \cos \gamma_1, \; + \frac{1}{2} F\, \delta t \cos \alpha_2 r_1 \sin \gamma_1,$$

$$\div \frac{1}{2} F\, \delta t \cos \alpha_3 r_1 \cos 90^\circ, \div \frac{1}{2} F\, \delta t \cos \alpha_1 r_2 \cos \gamma_2,$$

$$\div \frac{1}{2} F\, \delta t \cos \alpha_2 r_2 \sin \gamma_2, \; \div \frac{1}{2} F\, \delta t \cos \alpha_3 r_2 \cos 90^\circ$$

la valeur qu'acquiert le second membre de l'équation (B) en vertu de l'action des deux forces moléculaires dont il s'agit. Or $r_1 \sin \gamma_1$ est égal à $r_2 \sin \gamma_2$, la longueur OC pouvant être exprimée aussi bien par la première de ces deux valeurs que par la seconde. La somme de la deuxième et de la cinquième expressions se réduit donc à zéro. D'autre part, la troisième et la sixième expressions sont toutes deux nulles, parce qu'elles contiennent le facteur cos 90°. Conséquemment la somme de ces quatre expressions, laquelle indique évidemment la valeur qu'acquiert le terme (*b*) en vertu de l'action des deux forces F durant l'élément de temps δt, se réduit à zéro. Comme il en est ainsi de toutes les sommes analogues qui expriment les valeurs acquises par ce terme à cause de l'action des différentes forces F qui agissent entre les molécules pendant tout le temps qu'on considère le gaz, on peut donc affirmer que, pour déterminer la valeur du terme (*b*), il suffira de tenir compte des forces d'origine extérieure au corps qui sollicitent les molécules, tandis qu'on n'aura point besoin de s'occuper des forces qui agissent entre les molécules elles-mêmes. C'est ce fait que je me proposais en premier lieu de faire ressortir.

Quant au terme (*a*) de l'équation (B), sa valeur découle immédiatement de ce qui précède. Pour autant, en effet, qu'elle est due à l'action des deux forces F ci-dessus désignées pendant l'élément de temps δt, elle se réduit, d'après ce qui a été dit plus haut, à la somme de la première et de la quatrième expres-

sions indiquées tout à l'heure, elle est donc exprimable sous la forme du produit

$$-\frac{1}{2}\mathrm{F}\cos\alpha_1\,\delta t\,(r_1\cos\gamma_1+r_2\cos\gamma_2).$$

Mais, si l'on désigne par ρ la distance $O_1\,O_2$, on a

$$r_1\cos\gamma_1+r_2\cos\gamma_2=-\rho,$$

ensorte que la valeur dont je viens de parler pourra être représentée au moyen de l'expression

$$+\frac{1}{2}\mathrm{F}\cos\alpha_1\,\rho\,\delta t.$$

Par conséquent, la valeur du terme (a), telle qu'elle provient de l'action de l'ensemble des forces moléculaires attractives, a pour expression

$$+\frac{1}{\mathrm{T}}\Sigma\int_{t=0}^{t=\mathrm{T}}\frac{1}{2}\mathrm{F}\cos\alpha_1\,\rho\,\delta t,$$

F étant l'espace de temps pendant lequel on considère le mouvement moléculaire, et la somme Σ s'étendant à toutes les forces F qui agissent entre les molécules du corps, deux à deux, et tendent à en rapprocher les centres de gravité.

En examinant la figure, on se convaincra facilement qu'une expression identique, mais précédée du signe négatif, indique la valeur du terme (a) telle qu'elle est due à l'action de l'ensemble des forces moléculaires qui tendent, par contre, à éloigner entre eux les centres de gravité des molécules respectives. L'expression

$$\pm\frac{1}{\mathrm{T}}\Sigma\int_{t=0}^{t=\mathrm{T}}\frac{1}{2}\mathrm{F}\cos\alpha_1\,\rho\,\delta t$$

représente donc la valeur tout à fait générale du dit terme, c'est-à-dire celle qu'il possède en vertu de l'action de toutes les forces qui agissent entre les molécules du gaz, des forces répulsives aussi bien que des forces attractives.

