Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 30 (1894)
Heft: 116

Artikel: De la ccorrection qu'exige l'équation
Autor: Kool, C.-J.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-263977

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

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

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

Download PDF: 14.07.2025

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

DE LA CORRECTION QU'EXIGE L'ÉQUATION

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

EN VERTU DE L'ATTRACTION QUI EXISTE ENTRE LES MOLÉCULES DES GAZ

par **C.-J. KOOL**, ingénieur.

Récemment j'ai déterminé ici même [1] la valeur approximative de la correction qu'exige l'équation de Clausius indiquée ci-dessus en raison de l'étendue des molécules du gaz auquel l'équation s'applique; étendue que Clausius avait supposée nulle.

Je me propose aujourd'hui d'évaluer, ne fût-ce que d'une façon également approximative, la correction exigée par la même équation à cause de l'attraction que les molécules des gaz, selon la grande majorité des physiciens modernes, exercent les unes sur les autres et dont je veux admettre ici avec eux l'existence.

A cet effet je vais une fois de plus faire usage de l'équation

$$(\mathrm{B}) \ldots\ldots\ldots\ldots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = -\frac{1}{2} \Sigma \mp f\rho - \frac{1}{2} \Sigma \mathrm{R}r \cos(\mathrm{R}, r),$$

qui m'a servi à déterminer la première correction susdite et fut obtenue par M. van der Waals dans son Mémoire bien connu [2], mais à laquelle j'ai attribué dans ma note précitée et attribuerai dans celle-ci un sens plus étendu que ne lui a accordé ce savant. J'ai fait connaître ce sens dans ladite note et ne m'arrêterai donc pas à l'indiquer une fois de plus. Par contre je veux brièvement rappeler que le dernier terme du second membre [de l'équation B se rapporte exclusivement aux forces d'origine extérieure qui sollicitent les molécules du corps auquel s'applique l'équation, tandis que le premier terme du même membre se rapporte aux forces qui s'exercent entre ces molécules elles-mêmes, le signe négatif placé devant le produit $f\rho$ concernant

[1] *Bulletin* de la Soc. vaud. des sc. nat., vol. XXVIII, page 108.

[2] *Mémoire sur la continuité des états liquide et gazeux.*

les forces de nature attractive, le signe positif celles de nature répulsive.

Il est donc clair que pour atteindre mon but, il faudra déterminer la valeur de l'expression $-\frac{1}{2}\Sigma - f\rho$, ou, ce qui revient au même, celle de l'expression $+\frac{1}{2}\Sigma f\rho$.

Précisons d'abord avec rigueur le sens de cette expression dans le cas qui nous occupe.

Les centres de gravité de deux molécules quelconques du gaz pour lequel on cherche la correction dont il s'agit, se trouvant à une certaine distance ρ l'un de l'autre et ces molécules occupant, elles et leurs atomes constitutifs, une position déterminée quelconque par rapport à la droite qui unit leurs deux centres de gravité, je suppose qu'on ait projeté sur cette dernière droite la résultante de toutes les forces attractives que les atomes de l'une des deux molécules exercent sur ceux de l'autre, ces forces étant transportées, dans la pensée, de ces derniers atomes au centre de gravité de la molécule correspondante. Puis, je suppose qu'après avoir répété cette opération pour toutes les positions possibles des molécules et de leurs atomes, on ait calculé la valeur moyenne de toutes ces projections, en ayant soin de multiplier chacune d'elles par une fraction dont le dénominateur indique la durée de l'unité de temps et le numérateur celle de l'ensemble des éléments de temps où, dans cette unité de temps, les deux molécules et leurs atomes occupent en moyenne la position correspondante. Enfin, je suppose qu'on ait déterminé une valeur moyenne analogue pour tous les éloignements ρ entre les deux centres de gravité. On aura alors obtenu la connaissance de ce que l'on désigne communément sous le nom de « loi de l'attraction moléculaire pour le susdit gaz. » Dans ce qui suit j'indiquerai cette loi par la fonction $F(\rho)$ et je la considérerai comme étant connue.

