

Sur la correction qu'exige l'équation

Autor(en): **Kool, C.-J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **37 (1901)**

Heft 141

PDF erstellt am: **26.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-266443>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

SECONDE NOTE

SUR LA CORRECTION QU'EXIGE L'ÉQUATION

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

A CAUSE DU VOLUME QUE POSSÈDENT LES MOLÉCULES

PAR

C.-J. KOOL, ingénieur.

§ 1

En considération du but que je me propose d'atteindre dans ce travail, je supposerai dans tout ce qui suit :

1° Que les molécules du gaz auquel j'aurai affaire sont parfaitement élastiques et de forme sphérique.

2° Que l'intensité de leur attraction mutuelle s'évanouit déjà entièrement à une distance qui n'est encore que très petite par rapport à leur éloignement moyen. Cette supposition implique évidemment que la force, que M. Boltzmann indique par p_i dans son récent ouvrage sur la théorie des gaz*, a une intensité nulle.

Dans ces deux suppositions il faudra, suivant ce dernier savant et suivant MM. Oscar Meyer et van der Waals, substituer à l'équation bien connue de Clausius

$$(1) \dots\dots\dots \frac{1}{2} Vn \cdot m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} PV$$

l'équation

$$(2) \dots\dots\dots \frac{1}{2} Vn \cdot m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} P(V - B)$$

* *Vorlesungen über Gastheorie*, partie II, § 5.

si l'on veut tenir compte du volume des molécules, volume que Clausius a négligé en établissant son équation.

Voici, pour mémoire, le sens des différents signes et lettres qui entrent dans les deux équations 1 et 2 ou dans celles que j'emploierai dans la suite :

V est le volume du gaz ;

P est l'intensité de la pression que le gaz exerce sur les parois du vase qui le contient en vertu du mouvement de ses molécules ;

P_1 est l'intensité de la force que M. van der Waals, dans son mémoire bien connu*, indique par N_1 et appelle « pression moléculaire », tandis que Boltzmann la désigne sous le nom de force de cohésion de v. d. Waals (Waals'sche Cohæsiionskraft) et l'indique par p_i ;

B est quatre fois le volume de l'ensemble des molécules du gaz ;

n est le nombre de ces molécules situées dans l'unité de volume ;

m est leur masse ;

v^2 est deux fois la valeur moyenne de leur force vive, divisée par m ;

λ est leur éloignement moyen ;

ϱ est leur diamètre ;

r est la distance séparant l'une quelconque des molécules de l'origine des coordonnées ;

R est une des forces extérieures qui agissent sur cette molécule ; enfin,

f est une des forces d'attraction ou de répulsion qui s'exercent entre deux molécules.

La substitution, dans l'équation 1 de Clausius, de la différence $V-B$ au volume V découle chez les trois savants susnommés de raisonnements très différents, raisonnements dont je traiterai la valeur plus tard à fond. Pour

* *Continuité des états liquide et gazeux.*

le moment je me bornerai à faire une petite remarque au sujet de la manière dont l'équation 2 a été déterminée par M. v. d. Waals.

Si dans l'équation

$$\alpha) \dots\dots\dots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} (P + P_1) V,$$

trouvée par cet auteur dans son mémoire précité en faisant la première des deux suppositions mentionnées au début, on introduit en outre la seconde de ces suppositions, on rend évidemment nulle l'intensité P_1 qui entre dans son second membre. Or, pour un motif que j'indiquerai plus loin, M. v. d. W. pense pouvoir apporter à l'équation ainsi obtenue la correction qu'elle exige en raison du volume propre des molécules, en réduisant dans son second mem-

bre le volume V dans la proportion de λ^3 à $\lambda^3 - \frac{2}{3} \pi \rho^3$, et cette proportion, il l'établit en supposant que les molécules du gaz ont toutes la même vitesse. Je n'aurai cependant pas de peine à montrer — et c'est là le but essentiel de ma présente remarque — que, si l'on reconnaît la justesse du susdit motif de l'auteur, on trouvera pour la réduction à faire subir au volume V la même proportion de λ^3 à $\lambda^3 - \frac{2}{3} \pi \rho^3$, lorsqu'on suppose que les vitesses des molécules du gaz sont réglées par la loi de Maxwell.

En effet, en faisant cette dernière supposition, on obtient* pour le chemin moléculaire moyen la longueur

$$\frac{1}{\sqrt{2} \pi \rho^2 n} - \frac{\sqrt{2}}{3} \rho,$$

quand on partage l'opinion de M. v. d. Waals que la longueur $\frac{1}{\sqrt{2} \pi \rho^2 n}$, que Maxwell a trouvée pour ce chemin

* *Die kinetische Theorie der Gase*, Oscar Meyer, § 117.

dans la dite supposition *, exige une certaine correction, c'est-à-dire une réduction, en vertu du fait que les molécules qui s'entrechoquent ont de l'étendue dans le sens même de leur mouvement relatif, soit avant, soit après le choc. Car, selon M. v. d. W., Maxwell aurait, dans sa détermination de la longueur $\frac{1}{\sqrt{2} \pi \rho^2 n}$, exclusivement

tenu compte de l'étendue que ces molécules occupent dans le sens normal au dit mouvement relatif. Or, suivant lui, l'inexactitude de l'équation α aurait sa cause première dans le fait dont je viens de parler, c'est-à-dire qu'elle serait due à ce que, dans la détermination de cette équation, il n'aurait pas été tenu compte de l'étendue des molécules dans le premier des deux sens susdits. Aussi on la corrigerait convenablement, d'après l'auteur, en multipliant son second membre par le rapport de la longueur du chemin moléculaire moyen, telle que Maxwell l'a calculée et qu'il estime donc inexacte, à la longueur de ce chemin telle qu'il l'a établie lui-même, c'est-à-dire par le rapport de

$$\frac{1}{\sqrt{2} \pi \rho^2 n} \quad \text{à} \quad \frac{1}{\sqrt{2} \pi \rho^2 n} - \frac{\sqrt{2}}{3} \rho.$$

Eh bien, on reconnaîtra facilement que ce rapport est le même que celui de la fraction $\frac{3}{4 \pi \rho^2 n}$ à la différence $\frac{3}{4 \pi \rho^2 n} - \frac{1}{2} \rho$; et, comme ce dernier rapport n'est autre que celui de λ^3 à $\lambda^3 - \frac{2}{3} \pi \rho^3$, le premier a également la valeur de λ^3 à $\lambda^3 - \frac{2}{3} \pi \rho^3$; vérité qu'il s'agissait de dé-

* *Phil. Magazine*, 1860.

montrer. Il est superflu de dire que cet accord entre les deux rapports en question est simplement fortuit, c'est-à-dire qu'il constitue un fait sans nécessité aucune; il n'est d'ailleurs pas parfait, vu le caractère approximatif

des deux valeurs $\frac{1}{\sqrt{2\pi\rho^2 n}}$ et $\frac{\sqrt{2}}{3}\rho$.

En réfléchissant que $\frac{4\pi\rho^3 n}{3}$ est égal à $\frac{2B}{V}$, on trans-

formera sans peine la fraction $\frac{\lambda^3 - \frac{2}{3}\pi\rho^3}{\lambda^3}$, qui indique la

valeur des rapports susdits, en la fraction $\frac{V - B}{V}$; et il

résulte donc de la démonstration que nous venons de faire que, si l'on partage l'opinion de M. v. d. Waals, quant à la cause de l'inexactitude de son équation α et quant au moyen de la corriger, on devra substituer au second

membre de cette équation l'expression $\frac{3}{2} P (V - B)$, peu

importe qu'on attribue aux molécules du gaz la même vitesse ou qu'on leur attribue les vitesses différentes voulues par la loi de Maxwell, l'intensité P_1 , je l'ai dit au début, étant supposée nulle par nous. Or, par cette substitution, ladite équation devient apparemment identique avec l'équation indiquée sous 2.

De mon côté, en partant des deux mêmes suppositions faites au début et utilisant l'équation

$$(3) \dots\dots\dots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \Sigma f\varrho - \frac{1}{2} \Sigma Rr \cos (R, r),$$

trouvée par M. v. de W. dans le chapitre II de son mémoire, j'ai obtenu dans une note antérieure* l'équation

* *Bull Soc. Vaud. Sc. Nat.*, XXVIII, 109.

$$(4) \dots\dots\dots \frac{1}{2} V n \cdot \overline{mv^2} = \frac{3}{2} \frac{1}{1 + 4 b_1} PV ;$$

équation où b_1 représente le volume total des n molécules qui occupent l'unité de volume du gaz, et où V , pour m'exprimer avec précision**, représente le volume du vase contenant le gaz, diminué du volume $\frac{1}{2} \rho S$ de la couche qui, dans ce vase, s'étend sur toute l'étendue des parois avec une épaisseur $\frac{\rho}{2}$.