Ayant ainsi bien indiqué et précisé le sens que je suppose aux deux termes (a) et (b) de l'équation (B), je vais à présent faire

de cette équation l'application à un corps gazeux. Seulement, pour ne pas donner à mes calculs une étendue par trop grande, je veux y introduire, outre les suppositions déjà faites que les molécules sont sphériques de forme et que l'intensité de leur attraction mutuelle est négligeable auprès de celle de la pression qu'exerce sur le gaz l'enveloppe qui le limite et de l'intensité des forces de répulsion développées chez les molécules aux moments de leurs collisions, les suppositions suivantes :

1° Que l'élasticité des molécules est parfaite ;

2° Que l'éloignement entre les centres de gravité de deux molécules qui s'entrechoquent aussi bien que la pression que ces molécules exercent sur leurs surfaces réciproques restent les mêmes pendant toute la durée du contact ;

3° Que la vitesse des molécules est toujours et pour toutes la même, c'est-à-dire égale à la vitesse moléculaire moyenne v', laquelle, je le fais observer, afin d'éviter toute confusion, est liée par l'équation $\frac{1}{2} mv'^2 . n = C$ à la valeur C de la force vive qui est contenue dans l'unité de volume du gaz, en vertu du mouvement progressif des n molécules situées en moyenne dans un tel espace. En regard de la sphéricité et de la parfaite élasticité que je suppose aux molécules, on conçoit que cette valeur C doit être estimée à tout instant de même grandeur.

Partant de ces différentes suppositions, on peut évidemment affirmer que les forces de répulsion qui sont développées sous forme de pressions chez deux molécules en collision, sont toujours dirigées suivant la droite qui unit les centres de gravité de ces molécules. Si donc avant chaque collision qui a lieu dans le gaz les deux centres de gravité des molécules respectives se déplaçaient suivant une même droite ; si, autrement dit, toutes les collisions étaient centrales, la détermination du premier terme du second membre de l'équation (B) serait des plus faciles. Car dans ce cas, les deux molécules qui s'entrechoquent éprouveraient toujours, en vertu de la pression qu'elles exercent l'une sur l'autre, une accélération $2v'$ dans une direction diamétralement opposée à celle de leur mouvement antérieur. Par conséquent, en nommant m la masse des molécules et t' la durée de leur contact, on pourrait indiquer par $m \frac{2v'}{t'}$ l'intensité de la force qui agit sur chacune des deux molécules pendant leur col-

lision; ensorte que la valeur qu'acquiert le terme $\div \frac{1}{2} \Sigma \mp f\rho$ par suite de cette collision, serait exprimée par l'intégrale

$$\div \frac{1}{2} \int_0^{t'} m \cdot \frac{2v'}{t'} \cdot s\, dt,$$

s étant le diamètre des molécules et dt un des éléments du temps t' que dure le contact. Comme cette expression est égale à $\div mv's$, on aurait donc, en représentant par τ l'intervalle de temps qui sépare en moyenne deux collisions successives d'une molécule du gaz $\div \frac{1}{2} \cdot \frac{mv's}{\tau}$, pour la valeur qu'obtient le dit terme en vertu de toutes les collisions éprouvées par une molécule[1] dans le cours d'un espace de temps extrêmement long. Et, puisque nous négligeons ici l'influence qu'exerce sur la valeur du même terme le jeu des attractions qui ont lieu entre les molécules, nous obtiendrions par conséquent, pour sa valeur, pour chaque unité de volume du gaz, celle de la fraction $\div \frac{nmv's}{2\tau}$.

Mais les collisions entre les molécules ne sont centrales évidemment que par exception, et c'est pourquoi la détermination du terme en question est aussi bien plus longue que celle que je viens de faire. Voici la manière peut-être la plus courte dont on pourra atteindre le but désiré.

Parmi les n molécules contenues dans l'unité de volume du gaz, un nombre de $\frac{1}{2} \sin \alpha\, d\alpha \cdot n$ se meuvent en moyenne à un même instant dans une direction qui, avec une certaine droite $O_1 S$, choisie arbitrairement dans l'espace, fait un angle plus grand que α et moins grand que $\alpha + d\alpha$. Pour s'en convaincre, on n'a qu'à construire, dans la pensée, une surface sphérique UW (voir la figure 1) qui a pour centre un point quelconque de la droite $O_1 S$, le point O_1 par exemple, et deux surfaces coniques dont les sommets se trouvent situés au même point O_1 et dont les axes coïncident avec la droite $O_1 S$, tandis que leur ouverture est respectivement mesurée par l'angle 2α et par l'angle

[1] La multiplication par le facteur $\frac{1}{2}$ est nécessaire puisque la valeur $-mv's$ due à une collision se partage entre les deux molécules qui la déterminent.

$2(\alpha + d\alpha)$. L'intersection de ces deux surfaces coniques avec la surface sphérique UW déterminera sur cette dernière surface une zone élémentaire $pqp'q'$, et il est facile de voir que le nombre en question se rapporte au nombre n comme l'étendue de cette zone se rapporte à celle de l'entière surface sphérique. Il peut donc être représenté par la fraction $\frac{2\pi \sin \alpha \, d\alpha}{4\pi}$.

Dans ce qui suit, je désignerai sous le nom de « groupe moléculaire » tout ensemble de molécules tel que celui dont je viens de parler, et je l'indiquerai par le signe G $(\alpha, d\alpha)$ lorsque l'angle compris entre la direction du mouvement de ces molécules et celle dans laquelle se meut une certaine molécule m_1, laquelle, pour atteindre mon but, je vais envisager plus spécialement, est plus grand que α et moindre que $\alpha + d\alpha$.

Or représentons par la longueur et par la direction de la droite O_1 S respectivement la vitesse et la direction du mouvement que possède cette molécule m_1 à un certain instant, et construisons un parallélogramme O_1 PQT sur le côté O_1 P, droite qui fait avec O_1 S un angle plus grand que α et moins grand que $\alpha + d\alpha$ et dont la longueur est égale à la vitesse moléculaire moyenne v', et sur le côté O_1 T dont la direction est diamétralement opposée à celle de O_1 S et dont la longueur est également v'. Evidemment la diagonale O_1 Q de ce parallélogramme, par sa longueur et sa direction, indiquera respectivement la vitesse et la direction du mouvement d'une quelconque des molécules du groupe G $(\alpha, d\alpha)$ par rapport à la molécule m_1 à l'instant désigné. A vrai dire, les molécules de ce groupe se meuvent dans tous les différents plans infiniment nombreux qui passent par la droite TS ou dans des plans parallèles à ces derniers. La direction de leur mouvement par rapport à la molécule m_1 est donc non seulement celle de la droite O_1 Q, mais encore celle d'une infinité de droites qui, avec la droite TS, font le même angle que O_1 Q. Mais, comme les calculs que j'aurai à exécuter ne relèvent point de la direction spéciale du plan dans lequel a lieu leur mouvement relatif et ne dépendent que de la grandeur de l'angle α et de celle de l'angle élémentaire $d\alpha$, deux angles qui, pour toutes les molécules du dit groupe moléculaire, sont les mêmes, il me sera cependant permis d'admettre dans ces calculs que le mouvement relatif de toutes les molécules en question par rapport à m_1 se réalise dans la même direction O_1 Q, qui se trouve dans le plan de la figure.

Cela dit, je vais à présent déterminer le nombre des collisions entre la molécule m_1 et celles du groupe G (α, $d\alpha$) dont on pourra admettre l'occurrence dans le cours d'un certain espace de temps, que je suppose extrêmement long.

Ce nombre peut être jugé proportionnel :

1° A la longueur T de cet espace de temps ;

2° A la quantité des molécules que compte le groupe G (α, $d\alpha$) en moyenne dans une unité de volume, et

3° A la vitesse de ces molécules par rapport à m_1.

Car, pour rester en accord avec les partisans de l'hypothèse cinétique, j'admettrai dans mes calculs que dans un gaz l'éloignement moyen des centres de gravité des molécules est excessivement grand par rapport aux dimensions moléculaires. Si j'y admettais que ces dimensions constituassent une fraction notable du dit éloignement moyen, je ne serais en droit de supposer que les deux proportionnalités indiquées sous 1° et sous 2°, celle désignée sous 3° n'existant alors que d'une façon approximative et trop peu rigoureuse pour que je pusse la prendre comme base d'une détermination tant soit peu exacte. Je ferai ressortir ce fait, qui a de l'importance lorsqu'on s'occupe des corps liquides, dans une Note spéciale. Ici j'interromprais par là trop le cours de mes calculs.

Puisque la vitesse des molécules du gaz est, par supposition, toujours la même, à savoir v', il s'ensuit que la valeur moyenne de la vitesse avec laquelle une de ces molécules se meut par rapport aux autres et que je veux désigner par v'', est celle qui découle de l'équation

$$v'' \cdot n = \int_{\alpha=0}^{\alpha=180^\circ} v'\sqrt{2(1-\cos\alpha)} \cdot \frac{n}{2} \sin\alpha \, d\alpha .$$

Par conséquent

$$v'' = \frac{4}{3} v' .$$

Si donc dans le cours du très long espace de temps T la molécule m_1 éprouve p collisions, celles de ces collisions qu'elle a eues plus spécialement avec les molécules du groupe G (α, $d\alpha$)

peuvent, en regard de la triple proportionnalité indiquée ci-dessus, être estimées au nombre de

$$p \cdot \frac{\frac{1}{2} n \sin\alpha \, d\alpha}{n} \cdot \frac{v' \sqrt{2(1-\cos\alpha)}}{\frac{4}{3} v'}$$