Or, en remplaçant dans l'équation 4 la lettre b_1 par la fraction $\frac{B}{4V}$, dont la valeur est la même, on lui donnera aisément cette forme-ci :

$$(4') \dots\dots\dots \frac{1}{2} V n \cdot \overline{mv^2} = \frac{3}{2} P \left(V - B + \frac{B^2}{V} - \frac{B^3}{V^2} + \frac{B^4}{V^3} - \text{etc.} \right) ;$$

et le lecteur voit donc qu'elle ne diffère de l'équation 2 que par la valeur

$$(5) \dots\dots\dots \frac{3}{2} P \left(\frac{B^2}{V} - \frac{B^3}{V^2} + \frac{B^4}{V^3} - \text{etc.} \right) ;$$

** En effet, quoique les molécules du gaz éprouvent la pression des parois qu'elles touchent toujours directement en quelque point de leur surface même, la manière dont M. v. d. Waals détermine l'équation 8 de son mémoire montre clairement que les forces N qui figurent dans son équation 9 ont pour points d'application, non pas les lieux où les molécules sont touchées aux moments où elles heurtent les parois, mais ceux qu'occupent à ces moments leurs centres de gravité respectifs. Mon équation 4 étant déduite de la dite équation 9 de l'auteur, le volume V qui y entre est donc celui de l'espace circonscrit par une surface qui passerait par l'ensemble des points où se trouvent les centres des molécules du gaz aux différents instants infiniment nombreux où ces molécules touchent les parois du vase dans le cours d'une période de temps infiniment longue. Par conséquent, si V' est le volume du vase qui renferme le gaz, la lettre V de l'équation 4 susdite représente le volume $V' - \frac{1}{2} \rho S$. Telle sera encore le sens exact de cette lettre dans les équations 4' et 5 du texte.

dont son second membre surpasse le second membre de cette dernière équation.

Pour l'air M. v. d. W. a trouvé

$$B = 0,0026 V,$$

en sorte que, pour ce gaz, les fractions $\frac{B^2}{V}$ et $\frac{B^3}{V^2}$ deviennent respectivement égales à $0,0026^2 V$ et à $0,0026^3 V$.

Dans ces circonstances, le troisième terme $\frac{B^2}{V} P$ du second membre de l'équation 4' a 0,0026 fois la valeur du deuxième, le quatrième terme $\frac{B^3}{V^2} P$ 0,0026² fois la même valeur; en d'autres mots, la valeur dudit troisième terme n'est qu'un quatre centième, celle du quatrième terme qu'un seize millième environ de la valeur du second. Or, comme les autres termes du même membre sont plus petits encore que les deux dont je viens de parler, il est évident que toutes les fois que l'acquisition de résultats absolument exacts ne sera pas de rigueur, on pourra, lorsqu'il s'agit de l'air, faire usage indifféremment de l'équation 2 ou de l'équation 4, comme on voudra.

Il est possible qu'il en soit de même lorsqu'on a affaire à un gaz autre que l'air. Mais, sans avoir établi pour ce gaz la valeur de B et ensuite déterminé pour cette valeur celle de l'expression 5, on ne saurait pourtant l'affirmer d'une façon catégorique et sûre.

Du reste, en fût-il ainsi pour tous les gaz sans exception, et les deux équations 2 et 4 pussent-elles donc être estimées identiques au point de vue de la pratique, il ne faut pas moins leur reconnaître une notable différence au point de vue purement théorique.

En effet, comme je l'ai déjà fait remarquer dans la note où je l'ai établie, l'équation 4 n'a aucune prétention à une

exactitude rigoureuse. Elle ne saurait l'avoir. D'abord, parce que dans sa détermination il a été supposé — et ceci dans le but de simplifier les calculs — que les molécules du gaz ont toutes la même vitesse. Les forces de répulsion f , qui se développent à leur surface aux moments de leurs chocs avec les autres molécules, ont donc en réalité une intensité différente, et dans bien des cas notablement différente de celle que je leur ai supposée dans mes calculs. Par conséquent, il serait très bien possible qu'il existât une différence relativement forte entre la somme des produits $f\rho$ tels qu'ils découlent des forces f qui sont développées dans les chocs, et celle des produits $f\rho$ tels qu'ils ont été calculés par moi d'après les valeurs que j'ai supposées à ces forces. Puis, dans la détermination de l'équation 4 j'ai négligé de tenir compte de la modification qui est apportée au jeu des chocs moléculaires par la présence des parois ; c'est-à-dire j'ai admis dans cette détermination que le nombre des chocs qui s'accomplissent en moyenne par unité de volume et pendant l'unité de temps, entre les molécules dont le mouvement s'effectue dans deux directions spéciales quelconques, et qui ont lieu de façon que ces molécules se touchent en des endroits déterminés, également quelconques, de leur surface, est dans le voisinage immédiat des parois exactement ce qu'il est dans le reste du gaz. Or il n'en saurait être ainsi que d'une manière approximative à cause de la réflexion des molécules à la surface des parois. Il y a donc là un second motif pour estimer la valeur que j'ai trouvée ci-dessus pour la somme $\Sigma f\rho$ tant soit peu différente de sa valeur véritable.

Mais, si moi je reconnais volontiers, comme l'on voit, le caractère simplement approximatif de mon équation 4, et cela alors même que les molécules du gaz seraient supposées de forme sphérique, MM. Boltzmann, Meyer et v. d. Waals, par contre, admettent que dans cette der-

nière supposition leur équation 2 est rigoureusement exacte; [abstraction faite, bien entendu, de l'inexactitude qu'elle renferme en vertu du fait que, dans sa détermination, l'attraction mutuelle des molécules a été négligée* ; cette inexactitude-là les savants susnommés la reconnaissent naturellement, aussi bien que moi je la reconnais dans l'équation 4]. Toutefois je vais montrer dans ce qui suit que cette opinion de leur part est, sinon précisément fausse, au moins insuffisamment argumentée, en sorte que leur équation 2, pas plus que mon équation 4 ne saurait être estimée parfaitement exacte.

§ 2.

J'examinerai en premier lieu la manière dont l'équation 2 a été déterminée par M. v. d. W.

Après tout ce que j'ai déjà dit ci-dessus et après les considérations que j'ai émises au sujet du chemin moléculaire moyen dans deux notes antérieures**, cet examen pourra être très court.

Il me suffira en effet de rappeler ce que j'ai fait remarquer précédemment, à savoir que M. v. d. W. détermine l'équation en apportant simplement une correction à l'équation 1 de Clausius et qu'il estime cette correction nécessaire parce que, suivant lui, le nombre des chocs imprimés par les molécules du gaz à une partie donnée de la paroi est plus grand que Clausius ne l'a évalué. Or, M. v. d. W. pense que, pour rendre exact le nombre des dits chocs qu'a trouvé ce dernier savant, il faudra l'augmenter dans la même proportion qu'on doit réduire la longueur du chemin moléculaire moyen obtenu par lui, afin qu'elle soit conforme à la vérité; en sorte que la

* *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, XXX.

** *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, XXVIII et XXXV.

correction qu'il apporte à l'équation de Clausius repose finalement sur la valeur de cette réduction.

Eh bien, dans les deux notes dont je parlais il y a un moment, j'ai montré qu'à l'encontre de l'opinion de l'auteur, la longueur que Clausius a trouvée pour le susdit chemin est parfaitement exacte dans la double supposition que les molécules du gaz sont de forme sphérique et que leur vitesse est la même. Comme M. v. d. W. part dans sa recherche de la correction de l'équation de Clausius de la même double supposition, il est donc évident que la base sur laquelle il établit cette correction est fautive, et que, pour être conséquent avec lui-même, l'auteur serait obligé de conclure à l'exactitude rigoureuse de cette dernière équation, pourvu, cela va sans dire, qu'à la lettre V qui y entre il soit attaché le sens spécial que j'ai indiqué dans le § 1, à savoir celui d'être le volume du vase qui contient le gaz, diminué du volume $\frac{1}{2} \rho S$ de la couche qui dans ce vase s'étend sur toute l'étendue des parois avec une épaisseur uniforme $\frac{1}{2} \rho$. Or une telle conclusion ne s'accorde certainement pas avec l'opinion que professe l'auteur à cet égard, et il est du reste impossible de la considérer comme juste, ne fût-ce qu'en regard de la constitution de l'équation 4. Car, bien que cette équation ne soit que d'une exactitude simplement approximative, ainsi que je l'ai rappelé au § 1, le fait que le produit PV y est multiplié par le facteur $\frac{1}{1+4b_1}$ prouve clairement que l'équation 1 a besoin d'une correction. En effet, la valeur $4b_1$ qui entre dans ce facteur peut ne pas être rigoureusement exacte; elle ne saurait cependant être nulle, puisqu'elle correspond au terme $\frac{1}{2} \sum f \rho$ de l'équation fondamentale et incontestablement juste du mémoire précité de M. v. d. Waals :

$$(3) \dots\dots\dots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \Sigma f\varrho - \frac{1}{2} \Sigma Rr \cos (R, r),$$

et que ce terme ne se réduit à zéro que si le diamètre moléculaire ϱ est nul — condition que dans cette note nous supposons précisément non remplie.

De ce qui a été dit ci-dessus il résulte toutefois que la correction qu'il faut faire subir à l'équation 1 ne peut pas être celle que M. v. d. W. y a apportée en substituant dans son second membre la différence V-B au volume B.