c'est-à-dire au nombre de

$$\frac{3}{8} p \sin\alpha \, d\alpha \sqrt{2(1-\cos\alpha)}.$$

Dans toutes ces collisions, la molécule m_1 est évidemment touchée en quelque endroit de sa surface qui appartient à l'hémisphère DNE, c'est-à-dire à la moitié de sa surface qui se termine par le grand cercle DE dont le plan est normal à la direction $O_1 Q$; et il est facile de se convaincre que les différents éléments de cet hémisphère, dont les projections sur le plan AB ont une étendue égale, ont aussi les mêmes chances d'être dans les dites collisions plus particulièrement touchés. A cet effet, on n'a qu'à s'imaginer une surface sphérique HVR construite avec le point O_1 pour centre et avec la distance $O_1 O_2$ pour rayon. Il s'agira alors en premier lieu de s'assurer que, dans le cours d'une unité de temps, il passera en moyenne à travers chacun des éléments ω', ω'', ω''', etc. de cette surface dont la projection sur le plan AB a une étendue égale un même nombre de centres de gravité des molécules du groupe G $(\alpha, d\alpha)$ dans le mouvement de ces molécules par rapport à la molécule m_1. Pour ce faire, on peut remarquer que pendant un espace de temps extrêmement long il passera, on est en droit de l'admettre, un même nombre de molécules de ce groupe à travers chacun des éléments o', o'', o''', etc. d'un plan KL normal à la droite $O_1 P$ dont l'étendue est la même, vu que les chances pour un tel passage sont évidemment égales pour tous ces éléments. Que a', a'', a''', etc, soient maintenant respectivement les projections de ces éléments sur le plan AB, projections qui, à cause de l'égalité de l'étendue supposée aux éléments o', o'', o', etc., doivent être estimées également de même étendue. On peut alors aisément comprendre que tous les centres de gravité des molécules du groupe G $(\alpha, d\alpha)$ qui, dans leur mouvement réel, passent par l'élément o' du plan KL, passeraient à travers l'élément a' du

plan AB dans le mouvement relatif de ces molécules par rapport à la molécule m_1, si après la collision avec cette molécule, les molécules du groupe pouvaient continuer et continuaient effectivement leur mouvement dans la direction qu'elles avaient avant la collision ; et qu'un fait analogue peut être affirmé en ce qui concerne le passage des centres de gravité des molécules du dit groupe à travers les éléments o'', o''', etc. du plan KL dans le mouvement réel de ces molécules, d'une part, et, d'autre part, le passage des mêmes centres à travers les éléments a'', a''', etc. du plan AB dans le mouvement relatif des molécules du groupe par rapport à la molécule m_1. Les centres de gravité de ces molécules qui, dans le cours d'une unité de temps, passent, en moyenne, à travers chacun des éléments o', o'', o''', etc. dans le mouvement réel des molécules, pouvant, en raison de ce qui a été remarqué plus haut, être estimés également nombreux, on peut donc également estimer de même grandeur les nombres de ces centres de gravité qui, dans l'unité de temps, passent en moyenne à travers les éléments a', a'', a''', etc., dans le mouvement relatif des molécules du groupe par rapport à la molécule m_1. Or, cela étant, on est en droit d'admettre qu'à travers chaque élément de la surface hémisphérique HVR dont la projection sur le plan AB a une étendue égale, il passera également en moyenne dans une unité de temps dans le mouvement relatif dont il vient d'être parlé, un même nombre de centres de gravité des dites molécules. Car tous les centres de gravité de ces molécules qui, dans le mouvement relatif en question, passeraient à travers l'élément a' du plan AB, si entre ces molécules et la molécule m_1 il ne se produisait pas de collision, passent réellement dans le même mouvement relatif par l'élément de la surface hémisphérique HVR dont l'élément a' est la projection sur ce plan ; et le même fait peut être affirmé en ce qui concerne les autres centres de gravité des molécules du groupe G $(\alpha, d\alpha)$: Ceux parmi ces points qui passeraient par les éléments a'', a''', etc. du plan AB, s'il n'y avait pas de collision entre les molécules respectives et la molécule m_1 qui empêche ces molécules de continuer leur mouvement dans la direction O_1 P qu'elles suivaient avant la collision, passeront réellement par les éléments de la surface HVR qui ont respectivement a'', a''', etc. pour projection sur le plan AB. Remarquons maintenant que les collisions entre les molécules du groupe en question et la molécule m_1 que comporte le passage des centres de gravité de ces molécules par un élé-