§ 3

Examinons en second lieu la détermination de l'équation 2 telle qu'elle a été faite par M. Oscar Meyer (*Die kinet. Theorie der Gase*).

Voici d'abord le raisonnement qui constitue le point de départ de cette détermination (Voir § 44) :

« D'autre part », dit l'auteur, « il faudra réduire dans » l'équation de Clausius le volume V si l'on attribue aux » molécules un certain volume ; car le mouvement de ces » molécules s'effectue, non pas dans tout l'espace que cir- » conscrivent les parois du vase, mais dans la seule partie » de cet espace qui n'est pas occupée par elles. Le nombre » des chocs que les molécules impriment aux parois pen- » dant l'unité de temps dépend donc du volume de cette » partie, et, cela étant, il est clair que l'intensité de la » pression exercée par le gaz sur les parois est déterminée, » non pas par le volume V, mais par ce précédent volume. »

D'après le sens que nous avons donné ci-dessus à la lettre B, les molécules du gaz occupent ensemble un espace $\frac{1}{4}$ B. En regard du raisonnement qui précède, on serait donc disposé à croire que, pour corriger l'équation de

Clausius, l'auteur y substituera au volume V le volume $V - \frac{1}{4} B$.

Tel n'est pourtant pas le cas. « Car » — c'est ainsi qu'il s'exprime plus loin (page 103) — « le mouvement » dont sont animées les molécules du gaz a pour effet que » l'entrave qui est apportée au mouvement de chacune » d'elles, en particulier, à cause de l'existence des autres, » est plus considérable qu'elle ne le serait si ces autres » molécules demeuraient au repos. Par conséquent, pour » corriger l'équation de Clausius, il faudra y remplacer le » volume V par un volume V'' qui est moins grand que » $V - \frac{1}{4} B$. » [Ce dernier serait, suivant M. Meyer, le volume qu'on devrait, dans la dite équation, substituer à V dans le cas imaginaire où, à l'exception de la molécule plus spécialement envisagée — que l'on suppose évidemment en mouvement — toutes les molécules du gaz seraient constamment immobiles.]

Afin de déterminer maintenant la grandeur du susdit volume V'' , l'auteur utilise la correction que M. v. d. W. a cru devoir apporter à la longueur trouvée par Clausius pour le chemin moléculaire moyen, afin qu'il y soit tenu compte de l'épaisseur des molécules du gaz dans le sens même de leur mouvement par rapport à celles qu'elles heurtent; épaisseur dont Clausius, suivant M. v. de W., n'aurait pas tenu compte dans sa recherche de la dite longueur, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer au § 2.

Evidemment il suit de là que la modification que M. Meyer fait subir à l'équation 1 dépend au fond de la valeur de cette dernière correction, et que la nécessité de l'introduire réside, selon lui, simplement dans celle de considérer comme inexacte la longueur obtenue par Clausius pour le chemin susdit. Or cette dernière nécessité n'existe pas; le chemin moléculaire moyen a exactement

la longueur que lui a trouvée Clausius dans les deux suppositions : 1° que les molécules du gaz sont de forme sphérique, et 2° qu'elles ont toutes constamment la même vitesse; deux suppositions dont M. Meyer part lui-même dans sa détermination de l'équation 2. Par conséquent, le raisonnement qui a conduit ce dernier à cette équation pêche par sa base, et il est dès lors impossible de voir en celle-ci l'équation qu'on désire connaître.

Il y a du reste un autre motif encore pour arriver à cette même conclusion.

Dans son raisonnement rapporté ci-dessus, M. Meyer appelle l'attention sur le fait que l'espace dans lequel les molécules d'un gaz se meuvent est, grâce à leur volume propre, moins grand que celui qui est limité par les parois. Le fait est certes incontestable. Mais peut-on bien voir en lui, comme le fait l'auteur, la vraie cause de ce que les parois éprouvent par l'effet des chocs que leur impriment les molécules une pression plus forte que celle qu'elles subiraient en vertu de ces chocs dans le cas fictif où les molécules seraient dépourvues de volume, dans le cas donc où la valeur de B serait nulle? Je ne le pense pas.

En effet, si une telle appréciation était juste, on serait évidemment obligé de voir dans la fraction $\frac{1}{V - \frac{1}{4} B}$ la

mesure de l'intensité i de la pression qui serait exercée sur les parois du vase, en moyenne, pendant un espace de temps très long, dans le cas spécial où, sauf une seule molécule, m , toutes les N molécules du vase se trouveraient constamment en repos; comme on serait également obligé de voir dans la fraction $\frac{1}{V - \frac{1}{6} \pi \rho^3}$ la mesure

de l'intensité i' de la pression que les parois du vase éprouveraient en moyenne pendant un espace de temps

très long dans cet autre cas spécial où il n'y aurait dans le vase qu'une seule molécule, nommons-la m' , laquelle molécule, cela va sans dire, serait animée de mouvement.

Je le sais, l'un et l'autre cas que je viens d'indiquer ne se trouveront jamais réalisés dans un gaz, et on a même de la peine à découvrir entre eux et le véritable état d'un gaz des traits de ressemblance. Le premier, par exemple, exige, pour maintenir à leurs places respectives les $N-1$ molécules supposées immobiles, l'intervention d'un certain nombre de forces ayant leur siège en dehors de ces molécules mêmes, et une telle intervention est, on le conçoit, absolument étrangère à la nature d'un gaz. Mais, puisqu'il s'agit ici d'examiner le bien-fondé d'une conception, d'un argument, nous sommes manifestement en droit de supposer toute condition moléculaire à l'intérieur du vase, quelle qu'elle soit, pourvu que la réalisation en soit, théoriquement, possible.

Or, si, dans les deux exemples ci-dessus imaginés, on suppose à la molécule en mouvement, respectivement à m et à m' , la même vitesse v , il faudrait, conformément aux mesures que je viens d'indiquer, représenter respectivement par

$$a) \dots\dots\dots k \cdot \frac{1}{V - \frac{1}{4} B},$$

c'est-à-dire par

$$a') \dots\dots\dots k \cdot \frac{1}{V - \frac{1}{24} N \pi \varrho^3},$$

et par

$$b) \dots\dots\dots k \cdot \frac{1}{V - \frac{1}{6} \pi \varrho^3}$$

les intensités désignées il y a un instant par i et i' ;

k étant dans ces trois expressions un même facteur qui relève de la vitesse v de la molécule m ou m' et du volume du vase où celle-ci se meut, mais dont l'exacte valeur ne nous importe d'ailleurs pas ici. Comme l'expression a' est apparemment plus grande que l'expression b , on serait dès lors obligé de conclure à la supériorité de l'intensité i sur l'intensité i' .

Evidemment une telle conclusion est fautive. L'intensité moyenne de la pression exercée sur les parois du vase par la molécule m' dont le mouvement est à chaque instant entravé par la présence de quelque autre molécule qui l'oblige de changer de direction, ne saurait jamais surpasser l'intensité moyenne de la pression que les dites parois auraient à subir si une même molécule, la molécule m , se mouvait avec la même vitesse toute seule dans le vase, en sorte que chaque fois, après avoir atteint les parois, elle pourrait les atteindre de nouveau sans éprouver sur sa route le moindre obstacle. Je ne crains pas d'affirmer que, si restreint que soit dans le premier des deux exemples le nombre $N-1$ des molécules immobiles, dispersées soit uniformément soit irrégulièrement dans le vase, et quelle que soit dans l'un et dans l'autre exemples la vitesse de la seule molécule, m ou m' , qui serait en mouvement, l'intensité i sera au contraire toujours inférieure à l'intensité i' .

Il me semble donc impossible de partager l'opinion de M. Meyer, suivant laquelle la cause immédiate de l'inexactitude de l'équation de Clausius et de la nécessité de réduire dans cette équation le volume V doit-être cherchée dans le fait que l'espace dans lequel les molécules du gaz se meuvent est, grâce à leur volume propre, plus petit que V , que cet espace, pour parler avec plus de précision, est plus petit que celui qu'enveloppent les parois du vase, diminué de l'espace $\frac{1}{2} \varrho S$ qu'occupe la couche pariétale

d'épaisseur $\frac{1}{2} \varrho$. J'ose même prétendre que, s'il était vraiment permis de faire valoir ce fait pour expliquer que dans la dite équation le volume V doit être modifié — ce que d'ailleurs je conteste — on serait, d'après l'examen ci-dessus, obligé de donner à cette modification le sens d'un accroissement dudit volume, et non pas celui d'une réduction, comme l'affirme l'auteur.

Du reste, en admettant même que je me trompe dans une telle appréciation et que l'opinion de M. Meyer que je viens de rapporter soit juste, j'ai de la peine à croire que la circonstance que dans un gaz non seulement la molécule plus spécialement envisagée mais encore chacune des autres molécules se meut, pourrait entraîner une augmentation de la valeur à retrancher au volume V dans l'équation de Clausius aussi considérable que le pense M. Meyer. Il me semble inadmissible qu'en raison de cette circonstance il faudrait quadrupler la valeur $\frac{1}{4} B$ dont, suivant ce savant, le volume V dans la dite équation devrait être réduit dans le cas où, par supposition, toutes les molécules du gaz seraient constamment immobiles, sauf la molécule considérée ?

Que la liberté de se mouvoir se trouve pour chacune des molécules d'un gaz plus ou moins diminuée en raison du fait que les autres molécules sont en mouvement, et non en repos, cela ne saurait assurément être mis en doute. Cette liberté a, en effet, pour mesure, on le conçoit, le nombre des chocs que les molécules reçoivent des autres, en moyenne, dans le cours d'une unité de temps, en ce sens que plus le nombre de ces chocs est grand, plus ladite liberté sera petite. Or il est incontestable que ce nombre augmente si, au lieu de maintenir les autres molécules à leurs places respectives, on les suppose en mouvement. Seulement, d'après les calculs faits à ce sujet par Clausius,

cette augmentation n'a lieu que dans la proportion de 3 à 4 dans le cas où toutes les molécules du gaz auraient, par supposition, la même vitesse. Dans cette supposition là la liberté du déplacement dont dispose une molécule ne se trouverait ainsi réduite que dans la proportion de 4 à 3 en vertu de la circonstance que les autres molécules sont en mouvement et non en repos, lorsqu'on la compare avec la liberté qu'aurait de se mouvoir la même molécule dans le cas où, grâce à un dispositif quelconque, les autres molécules seraient maintenues dans l'immobilité.

Ainsi, en admettant la justesse de l'explication rapportée ci-dessus, que M. Meyer donne de la nécessité d'apporter une réduction au volume V dans l'équation de Clausius, et dans la supposition que les molécules ont toutes la même vitesse, on serait obligé d'attribuer à cette réduction la valeur $\frac{4}{3} \times \frac{1}{4} B$, c'est-à-dire la valeur

$$\frac{1}{3} B.$$

Dans la réalité où ladite supposition ne se trouve évidemment pas réalisée, mais où les molécules ont des vitesses très différentes les unes des autres, la réduction à apporter au volume V n'aurait certes pas exactement une telle valeur. Toutefois il me semble impossible d'admettre qu'en raison de cette différence des vitesses moléculaires, celle-ci doive être augmentée dans l'énorme proportion de 1 à 3, augmentation qui serait nécessaire pour la rendre égale à la valeur B que lui donne M. Meyer. Ce qui en tout cas est certain, c'est que sa valeur ne sera pas aussi grande que B dans l'hypothèse que la répartition des vitesses moléculaires est dans le gaz celle qu'indique la loi de Maxwell, qu'elle y est donc celle que l'auteur y suppose vraiment exister, sinon à tout instant, au moins en moyenne pendant un petit

espace de temps, arbitrairement pris dans le cours du temps.

Dans ces circonstances, en effet, la longueur du chemin moléculaire moyen devient égale à la fraction

$$\frac{1}{\sqrt{2} \pi \rho^2 n},$$

ainsi que l'a montré Maxwell.

Dans la supposition par contre que les molécules ont toutes la même vitesse, on obtient pour la dite longueur l'expression

$$\frac{3}{4 \pi \rho^2 n}.$$

Par conséquent, en introduisant dans ses calculs la loi de Maxwell sur la répartition des vitesses moléculaires, on trouvera pour le nombre des chocs qu'une molécule du gaz reçoit des autres, en moyenne, pendant une unité de temps, une valeur qui est $\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{3}{4}$ fois aussi grande que celle qu'on

trouvera pour ce nombre en partant dans ses calculs de cette dernière supposition.

Or, cela étant, il est évident qu'en admettant la justesse de l'explication que M. Meyer donne de l'inexactitude de l'équation de Clausius, pour autant que cette inexactitude résulte du fait que dans la détermination de cette équation le volume propre des molécules du gaz a été négligé, on doit, dans la supposition que la loi de Maxwell règle la répartition des vitesses moléculaires, substituer au volume V , qui entre dans ladite équation, non pas le volume $V - B$, ainsi que le fait M. Meyer, mais le volume $V - \frac{3}{4} \sqrt{2} \cdot \frac{1}{3} B$, c'est-à-dire approximativement le volume

$$V - \frac{7}{20} B.$$

Voilà donc un second motif pour ne pas voir dans l'équation 2 trouvée par ce savant celle qu'il s'agit de connaître. Au besoin je pourrais en joindre un troisième encore, mais je ne crois pas que cela soit nécessaire pour convaincre le lecteur de la justesse de cette opinion de ma part.

§ 4

J'examinerai en dernier lieu la détermination de l'équation 2 telle qu'elle a été faite par M. Boltzmann*.

A cet effet je désignerai avec ce savant par V l'espace enveloppé par les parois du vase qui contient le gaz, et par E la couche de V qui touche à ces parois et dont l'épaisseur est partout $\frac{1}{2} \varrho$; enfin je désignerai par E' une seconde couche qui, dans l'espace V , est comprise entre deux surfaces S' et S'' , l'une et l'autre parallèles aux parois, respectivement aux distances $\frac{1}{2} \varrho$ et ϱ . La couche E' , qui touche la couche E suivant la surface S' , a donc, comme cette dernière, une épaisseur uniforme égale à $\frac{1}{2} \varrho$.

Ainsi que M. Boltzmann le fait remarquer avec raison, aucun centre de molécule ne saurait jamais être situé dans la couche E à cause de l'existence des parois, et l'auteur en déduit cette vérité évidente que, si à un certain instant les centres moléculaires étaient répandus uniformément dans le vase qui contient le gaz, l'espace commandé par les molécules aurait à cet instant dans la susdite couche E' , par unité de volume, moins d'étendue qu'il n'en aurait

* *Vorlesungen über Gastheorie.*

dans les parties du vase plus éloignées des parois que cette couche. Comme dans une note antérieure* j'entends ici et j'entendrai dans la suite par « espace commandé par une molécule à un certain instant », l'espace où à ce même instant ne saurait se trouver le centre d'aucune autre molécule, l'espace donc que M. Boltzmann, dans son ouvrage précité, appelle « *Deckungsraum eines Moleküles* ». Ainsi que je l'ai dit dans cette note antérieure, je crois devoir traduire l'expression allemande « *einen Raum decken* », qu'emploie cet auteur, par l'expression française « commander un espace » plutôt que par l'expression « couvrir un espace » qui en serait pourtant une traduction plus exacte.

Or, si j'ai bien compris le raisonnement qui a conduit M. Boltzmann à son équation, ce savant estime qu'une dissémination des molécules du gaz telle que celle dont je viens de parler, c'est-à-dire de manière que l'espace commandé par les molécules ne serait pas réparti uniformément dans la partie V—E du vase, ne saurait subsister longtemps, si, par hasard, en vertu d'une cause quelconque, elle se trouvait déterminée à un certain instant. C'est qu'une telle dissémination des molécules impliquerait, selon M. Boltzmann, la probabilité que dans les moments qui suivent le nombre des molécules dont le centre entre dans la couche E' surpassera celui des molécules dont le centre sort de la même couche, et que cette probabilité entraînerait, d'après lui, l'accomplissement même de ce dernier fait. Selon l'auteur, on constaterait ainsi, dans les circonstances supposées, un accroissement graduel du nombre des centres moléculaires dans la couche E', et cet accroissement persisterait jusqu'à ce qu'il y eût $n \frac{V}{V-B}$ de ces centres dans l'unité de volume de la tranche *e* de la dite couche — tranche infiniment mince que je suppose comprise entre la

* *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, XXXV.

surface S' et une surface parallèle, éloignée de S' de la distance dh — et jusqu'à ce qu'il y eût, par unité de volume, également plus de n , mais moins de $n \frac{V}{V-B}$ centres moléculaires dans les autres tranches $e' e'' e'''$, etc., de la même couche E' , tranches comme e toutes infiniment minces et parallèles à la paroi.

A vrai dire, cette dernière évaluation, soit celle relative au nombre des centres de molécules qui finalement se trouveraient dans les tranches $e' e'' e'''$, etc., M. Boltzmann ne la fait pas d'une façon explicite. Seulement la manière dont il détermine l'équation 2 montre clairement qu'il est d'accord avec elle; pour préciser davantage, cette détermination montre que, selon l'auteur, l'état d'équilibre qu'il suppose finalement s'établir et ensuite subsister dans le gaz, implique un état de dissémination des molécules tel que le nombre de leurs centres diminue graduellement dans la couche E' , depuis sa tranche la plus voisine de la paroi e , où ce nombre serait, par unité de volume, de $n \frac{V}{V-B}$, jusqu'à sa tranche la plus intérieure, éloignée de la paroi de la distance ϱ , où il serait, par unité de volume, de n , tandis que dans les parties du gaz plus éloignées de la paroi que ϱ se trouveraient également partout n desdits centres par unité de volume.

Partant alors d'une telle évaluation, admettant en outre que dans tous les lieux du réservoir, jusque et y compris dans la tranche e , les molécules sont animées de vitesses dont une certaine fonction $\varphi(c)$ indique les différentes valeurs, et admettant encore que partout dans ces lieux chacune des différentes directions infiniment nombreuses de l'espace est suivie par un nombre égal de molécules, voire même par un nombre égal de molécules d'une même vitesse quelconque donnée, l'auteur cherche la quantité des molécules qui atteindront, en moyenne, pendant un élément

de temps dt avec une vitesse $> c$ et $< c + dc$ une certaine aire Ω de la paroi du réservoir dans une direction qui fait avec la normale à cette aire un angle $> \vartheta$ et $< \vartheta + d\vartheta$.