ment de la surface HVR tel que ω' et qui se réalisent évidemment au moment même de ce passage, auront toutes lieu de façon que la molécule m_1 est touchée en quelque point de l'élément ε' de sa surface, lequel est déterminé par l'intersection de cette surface avec une surface conique dont le point O_1 est le centre et le contour de l'élément ω' la directrice. Puis, remarquons encore que seules les collisions qu'entraîne le passage dont je viens de parler déterminent l'attouchement de la molécule m_1 par les molécules du groupe G $(\alpha, d\alpha)$ en quelque endroit de cet élément ε'. Evidemment ce dernier fait et celui indiqué d'abord permettent, en regard des considérations développées plus haut, d'affirmer que, pendant une unité de temps, la molécule m_1 sera en moyenne touchée en chacun des éléments ε', ε'', ε''', etc., de sa surface, dont la situation par rapport aux éléments ω', ω'', ω''', etc., de la surface HVR est la même que celle de l'élément ε' relatif à l'élément ω', par un égal nombre de molécules du groupe en question. Mais, comme les projections des éléments ω', ω'', ω''', etc., sur le plan AB sont supposées de même étendue, il faudra également supposer une même étendue aux projections sur ce plan des éléments ε', ε'', ε''', etc., vu la situation semblable, d'une part, des éléments ω', ω'', ω''', etc. sur la surface hémisphérique HVR, et, d'autre part, des éléments correspondants ε', ε'', ε''', etc. sur la surface hémisphérique DNE. Les éléments de la surface de la molécule m_1 dont la projection sur le plan AB a une même étendue, ont donc les mêmes chances aussi d'être touchés par les molécules du groupe G $(\alpha, d\alpha)$.

Il m'a paru nécessaire de donner de cette vérité la démonstration rigoureuse qui précède, attendu que quelques auteurs ont, au sujet de la probabilité dont il y est question, émis une opinion plus ou moins en désaccord avec celle qui s'y trouve exprimée, et qu'au premier aspect il semble effectivement que c'est, non pas l'étendue de la projection sur le plan AB des éléments de la surface de la molécule m_1, qui détermine la probabilité existant pour que, dans les collisions, ces éléments soient touchés par les molécules du groupe G $(\alpha, d\alpha)$, ainsi qu'il est conforme à la vérité en question, mais l'étendue même de ces éléments. L'argumentation exposée ci-dessus est cependant, j'ose le croire, suffisamment rigoureuse pour qu'il devienne impossible de partager une telle manière de voir.

Revenant à présent à la détermination qu'il s'agit de faire, j'admettrai donc, conformément à la vérité ci-dessus indiquée,

que parmi les $\frac{3}{8} p \sin\alpha\, d\alpha \sqrt{2(1-\cos\alpha)}$ collisions qui se réalisent dans le cours du temps T entre la molécule m_1 et les molécules du groupe G $(\alpha, d\alpha)$, un nombre de

$$\frac{2\pi \sin\gamma \cos\gamma\, d\gamma}{\pi} \cdot \frac{3}{8} p \sin\alpha\, d\alpha \sqrt{2(1-\cos\alpha)},$$

c'est-à-dire un nombre de

$$\frac{3}{4} p \sin\gamma \cos\gamma\, d\gamma \sin\alpha \sqrt{2(1-\cos\alpha)} \,.\, d\alpha$$

collisions ont lieu de manière que la molécule m_1 est touchée quelque part sur la zone élémentaire GFgf située sur sa surface entre les petits cercles GF et gf, les lignes d'intersection de sa surface avec deux surfaces coniques dont l'axe est la droite O_1W, dont le sommet est le point O_1, et dont l'ouverture est mesurée respectivement par l'angle $2(90^\circ-\gamma)$ et par l'angle $2(90-\gamma+d\gamma)$. Comme je l'ai fait observer déjà précédemment, il est en effet conforme à la nature de ma présente détermination, de supposer à l'espace de temps une longueur extrêmement grande, sinon infinie. Le nombre des dites $\frac{3}{8} p \sin\alpha\, d\alpha \sqrt{2(1-\cos\alpha)}$ collisions que la molécule m_1 a pendant ce temps avec les molécules du groupe G $(\alpha, d\alpha)$ doit donc aussi être estimé immense ; et, cela étant, on est, en regard de la vérité ci-dessus démontrée, en droit d'admettre que, dans ces collisions, chacun des éléments de la surface de la molécule m_1 dont la projection sur le plan AB est de même étendue, éprouve le contact des molécules du groupe un même nombre de fois.

Or, dans toutes les $\frac{3}{4} p \sin\gamma \cos\gamma \sin\alpha \sqrt{2(1-\cos\alpha)}\, d\gamma\, d\alpha$ collisions indiquées plus haut, la composante de la vitesse relative de la molécule du groupe G $(\alpha, d\alpha)$ qui se heurte contre la molécule m_1 par rapport à cette dernière, est égale à

$$v' \sin\gamma \sqrt{2(1-\cos\alpha)}.$$

Dans chacune d'elles, la force de répulsion développée à la surface des deux molécules en collision a donc l'intensité

$$\frac{m v' \sin\gamma \sqrt{2(1-\cos\alpha)}}{t'},$$

t' étant la durée du contact.