Il trouve pour cette quantité l'expression

$$(6) \dots\dots\dots \frac{1}{2} n \cdot \frac{V}{V-B} \Omega dh \varphi (c) dc \sin \vartheta d\vartheta.$$

Puis, parcourant la même voie que Clausius a suivie pour déterminer son équation, M. Boltzmann déduit sans peine de cette dernière expression l'équation 2, c'est-à-dire l'équation qu'il croit être celle qu'il s'agit d'établir.

Eh bien, si juste que puisse sembler la détermination dont je viens d'esquisser la marche, je ne pense pas qu'elle résiste à une critique sérieuse.

D'abord je fais remarquer que, bien que l'auteur ne le dise pas d'une façon explicite, la manière dont il établit le nombre $n \frac{V}{V-B}$ des centres moléculaires qui, selon lui, occuperaient, dans l'état d'équilibre intérieur du gaz, l'unité de volume de la tranche e , démontre clairement qu'il a basé sa détermination soit sur l'opinion que, dans cet état d'équilibre, l'espace commandé par les molécules est uniformément réparti dans tout le réservoir, à l'exception de la couche pariétale E d'épaisseur $\frac{1}{2} e$, soit sur l'opinion que, dans cet état d'équilibre, la matière moléculaire elle-même se trouve répartie uniformément dans toute l'étendue $V-E$ dont je viens de parler.

Or, il ne me sera pas difficile de faire ressortir que l'une aussi bien que l'autre opinion non seulement ne saurait se justifier au point de vue de l'hypothèse cinétique des gaz — hypothèse dont l'auteur part dans ses recherches — mais encore doit nécessairement être estimée fautive pour ce motif qu'une répartition rigoureusement uniforme dans

toute la susdite étendue $V-E$, soit de la matière moléculaire, soit de l'espace commandé par les molécules est, au point de vue géométrique, chose impossible.

Avant de faire la démonstration de cette dernière vérité, je veux pour un instant supposer que l'une et l'autre répartitions rigoureusement uniformes dans l'étendue $V-E$ soient, au contraire, géométriquement possibles, et je demande alors à M. Boltzmann quels motifs il peut faire valoir pour estimer que de pareilles répartitions existent vraiment dans un gaz. Je doute fort qu'il soit capable d'en avancer un seul.

Pour ne parler d'abord que de la répartition de la matière moléculaire elle-même, je reconnais certes volontiers qu'on peut, qu'on doit même admettre que dans un gaz en état d'équilibre intérieur, cette matière se trouve uniformément répartie dans toute la partie du gaz qui est tant soit peu éloignée des parois, non pas assurément à chaque instant, mais en moyenne en la considérant pendant un laps de temps très long — et c'est évidemment de sa répartition moyenne durant un tel laps de temps qu'il peut seulement être question dans la recherche de M. Boltzmann. La raison en est que les diverses circonstances d'où relève la dissémination de la matière moléculaire dans le réservoir et qui établissent cette dissémination, à savoir le mouvement des molécules, et le jeu de leurs chocs, peuvent, considérées pendant une période de temps très longue, être estimées les mêmes dans tous les lieux de la susdite partie du gaz.

Mais on ne saurait en dire autant de ces circonstances telles qu'elles existent dans la partie du gaz tant soit peu éloignée des parois, lorsqu'on les compare avec celles qui se trouvent réalisées dans les couches voisines de ces dernières.

Qu'il y a une différence, une différence notable même, entre les premières circonstances et les dernières, M.

Boltzmann nous l'accordera sans doute volontiers, lui qui, dans son ouvrage précité, appelle précisément l'attention sur le fait que la couche E, contiguë à la paroi, ne peut jamais être occupée par aucun centre de molécule. Ce fait, en effet, implique forcément que toutes les molécules, dont le centre se trouve à une distance $> \frac{1}{2} \varrho$ et $< \frac{3}{2} \varrho$ de la paroi, ne peuvent être touchées par d'autres que sur une certaine partie de leur surface, partie d'autant plus petite que le centre de la molécule dont il s'agit est plus rapproché de la paroi. Or, comme une telle restriction de la partie tangible de leur surface n'existe pas chez les molécules du gaz dont le centre est plus éloigné de la paroi que $\frac{3}{2} \varrho$, il s'ensuit que dans la couche du gaz contiguë à la paroi et d'une épaisseur $\frac{3}{2} \varrho$, le jeu des chocs moléculaires et les effets de ce jeu doivent être estimés plus ou moins différents de ce qu'ils sont dans le reste du réservoir.

Mais, cela étant, on n'a pas le droit d'admettre que l'état moyen de la répartition de la matière moléculaire est le même dans toute l'étendue de l'espace V—E, car ce droit, je le répète, suppose et exige* que, considérées pendant une période de temps très longue, les différentes circonstances qui déterminent cette répartition, puissent être jugées, en moyenne, identiques dans toutes les parties du dit espace V—E.

Par un raisonnement analogue on s'assurera facilement qu'on n'a pas davantage le droit d'admettre l'existence d'une répartition rigoureusement uniforme dans toute l'étendue V—E susdite de l'espace qui est commandé par les molécules.

* Je n'aurai certainement pas besoin de le démontrer en ce lieu.

D'ailleurs, est-il bien vrai que la matière moléculaire ou bien l'espace commandé par les molécules serait dans toute ladite étendue $V-E$ réparti d'une façon rigoureusement uniforme si dans le réservoir les centres des molécules étaient disséminés comme l'admet M. Boltzmann ?

J'ose affirmer que non, et, ce qui plus est, j'ose prétendre qu'une telle répartition uniforme dans toute l'étendue $V-E$, soit de la matière moléculaire, soit de l'espace commandé par les molécules, ne saurait jamais exister, quelle que soit la façon dont les centres moléculaires se trouvent répandus dans le réservoir.

Il ne me semble pas inutile de faire ici la démonstration de cette dernière vérité; évidemment cela me dispensera d'expliquer ma réponse négative à la question posée ci-dessus.

Lorsque le volume V du gaz est considérable par rapport au cube de la distance qui sépare en moyenne ses molécules — et dans les gaz auxquels on a affaire dans la pratique il en sera toujours ainsi — les parties du gaz tant soit peu éloignées des parois contiendront, par unité de volume, toutes très approximativement $\frac{N}{V-E}$ molécules; N étant, comme précédemment, le nombre total des molécules du gaz.

Car la modification que la densité du gaz éprouve dans le voisinage des parois en vertu du changement que la réflexion des molécules à leur surface détermine dans le jeu des chocs moléculaires*, cette modification, dis-je, ne saurait être suffisamment importante ni surtout s'étendre sur une couche assez épaisse pour que le nombre des molécules qui occupent l'unité de volume des dites parties du

* Dans ma présente note, je néglige la modification que la densité du gaz pourrait subir dans la couche contiguë aux parois par suite de l'attraction que celles-ci exercent sur les molécules.

gaz tant soit peu éloignées des parois, pût, par l'effet de son existence, différer sensiblement de ce qu'il y serait sans elle, à savoir $\frac{N}{V-E}$.

Cela établi, désignons par ψ l'étendue de l'espace que commandent les molécules par unité de volume dans les parties tout à fait centrales du gaz.

Comme la couche pariétale E ne peut jamais renfermer aucun centre de molécule, une répartition parfaitement uniforme de l'espace commandé par les molécules dans toute l'étendue du réservoir (à l'exception de cette couche E) exigerait, entre autre, qu'il y eut plus de $\frac{N}{V-E}$ centres moléculaires par unité de volume dans une autre couche plus ou moins épaisse, E' , comprise entre la surface S' , qui limite la couche E du côté intérieur du gaz, et une surface Σ , parallèle à S' , qui serait plus éloignée que celle-ci de la paroi du gaz. [Je désigne cette couche par E' afin de la distinguer de la couche E dont il a été parlé précédemment, son épaisseur n'étant pas nécessairement la même que celle $\left(\frac{1}{2} e\right)$ de cette dernière couche]. Si, en effet, ladite condition ne se trouvait pas remplie, l'espace commandé par les molécules dans les tranches $e, e', e'',$ etc., de la couche E' , immédiatement voisines de la couche E , serait, par unité de volume, moins grand que ψ , c'est-à-dire il y serait, par unité de volume, moins grand qu'il ne l'est dans les parties centrales du gaz. Le raisonnement dont M. Boltzmann accompagne ses calculs et que nous avons en partie reproduit précédemment, prouve d'ailleurs clairement que l'opinion de ce savant s'accorde entièrement avec cette appréciation de ma part. Mais, la condition indiquée ci-dessus étant satisfaite, il y aurait nécessairement entre la couche E' et les parties tout à fait centrales du gaz une autre couche, nommons-la E'' , d'une épaisseur également plus ou moins

considérable, couche qui serait limitée, d'un côté, par la couche E' où, par unité de volume, se trouveraient plus de $\frac{N}{V-E}$ centres moléculaires, et, de l'autre côté, par un espace qui en contiendrait, par unité de volume, exactement $\frac{N}{V-E}$. L'espace commandé par les molécules serait donc dans cette couche E'' par unité de volume plus grand que ψ , c'est-à-dire il y serait plus grand qu'il ne l'est dans les parties tout à fait centrales du gaz.

Ainsi, comme je l'ai affirmé ci-dessus, les molécules d'un gaz ne pourront jamais être répandues dans le vase qui les contient de manière à ce que l'espace qu'elles commandent ait, par unité de volume, la même étendue dans toute la partie $V-E$ de ce vase.

Evidemment il est permis de conclure de là : qu'il serait non seulement risqué, mais franchement irrationnel d'introduire la supposition d'une telle contingence irréalisable dans toute recherche qu'il faut mener avec une parfaite rigueur.

Qu'il sera également irrationnel d'introduire dans une telle recherche la supposition que la matière même des molécules se trouve uniformément répartie dans la susdite partie $V-E$ du réservoir ; c'est là une conséquence par trop évidente du fait précédent pour que j'aie besoin de la faire ressortir encore.

Peu nous importe donc quelle ait été au fond l'opinion ou, pour mieux dire, la conception sur laquelle M. Boltzmann s'est basé pour déterminer le nombre des molécules m (δ , $d\delta$, c , dc), qui atteignent pendant un élément de temps une aire donnée des parois ! Que cette conception ait été celle que dans l'état d'équilibre intérieur d'un gaz l'espace commandé par les molécules ait, par unité de volume, la même grandeur dans toute la partie $V-E$ du réservoir, ou celle que, dans cet état d'équilibre, la matière même des molécules se trouve dans cette partie $V-E$ par-

tout uniformément répandue, dans l'un aussi bien que dans l'autre cas on ne saurait reconnaître la justesse de l'expression 6 obtenue par ledit auteur pour ce nombre.

Evidemment il suit de là que nous sommes en droit de rejeter, comme n'étant pas celle qu'il faut connaître, l'équation 2, qui est déduite de cette expression.

§ 5

En regard de l'examen que nous venons de faire des trois déterminations qui ont été effectuées de l'équation 2 — les seules, que je sache, qui existent — il pourrait sembler impossible d'établir l'équation qu'on désire connaître en parcourant, ne fût-ce que dans ses lignes essentielles, la même voie que Clausius a suivie pour trouver son équation. En d'autres termes, il pourrait sembler impossible d'établir l'équation à connaître en déterminant directement avec exactitude l'intensité de la pression que les parois du vase qui contient un gaz éprouvent en vertu des chocs que leur impriment les molécules, ainsi que l'ont essayé de faire les auteurs des susdites déterminations : MM. Meyer et Boltzmann, et, dans une certaine mesure, également M. v. d. Waals*.

Nous allons toutefois indiquer un moyen pour atteindre le but en suivant cette dernière voie, ce moyen n'eût-il d'ailleurs qu'une valeur purement théorique et non pratique, en ce sens qu'à cause de notre incapacité d'intégrer certaines expressions différentielles, il ne saurait conduire à l'équation désirée sous une forme vraiment utilisable.

Démontrons d'abord que l'équation 1 de Clausius n'au-

* M. v. d. Waals a, en effet, basé sa correction de l'équation de Clausius sur la nécessité d'augmenter le nombre des chocs qui, d'après son équation 13, seraient imprimés par les molécules du gaz à une portion déterminée de la paroi pendant une unité de temps. Or, si cette équation 13 elle-même n'a pas été déterminée par l'auteur en établissant le nombre des dits chocs, la correction qu'il lui fait subir s'appuie pourtant directement sur la grandeur de ce nombre.

rait besoin d'aucune correction en vertu de la circonstance que les molécules du gaz occupent une certaine étendue et ne sont pas, comme Clausius l'avait admis dans sa détermination de cette équation, de simples points matériels, si dans les couches immédiatement voisines des parois la densité du gaz, le mouvement des molécules et le jeu de leurs chocs étaient exactement ce qu'ils sont dans les couches plus éloignées des parois; si, en d'autres termes, ils étaient dans les couches voisines des parois ce qu'ils y seraient dans le cas où, par supposition, les parois n'existeraient pas et où le gaz s'étendrait notablement au delà.

Evidemment je ferai cette démonstration si je réussis à montrer qu'en partant de la supposition susdite et en attribuant aux molécules du gaz une certaine étendue, on trouvera pour le nombre de celles qui, pendant un temps déterminé, atteignent dans une direction spéciale quelconque avec une vitesse spéciale, également quelconque, une certaine aire Ω de la paroi du gaz, exactement la même expression que Clausius a obtenue en assimilant les molécules du gaz à des points matériels sans volume.

A cet effet je fais remarquer que, si la fonction $\varphi(c)$ indique l'abondance relative avec laquelle les différentes vitesses moléculaires c se trouvent en moyenne représentées dans le gaz, il y aurait, dans la susdite supposition, en moyenne, dans tout l'espace V , jusques et y compris dans la couche E , par unité de volume $\frac{1}{2}n \sin \vartheta d\vartheta \varphi(c) dc$ molécules dont le mouvement s'effectue avec une vitesse $> c$ et $< c + dc$ dans une direction qui fait un angle $> \vartheta$ et $< \vartheta + d\vartheta$ avec la normale de l'aire Ω . Admettons, pour faciliter les considérations, que toutes ces molécules suivent, non seulement une même direction par rapport à cette dernière normale, mais encore une même direction absolue. D'après l'expression précédente nous pourrions alors représenter par

$$(7) \dots\dots\dots \frac{1}{2} n \sin \vartheta d\vartheta \varphi (c) dc \Omega c T \cos \vartheta$$

le nombre des molécules qui, animées du mouvement spécial que je viens d'indiquer, auraient, dans la supposition en question, leur centre à un même instant à l'intérieur d'un cylindre oblique Γ ; cylindre dont l'axe est parallèle à la dite direction absolue, dont la base est la projection Ω' de l'aire Ω sur une surface S' , parallèle à cette aire et menée à travers le gaz à une distance $\frac{1}{2} \varrho$ de celle-ci, et dont l'axe a une longueur $c T$; T étant la durée de la période de temps, d'une longueur quelconque, pendant laquelle nous considérons l'aire Ω sous le rapport des chocs qu'elle reçoit des molécules qui s'y heurtent et s'y réfléchissent.

Or il est évident que dans le cas hypothétique où les molécules seraient dépourvues de volume et où elles ne pourraient donc jamais s'entrechoquer, l'aire Ω serait dans le cours de la période T touchée par la totalité des molécules du groupe G ($\vartheta, d\vartheta, c, dc$) évaluées dans l'expression 7, et par aucune autre molécule de ce groupe, par aucune autre molécule m ($\vartheta, d\vartheta, c, dc$), ainsi que je désignerai dans la suite chacune de ces molécules.

Eh bien, il ne sera pas difficile de prouver que, si l'on suppose que la paroi Ω est supprimée et que le gaz s'étend notablement au delà, si l'on suppose, en d'autres termes, que la densité du gaz, le mouvement des molécules et le jeu de leurs chocs sont dans les couches contiguës à la paroi Ω rigoureusement ce qu'ils sont dans les couches plus centrales du gaz, on pourra indiquer également par l'expression 7 le nombre exact des molécules m ($\vartheta, d\vartheta, c, dc$) qui, pendant la période T , touchent dans la réalité l'aire Ω , où les molécules occupent une certaine étendue et où, par conséquent, elles s'entrechoquent inévitablement de temps à autre.

En effet, l'état d'équilibre intérieur du gaz, que dans la présente recherche nous devons évidemment admettre, comme nous l'avons admis dans nos critiques ci-dessus, implique ou plutôt suppose l'existence d'une pression constante dans toute l'étendue du gaz ; constante, bien entendu, pour autant qu'on est en mesure de le constater et de le vérifier par les moyens d'observation dont nous disposons actuellement, et non pas constante au sens rigoureux de ce mot ; car une telle constance impliquerait une identité parfaite de la dite pression à tous les instants successifs, quelque rapprochés qu'ils fussent — identité incompatible, on le conçoit, avec l'hypothèse cinétique des gaz dont nous partons. Or, pour qu'une pression constante se trouve réalisée dans tout le gaz, il faut que dans une partie quelconque de l'espace V les molécules qui sont animées d'une vitesse spéciale, également quelconque, suivent en moyenne avec une égale abondance toutes les différentes directions possibles, leur mouvement étant considéré pendant un petit espace de temps Δt , trop court pour être perçu par nous et arbitrairement choisi dans le cours du temps. Seules les molécules occupant la couche de cet espace V immédiatement voisine aux parois ne sont apparemment pas soumises à une telle condition. Mais elles le seront, elles aussi, dans la supposition indiquée ci-dessus, c'est-à-dire lorsqu'on admet que la densité, le mouvement des molécules et le jeu de leurs chocs sont dans ladite couche exactement ce qu'ils sont dans le reste de l'espace V .