Il s'ensuit que la valeur qu'acquiert le terme $\div \frac{1}{2} \Sigma \mp f\rho$ de l'équation (B) par le fait d'une de ces collisions peut être représentée par l'expression

$$\div \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T} \int_{t=0}^{t=t'} + \frac{s m v' \sin\gamma \sqrt{2(1-\cos\alpha)}}{t'} \cdot dt;$$

expression dont la valeur est

$$\div \frac{1}{2T} s m v' \sin\gamma \sqrt{2(1-\cos\alpha)}.$$

Comme cependant, dans mes calculs ultérieurs, je vais tenir compte des diverses valeurs fournies au dit terme par suite de l'occurrence de toutes les collisions qu'éprouve chacune des molécules du gaz, j'aurai encore à diviser par 2 la valeur qui précède, afin d'obtenir celle qui est due à la collision en question, pour autant qu'elle a été éprouvée par la seule molécule m_1. Cette valeur a donc pour expression

$$\div \frac{1}{4T} s m v' \sin\gamma \sqrt{2(1-\cos\alpha)}.$$

Remarquons à présent que, si τ est le temps qui, en moyenne, s'écoule entre deux collisions successives d'une molécule du gaz, on pourra représenter par $p \,.\, \tau$ l'espace de temps T dans le cours duquel se réalisent les p collisions dont il était question plus haut. Par conséquent, la valeur qu'acquiert le terme $\div \frac{1}{2} \Sigma \mp f\rho$ en vertu des forces de répulsion qui agissent sur la molécule m_1 lors de ces p collisions, aura pour expression la double intégrale

$$\div \frac{1}{4p\tau} \int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi} \int_{\gamma=0}^{\gamma=\frac{\pi}{2}} s m v' \sin\gamma \sqrt{2(1-\cos\alpha)} \,.$$

$$\cdot \frac{3}{4} p \sin\alpha \, d\alpha \sin\gamma \cos\gamma \, d\gamma \sqrt{2(1-\cos\alpha)};$$

c'est-à-dire elle aura pour expression la fraction

$$\div \frac{mv's}{4\tau}.$$

(Cette valeur, je le fais observer en passant, est, comme l'on voit, juste la moitié de celle trouvée précédemment pour le même terme dans le cas où, par supposition, toutes les collisions des molécules seraient centrales.)

Or, comme le terme $\div \frac{1}{2} \Sigma \mp f\rho$ acquiert cette même valeur $\div \frac{mv's}{4\tau}$ en vertu des collisions subies dans le cours du temps T par chacune des molécules du gaz, il aura par suite de l'ensemble des collisions moléculaires qui se réalisent pendant ce temps dans chaque unité de volume du corps la valeur

$$\div \frac{n \cdot mv's}{4\tau}.$$

C'est là d'ailleurs dans ma présente détermination sa valeur entière, attendu que je n'y tiens aucun compte des forces attractives qui existent peut-être entre les molécules, ainsi qu'il a été dit au commencement.

Mais τ est égal à la fraction $\frac{l}{v'}$, si par l on désigne la longueur du chemin parcouru en moyenne par une molécule du gaz entre deux de ses collisions successives; et la valeur de l peut, en supposant les molécules sphériques, être exprimée par la fraction $\frac{3}{4\pi s^2 n}$. (Cette fraction indique, selon moi, la valeur de l avec une précision à fort peu près rigoureuse, et non pas d'une manière approximative seulement, ainsi que certains savants l'ont affirmé. Selon ces savants, Clausius aurait, dans la détermination de la longueur en question, oublié de tenir compte de l'étendue que possèdent les molécules dans la direction de leur mouvement par rapport à celles contre lesquelles elles se heurtent. Mais je montrerai dans une autre Note que cet auteur ne s'est point rendu coupable d'un tel oubli et que, si la valeur de l_1 qu'il a obtenue n'est pas rigoureusement exacte, la cause s'en trouve dans le fait que, dans ses calculs, il a supposé que les molécules du gaz ont toujours la même vitesse v', ce qui évi-

demment n'est pas conforme à la réalité.) On pourra donc représenter la valeur du terme $\div \frac{1}{2} \Sigma \mp f\rho$ pour chaque unité de volume du gaz par l'expression

$$\div \frac{nmv's}{4 \cdot \frac{3}{4\pi s^2 nv'}},$$

c'est-à-dire par l'expression

$$\div \frac{1}{3} \pi m n^2 s^3 v'^2;$$

ensorte que l'équation (B) deviendra finalement

$$(C) \ldots\ldots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \div \frac{1}{3} \pi mn^2 s^3 v'^2 . V \div \frac{1}{2} \Sigma Rr \cos(R, r),$$

V étant le nombre des unités de volume que contient le gaz.