Remarquons à présent que, pour être satisfaite, la condition que nous venons de formuler exige non seulement que, pendant chaque petit espace de temps Δt , le jeu des chocs moléculaires soit, en moyenne, le même dans toutes les parties de l'espace V d'égale étendue, mais encore que dans le cours d'un tel espace de temps il passe dans une direction déterminée quelconque un même nombre de molécules, animées d'une vitesse spéciale, également quelconque, à travers deux aires de même étendue, prises à

volonté dans deux plans parallèles qu'on aurait menés par le gaz, dans une direction arbitrairement choisie, à une distance quelconque l'un de l'autre.

Or, faisons l'application de la seconde de ces conditions en ce qui concerne le passage des molécules du groupe G ($\mathcal{G}, d\mathcal{G}, c, dc$) pendant un élément quelconque dt de la période de temps T susdite à travers les deux faces d'une tranche infiniment mince γ , tranche que coupent dans le cylindre oblique Γ deux plans, l'un et l'autre parallèles à la paroi Ω et éloignés de celle-ci respectivement de la distance h et de la distance $h-dh$. Vu la nature de la présente recherche, il sera en effet permis — je n'aurai certainement pas besoin de le démontrer — de supposer dans la dite application la durée du susdit temps Δt infiniment courte et la distance des deux plans parallèles, dont il a été parlé ci-dessus, infiniment petite.

Evidemment nous serons ainsi conduits à reconnaître que le nombre des molécules m ($\mathcal{G}, d\mathcal{G}, c, dc$) dont le centre traverse dans le cours du temps dt la face de la tranche γ tournée vers l'intérieur du gaz, est égal au nombre des molécules m ($\mathcal{G}, d\mathcal{G}, c, dc$) dont le centre traverse pendant le même temps la face de cette tranche qui regarde la paroi Ω .

Soit maintenant $d\eta$ le nombre des molécules du groupe G ($\mathcal{G}, d\mathcal{G}, c, dc$) ayant leur centre dans la tranche γ à l'instant t , lesquelles molécules n'appartiendront plus à ce groupe à l'instant $t + dt$ par suite d'un choc survenu pendant le temps dt avec quelque autre molécule du gaz; et soit $d\eta'$ le nombre des molécules qui, n'appartenant pas au dit groupe à l'instant t , en feront cependant partie au moment $t + dt$ en vertu de la même cause, c'est-à-dire également par suite d'un choc produit dans le cours du temps dt avec quelque autre molécule, et cela bien au moment où leur centre occupait la tranche γ .

Alors il est aisé de voir que la susdite égalité des deux

quantités des molécules $m (\vartheta, d\vartheta, c, dc)$ qui respectivement, traversent l'une et l'autre des faces de la tranche γ pendant le temps dt , implique nécessairement celle de ces deux nombres $d\eta$ et $d\eta'$. Si, en effet, ceux-ci n'étaient pas égaux, on serait, en regard de la première égalité, obligé de conclure que les molécules $m (\vartheta, d\vartheta, c, dc)$ dont le centre occupe la tranche γ au moment $t + dt$ sont, soit plus nombreuses, soit moins nombreuses que les molécules $m (\vartheta, d\vartheta, c, dc)$ qui ont leur centre dans cette tranche au moment t . Une telle conclusion cependant est incompatible avec la supposition de l'équilibre intérieur du gaz dont nous partons, supposition qui implique évidemment que le nombre des molécules d'un groupe moléculaire quelconque lesquelles sont situées dans une portion déterminée du gaz demeure stationnaire.

Or, si η et η' représentent respectivement la somme de toutes les valeurs $d\eta$ et celle de toutes les valeurs $d\eta'$, auxquelles donnent lieu, aux premières comme aux dernières, la totalité des tranches γ que contient le cylindre Γ et l'ensemble des éléments dt dont est composée la période de temps T , l'égalité des nombres $d\eta$ et $d\eta'$ que nous venons de constater, permet, on le conçoit, d'admettre également celle de ces deux nombres η et η' . Mais, d'après ce qui a été dit ci-dessus, il faut représenter par

$$\frac{1}{2} n \sin \vartheta \cos \vartheta c T \varphi(c) \Omega d\vartheta dc - \eta + \eta'$$

le nombre des molécules $m (\vartheta, d\vartheta, c, dc)$ qui atteignent l'aire Ω dans le cours de la période de temps T . Par conséquent, ce nombre est exactement le même que celui des molécules $m (\vartheta, d\vartheta, c, dc)$, dont le centre occupe le cylindre Γ au premier instant de cette période, c'est-à-dire que le nombre indiqué plus haut sous 7 ; vérité que je voulais démontrer.

Cette conclusion, ne l'oublions cependant pas, repose

expressément sur le droit de faire la susdite supposition spéciale quant à la densité, au mouvement des molécules et au jeu de leurs chocs dans les couches du gaz immédiatement voisines de la paroi Ω , tandis qu'il est aisé de voir qu'une telle supposition ne s'accorde avec les faits que d'une façon approximative. Or c'est dans cette circonstance que réside la cause de l'extrême difficulté de la présente recherche.

Si, à la rigueur, il est permis d'attribuer la même densité aux couches voisines et aux couches éloignées des parois*, on ne saurait pourtant admettre que le mouvement des molécules et le jeu de leurs chocs soient dans les premières couches exactement ce qu'ils sont dans les dernières. (Il s'agit, bien entendu, de la condition moyenne de ce mouvement et de ce jeu des chocs, considérés pendant un espace de temps très long).

En effet, il est clair que, parmi les chocs que recevraient des autres molécules celles dont le centre occupe les couches précédemment désignées par E' et E'' dans le cas où, par supposition, la paroi Ω ferait défaut et où le gaz s'étendrait notablement au delà**, un certain nombre ne se produisent pas dans la réalité où, à cause de l'existence de cette paroi, il n'y a dans la couche E jamais aucun centre de molécule.

Soit K le nombre de ces chocs non produits en réalité pendant la période de temps T dans la partie desdites couches E' et E'' qui est située dans le cylindre Γ ; et admettons que, parmi les K chocs non produits, il y en

* Je rappelle que dans cette note je ne tiens aucun compte de la modification que la densité du gaz dans les couches voisines des parois pourrait éprouver en vertu de l'attraction que celles-ci exercent sur les molécules.

** La courbe E' est située entre les surfaces S' et S'' menées parallèlement à la paroi respectivement aux distances $\frac{1}{2}\rho$ et ρ , la couche E'' entre les surfaces S'' et S''' menées parallèlement à la paroi respectivement aux distances ρ et $\frac{3}{2}\rho$.

ait k auxquels auraient participé — s'ils avaient pu s'accomplir — des molécules m (ϑ , $d\vartheta$, c , dc). En s'accomplissant, ces k chocs auraient apparemment appauvri le groupe G (ϑ , $d\vartheta$, c , dc) d'un nombre de k molécules. Puis, admettons encore que, parmi lesdits K chocs non produits, un nombre de k' se seraient accomplis, s'ils avaient pu se produire, de manière qu'après le choc l'une des deux molécules en contact aurait acquis la vitesse et la direction du mouvement des molécules m (ϑ , $d\vartheta$, c , dc). Evidemment ces k' chocs-là, en s'accomplissant, auraient enrichi le groupe G (ϑ , $d\vartheta$, c , dc) d'un nombre de k' molécules; k' étant, comme k , une valeur infiniment petite par rapport à K .

Comme en réalité la présence de la paroi Ω empêche tous ces chocs, les chocs k comme les chocs k' , de se produire, il faudra ajouter à l'expression 7 trouvée ci-dessus, la valeur k , puis retrancher de leur somme la valeur k' . si l'on désire connaître l'expression exacte du nombre des molécules m (ϑ , $d\vartheta$, c , dc) qui atteignent l'aire Ω dans le cours du temps T . Ce nombre exact sera donc indiqué par l'expression

$$\frac{1}{2} n \sin \vartheta \cos \vartheta c T \varphi (c) \Omega d\vartheta dc + k - k'.$$

Malheureusement l'évaluation des deux valeurs k et k' est extrêmement difficile, si, dans l'état actuel du calcul intégral, elle n'est pas absolument impossible, et cela alors même qu'on attribuerait aux molécules du gaz la forme sphérique. Le lecteur s'en convaincra s'il veut bien nous suivre dans la recherche de la première de ces valeurs, recherche dont nous voulons au moins ici exposer la marche pour le cas où les molécules auraient vraiment ladite forme.

D'abord, faisant la supposition que la paroi Ω n'existe pas, et que le gaz s'étend notablement au delà, on calculera le nombre ν des chocs qui, pendant un élément de

temps dt , auront lieu entre les molécules du groupe $(G \mathcal{G}, d\mathcal{G}, c, dc)$ dont le centre occupe au premier instant t de cet élément de temps la susdite tranche γ du cylindre F , et les autres molécules du gaz.

Pour effectuer ce calcul, il faut connaître la longueur du chemin moléculaire moyen, et cette longueur ne saurait être établie à moins d'être renseigné sur la répartition moyenne des vitesses moléculaires qui existe dans le gaz. Or, afin de pouvoir atteindre notre but et esquisser la recherche dont il s'agit, nous allons supposer que cette répartition soit celle qu'indique la loi de Maxwell.

Dans cette supposition le chemin moléculaire moyen a une longueur $\frac{1}{\sqrt{2} \pi \rho^2 n}$, ainsi que Maxwell lui-même l'a montré. Or le centre d'une molécule $m (\mathcal{G} d\mathcal{G}, c, dc)$ parcourt pendant le temps dt une distance cdt ; et, comme il y a en moyenne $\frac{1}{2} n \sin \mathcal{G} d\mathcal{G} \psi (c) dc dh \Omega$ de ces centres dans la tranche γ , l'ensemble de ceux-ci parcourront pendant le dit temps une longueur

$$\frac{1}{2} n \sin \mathcal{G} d\mathcal{G} \psi (c) dc dh \Omega . cdt .$$

Il est donc évident que le nombre v des chocs en question sera indiqué par la fraction

$$\frac{\frac{1}{2} n \sin \mathcal{G} d\mathcal{G} \psi (c) dc dh \Omega cdt}{\frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \rho^2 n}} .$$

A présent on évaluera, parmi ces v chocs, le nombre ξ de ceux qui se réalisent entre les molécules $m (\mathcal{G}, d\delta, c, dc)$ et celles de quelque autre groupe moléculaire, tel que, par exemple, du groupe $G (\delta, d\delta, \psi, d\psi, c', dc')$, lequel groupe contient, je suppose, toutes les molécules du gaz qui croisent à un même instant, de près et de loin, avec

une vitesse $> c'$ et $< c' + dc'$ et sous un angle $> \delta$ et $< \delta + d\delta$ les molécules m ($\mathcal{D}, d\mathcal{D}, c, dc$), tandis que le plan passant par la direction de leur mouvement et par celle du mouvement de ces dernières molécules ferait un angle $> \psi$ et $< \psi + d\psi$ avec un certain plan de repère P, plan mené, dans la pensée, parallèlement et à la direction dite en dernier lieu et à une autre direction, choisie à volonté.

Soit p le produit du nombre q des molécules du groupe G ($\delta, d\delta, \psi, d\psi, c', dc'$) dont le centre occupe la tranche γ au moment t , par la vitesse v de ces molécules relativement aux molécules m ($\mathcal{D}, d\mathcal{D}, c, dc$); et soit p' le produit du nombre total des centres moléculaires qui sont au dit moment t situés dans la même tranche γ , par la vitesse v'' que les molécules m ($\mathcal{D}, d\mathcal{D}, c, dc$) possèdent en moyenne relativement aux autres molécules du gaz.

Il est alors facile de voir que le nombre ξ à connaître se rapportera au nombre v comme se rapportent l'un à l'autre les deux produits p et p' .

Or la vitesse V a pour expression

$$\sqrt{c^2 + c'^2 + 2cc' \cos \delta},$$

et, si c_m est la vitesse moyenne des molécules du gaz, la vitesse v'' pourra évidemment être déterminée à l'aide de l'équation

$$nv'' = \int_0^\pi \frac{1}{2} n \sin \delta d\delta \sqrt{c^2 + c_m^2 + 2cc_m \cos \delta};$$

d'où l'on tirera pour sa valeur

$$v'' = \frac{3c^2 + c_m^2}{3c}.$$

Quant au nombre des molécules désignées ci-dessus par q , il a apparemment pour expression

$$\frac{1}{2} n \sin \delta d\delta \frac{d\psi}{2\pi} \varphi(c') dc' \Omega dh.$$

Par conséquent le nombre ξ à connaître peut être indiqué par

$$(8) \dots \xi = \frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot \frac{c^2}{3c^2 + c_m^2} \varrho^2 n^2 \sin \vartheta \sin \delta \varphi(c) \varphi(c').$$

$$\cdot \Omega \sqrt{c^2 + c'^2 + 2cc' \cos \delta} dc dc' dh dt d\vartheta d\delta d\psi.$$

Remarquons à présent qu'en vertu du fait que la couche E ne peut contenir aucun centre moléculaire, les molécules du groupe G ($\vartheta, d\vartheta, c, dc$) dont le centre se trouve dans la tranche γ ne sauraient jamais être touchées par d'autres molécules en un point de leur surface plus rapproché de la paroi Ω que $\frac{1}{2} h + \frac{1}{4} \varrho$. (Le lecteur s'en convaincra aisément au moyen d'un dessin.) Par conséquent, afin d'évaluer le nombre k — but de notre présente recherche — il faudra déterminer parmi les ξ molécules m ($\vartheta, d\vartheta, c, dc$) qui participent aux ξ chocs dont nous venons d'établir l'expression, le nombre de celles qui, dans ces chocs, seraient touchées en un tel point de leur surface, plus voisin de la paroi Ω que $\frac{1}{2} h + \frac{1}{4} \varrho$, dans le cas imaginaire où, par supposition, cette paroi ferait défaut et où le gaz s'étendrait notablement au delà.

Soit $\frac{1}{q} \xi$ ce nombre, dont l'expression analytique contiendra évidemment les mêmes sept variables $c, c', h, t, \delta, \vartheta$ et ψ que contient l'expression 7. Une fois connue, on n'aura plus qu'à intégrer cette expression par rapport aux dites sept variables, entre les limites convenablement choisies; à savoir les vitesses c et c' , chacune, entre 0 et ∞ ; la distance h des centres des molécules m ($\vartheta, d\vartheta, c, dc$) à la paroi entre $\frac{3}{2} \varrho$ et $\frac{1}{2} \varrho$; le temps t entre le premier

et le dernier instant de la période T , respectivement les instants t_0 et $t_0 + T$; l'angle ϑ entre 0° et 90° ; enfin, les deux angles δ et ψ entre des valeurs qui dépendront de celles qu'on aura supposées aux variables c, c', h et ϑ .

Or, afin de trouver l'expression du produit $\frac{1}{q} \xi$, on imaginera un plan passant par un point quelconque de l'espace dans une direction normale au mouvement des molécules du groupe G ($\delta, d\delta, \psi, d\psi, c', dc'$) par rapport à une des susdites ξ molécules m ($\vartheta, d\vartheta, c, dc$), choisie à volonté; et l'on projettera sur ce plan tous les éléments de la surface de cette dernière molécule lesquels sont plus rapprochés de la paroi Ω que $\frac{1}{2}h + \frac{1}{4}\varrho$. Si ω est l'étendue de l'ensemble de ces projections, qui apparemment constituent une seule aire continue, la fraction $\frac{\omega}{\frac{1}{4}\pi\varrho^2}$ indi-

quera, on le conçoit, la probabilité p pour que, dans la supposition que la paroi Ω n'existerait pas et que le gaz s'étendrait notablement au delà, ladite molécule m ($\vartheta, d\vartheta, c, dc$) deviendrait, dans une rencontre avec une des molécules du groupe G ($\delta, d\delta, \psi, d\psi, c', dc'$), touchée en un des éléments de sa surface dont il vient d'être parlé.

Or il est clair que la fraction ci-dessus désignée par $\frac{1}{q}$, n'est autre que la valeur de cette probabilité p . Pour atteindre le but, il sera donc indispensable d'évaluer l'étendue ω qui constitue le numérateur de la fraction $\frac{\omega}{\frac{1}{4}\pi\varrho^2}$.

Eh bien, pour certaines valeurs des variables c, c', h , etc., l'aire ω a pour périmètre un arc d'ellipse dont les deux extrémités sont réunies par un arc de cercle; et dans ces circonstances l'expression analytique de son étendue devient d'une longueur extrême, trop grande pour être

consignée en ce lieu, plusieurs de ses termes étant en outre d'une composition fort compliquée. Aussi est-il à craindre que, dans l'état actuel du calcul intégral, les mathématiciens ne réussissent pas mieux que je ne l'ai fait dans la détermination de la valeur de la sextuple intégrale du produit de l'expression 8 par une fraction, ladite fraction

$$\frac{\omega}{\frac{1}{4} \pi \rho^2},$$

dont le numérateur renferme des termes aussi

compliqués que je viens de le dire.

Lorsqu'on essaie d'évaluer le nombre k' , on se heurte à des difficultés d'intégration plus grandes encore que celles qui s'opposent à l'évaluation du nombre k , et voilà pourquoi j'ai ci-dessus cru pouvoir exprimer un doute sérieux au sujet de la possibilité de déterminer l'équation désirée en suivant la méthode dont s'est servi Clausius. Car je ne pense pas qu'en outre de la voie exposée plus haut il en existe une autre encore par laquelle on pourrait, conformément à cette méthode, calculer directement avec une exactitude, sinon rigoureuse, au moins très approximative, la valeur de la pression que les molécules d'un gaz exercent sur les parois du vase qui le contient.

Je termine par faire remarquer qu'on réduirait notablement les difficultés de l'intégration que comporte la voie en question en supposant que la répartition des vitesses moléculaires dans le gaz soit indiquée par une loi plus simple que celle de Maxwell, par exemple, par la loi dont la courbe sinusoïdale serait l'expression analytique. Surtout faciliterait-on les calculs si l'on supposait que les molécules du gaz ont toutes la même vitesse. Mais on sacrifierait alors en grande partie la rigueur que, par la méthode décrite ci-dessus, on désire précisément donner à la détermination de l'équation à établir.