Si, à l'instar de M. van der Waals, on désigne par b_1 le volume des n molécules situées en moyenne dans une de ces unités de volume, alors on pourra remplacer le premier terme du second membre de l'équation (C) par le produit

$$-4 b_1 . \frac{1}{2} mv'^2 n V;$$

ce dont le lecteur se convaincra aisément en écrivant ce terme d'abord sous la forme du produit de $\div \frac{4}{6} \pi n s^3$ par $\frac{1}{2} m v'^2 n V$. Mais $\frac{1}{2} m v'^2 n V$ n'est évidemment autre chose que la valeur du premier membre de l'équation (C) même. Cette équation peut donc être écrite aussi de la façon suivante :

$$(C') \ldots\ldots \Sigma \frac{m}{2} v^2 = \div \frac{1}{2(1+4b_1)} \Sigma Rr \cos(R, r).$$

Or, en supposant que, dans l'évaluation du terme (a) de l'équation (B), on négligeât de tenir compte des forces de répulsion développées chez les molécules du gaz lors de leurs collisions, on trouverait cette valeur égale à zéro, si comme précédemment on n'attribuait aucune intensité sensible à l'attrac-

tion que ces molécules exercent les unes sur les autres. Dans cette supposition, l'équation B deviendrait donc :

$$(B') \ldots\ldots\ldots\ldots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \div \frac{1}{2} \Sigma Rr \cos(R, r),$$

les forces R étant, bien entendu, cette fois les seules forces d'origine extérieure au corps qui sollicitent les molécules, et non pas ces forces-là, et, en outre, celles qui agissent entre les molécules elles-mêmes, ainsi que c'est le cas dans l'équation (A). Compare-t-on maintenant l'équation (B') avec l'équation (C'), alors il devient évident que, si dans la détermination de la valeur du second membre de l'équation (B), on ne tient point compte des forces de répulsion qui se développent chez les molécules aux moments de leurs collisions mutuelles, on obtiendra pour ce second membre une valeur qui est $1 + 4b_1$ fois trop grande. Par conséquent, la valeur moyenne de la force vive qui est contenue dans le gaz en vertu du mouvement progressif de ses molécules, valeur qu'indique le premier membre de la même équation, sera dans ce cas trouvée aussi $1 + 4b_1$ fois trop considérable. Il n'est peut-être pas superflu de faire observer qu'il en serait ainsi alors même qu'au contact entre les molécules lors de leurs collisions, on ne supposerait qu'une durée infiniment courte, attendu qu'au premier abord on est plutôt enclin de penser que, dans un tel cas, la valeur de la partie $\div \frac{1}{2} \Sigma + f\rho$ du terme (a) de l'équation (B) se réduirait à zéro, ce qui évidemment rendrait nulle l'erreur en question. Il suffit cependant de réfléchir que la durée du contact des molécules dans leurs collisions, la valeur ci-dessus désignée par t', disparaît, comme on a pu le voir, entièrement de l'expression de la valeur qu'obtient le dit terme en vertu d'une collision moléculaire quelconque, pour se convaincre de la fausseté d'une pareille opinion et pour s'assurer que l'équation (B') renfermera l'erreur déterminée plus haut, même dans le cas spécial que je viens de supposer.

Ainsi que l'a montré M. van der Waals dans son Mémoire, la valeur de l'expression $\Sigma Rr \cos(R, r)$, pour autant qu'elle est due à l'action des forces d'origine extérieure qui sont exercées sur les molécules d'un gaz, pourra être exprimée au moyen du produit $\div 3$ PV, lorsque ces forces consistent exclusivement en des pressions d'intensité P exercées à la surface du gaz. Dans

cette dernière supposition, il sera donc permis aussi de remplacer l'équation (C') par l'équation

$$(C'') \ldots\ldots\ldots\ldots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2(1+4b_1)} PV.$$

Or Clausius, dans la détermination de son équation

$$\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} PV,$$

où les lettres P et V et la somme $\Sigma \frac{1}{2} mv^2$ ont respectivement le même sens[1] que les lettres P et V et la somme $\Sigma \frac{1}{2} mv^2$ dans l'équation (C''), Clausius, dis-je, a fait à l'égard des forces qui agissent sur les molécules du gaz exactement la même supposition que celle que je viens d'indiquer. En comparant son équation avec l'équation (C''), on voit donc que l'assimilation des molécules du gaz à des points matériels sans étendue a conduit ce savant à une expression pour la valeur moyenne de la force vive contenue dans le gaz en vertu du mouvement progressif de ses molécules, qui est $1 + 4b_1$ fois trop grande.

Lorsqu'on suppose aux molécules du gaz une forme autre que la forme sphérique, la détermination de l'erreur que renferme l'équation de Clausius deviendra encore bien plus longue que celle que je viens de faire. Dans cette supposition, en effet, les forces de répulsion développées à la surface de deux molécules qui s'entrechoquent ne passeront, en général, point par les centres de gravité de ces molécules, comme cela a lieu invariablement lorsque les molécules sont sphériques. Or, cela étant, l'évaluation du terme $\div \frac{1}{2} \Sigma \mp f\rho$ de l'équation (B) deviendra extrêmement difficile.

Quelle que soit la forme moléculaire, il est vrai, qu'une collision entre deux molécules fournira au dit terme une valeur ayant

[1] Rigoureusement parlant, la lettre V représente dans l'équation (C''), comme dans celle de Clausius, le volume du gaz diminué du volume $S \cdot \frac{1}{2} s$ d'une couche d'épaisseur $\frac{1}{2} s$ située sur toute l'étendue de la surface du gaz S, en dedans de cette surface.

toujours l'expression très simple :

$$\div \frac{1}{T} \int_{t=0}^{t=t'} \frac{1}{2} F \cos \alpha \, \rho \, dt.$$

ainsi qu'il découle de ce que nous avons dit page 278. Dans cette expression la lettre T représente l'espace de temps pendant lequel on considère le jeu des collisions qui se réalisent dans le gaz et qu'on suppose extrêmement long, F est l'intensité des forces de répulsion développées chez les deux molécules à un certain instant de leur contact, α l'angle compris entre la droite unissant leurs centres de gravité au même instant et la direction de ces forces transportées parallèlement à elles-mêmes des points de contact des molécules aux dits centres de gravité, ρ l'éloignement de ces centres de gravité et t' enfin la durée du contact. Et, lorsqu'on suppose à l'intensité F et à la distance ρ des valeurs constantes pendant toute la durée du contact, comme nous l'avons supposé dans les calculs précédents, la valeur en question prendra même la forme extrêmement simple que voici :

$$\frac{t'}{2T} \cdot F \cos \alpha \, \rho.$$

Il n'en est pas moins évident que, comme F, ρ et α varient d'une collision à l'autre, l'évaluation du terme $\div \frac{1}{2} \Sigma \mp f \rho$ sera toujours longue, la forme moléculaire ne différât-elle que bien peu de la forme sphérique, fût-elle sphéroïdale même. Il est pourtant probable que, pour toute forme moléculaire s'approchant beaucoup de la forme sphérique, on sera conduit à des équations très peu différentes des équations (C), (C′) et (C″) obtenues plus haut, et je pense que ces dernières pourront sans crainte être estimées approximativement valables pour de pareilles formes des molécules. Dans ce cas, bien entendu, la lettre s, qui entre dans l'équation (C), représentera le diamètre moyen des molécules, et la lettre b_1 aura, comme précédemment, le sens d'être le volume total des n molécules situées dans une unité du volume du gaz. Mais, lorsque la forme moléculaire diffère notablement de celle d'une sphère, l'application des dites équations (C), (C′) et (C″) n'est assurément plus

justifiable, et, comme dans la réalité il pourrait fort bien en être ainsi, j'ose recommander aussi la plus grande prudence dans l'usage de ces équations dans la pratique. Une telle prudence s'impose impérieusement, ne fût-ce qu'en regard du fait que la longueur moyenne du chemin parcouru par une molécule entre deux de ses collisions successives diffère selon la forme extérieure des molécules du gaz d'une manière extrêmement notable, ensorte que, pour certaines de ces formes, elle pourrait bien être la moitié, que dis-je, la centième partie de ce qu'elle est pour la forme moléculaire sphérique, la centième partie donc de la longueur qu'indique la fraction $\frac{3}{4\pi s^2 n}$. Or les trois équations (C), (C′) et (C″) ayant été établies, entre autres, sur cette dernière fraction, il est clair que déjà, pour l'unique motif que je viens de désigner, l'emploi de ces équations doit être condamné toutes les fois qu'on n'est pas parfaitement sûr que la forme des molécules du gaz auquel on a affaire se rapproche de près de la forme sphérique, à moins, bien entendu, que par cet emploi, on n'eût en vue que l'acquisition de résultats largement approximatifs. Mais, si une telle acquisition suffisait, on pourrait faire usage de l'équation de Clausius aussi bien que des trois équations (C), (C′) et (C″), l'exactitude de la première équation n'étant, selon toute probabilité, pour bien des formes moléculaires, telles qu'elles existent dans la réalité, pas beaucoup moindre que celle des dites trois équations. Aussi le but que j'ai désiré atteindre par les calculs exécutés ci-dessus, est-il plutôt d'indiquer la voie qu'on pourrait suivre pour déterminer la correction qu'exige l'équation de Clausius en vertu de l'étendue des molécules, lorsqu'on ferait à l'égard de la forme de ces molécules telle ou telle autre hypothèse. Je n'ai point la prétention d'avoir, par ces calculs, obtenu un résultat d'une application générale.

C.-J. KOOL.