Le sens de cette fonction étant ainsi établi et précisé, la valeur de l'expression $+\frac{1}{2}\Sigma f\rho$ qu'il s'agit de connaître n'est autre évidemment que celle de l'expression

$$(a') \ldots\ldots\ldots\ldots + \frac{1}{2}\Sigma \int_{t=0}^{t=1} F(\rho)\,\rho\,dt,$$

expression où la somme Σ s'étend à tous les couples de molécules qu'il soit possible d'imaginer dans le gaz, et où les limites $t = 0$ et $t = 1$ de l'intégrale qui y figure correspondent respectivement au premier et au dernier instant de l'unité de temps pendant laquelle on considère, supposons, le mouvement et les forces moléculaires.

La détermination exacte de la valeur de l'expression (a') serait cependant d'une longueur extrême, car elle exigerait la détermination préalable des trajectoires décrites par les centres de gravité des molécules dans les différentes circonstances qui peuvent se présenter dans le gaz et celle des vitesses qu'ils possèdent dans ces trajectoires; et, comme je me propose seulement de trouver une valeur approximative de ladite expression, je vais donc, pour raccourcir un peu mon calcul, faire les suppositions suivantes:

1° Que la vitesse progressive des molécules du gaz est toujours et pour toutes la même et qu'elle ne s'accroît pas même sensiblement aux moments où, étant très rapprochées les unes des autres, les molécules subissent une forte attraction réciproque. (Il est évident que je ne parle pas ici de la vitesse qu'elles peuvent avoir au moment où elles s'entrechoquent.)

2° Que les trajectoires suivies par les centres de gravité des molécules ne sont pas modifiées par l'attraction que les molécules exercent entre elles, ensorte que la trajectoire suivie par l'un quelconque de ces centres peut être considérée comme une ligne droite brisée, dont les parties constitutives se coupent successivement dans les points de l'espace qu'occupe, l'un après l'autre, ce centre de gravité au moment des chocs de la molécule avec les autres molécules du gaz.

3° Que les molécules du gaz ont une forme sphérique. On verra toutefois plus loin que cette supposition-ci ne saurait guère donner lieu à une erreur appréciable de la valeur de la correction trouvée, dans le cas où les molécules du gaz auraient toute autre forme.

Partant donc de ces trois suppositions, voici comment je procède pour déterminer la valeur de l'expression (a').

Je scinde d'abord cette expression en deux, savoir en l'expression :

(a_1'), qui se rapportera aux forces attractives que les molécules du gaz éprouvent de la part de celles qui se heurtent

contre elles dans le cours de l'unité de temps pendant laquelle l'on considère ces forces et le mouvement moléculaire;

Puis en l'expression :

(a_2'), laquelle se rapportera aux forces attractives qu'exercent sur les molécules du gaz, pendant la même unité de temps, celles qui ne les choquent pas dans le cours de cet espace de temps, mais s'en rapprochent assez pour exercer sur elles une attraction sensible.

Je déterminerai d'abord la valeur de la première expression.

Que t' soit l'intervalle de temps compris entre le susdit instant, arbitrairement pris dans le cours du temps à partir duquel on compte celui-ci, et le moment où une des molécules du gaz, m', que je veux considérer plus spécialement, entre dans la sphère d'attraction sensible de quelque autre molécule m'' contre laquelle elle va se heurter; et que t'' soit l'intervalle de temps compris entre le même instant dont je viens de parler et le moment où se réalise le choc entre les deux molécules m et m''.

Alors, l'intégrale

$$+ \frac{1}{2}\int_{t'}^{t''} \mathrm{F}(\rho)\,\rho\,dt$$

représentera évidemment la valeur que l'expression (a_1') acquiert en vertu de l'attraction exercée entre les deux molécules pendant la période de leur rapprochement, ainsi jusqu'au moment de leur rencontre.

Désignons, pour déterminer cette valeur, par β l'angle compris entre la droite qui relie à un certain instant les centres de gravité de m' et de m'' et la droite passant par le centre de gravité de m' dans la direction du mouvement de m'' par rapport à m'. Alors l'égalité

$$v dt \cos\beta = - d\rho$$

indique la relation qui existe entre la vitesse v du mouvement relatif dont je viens de parler, l'angle β, la différentielle du temps dt et celle $d\rho$ de la distance qui sépare les deux centres de gravité à l'instant en question. On en tire pour la différentielle dt la valeur

$$dt = - \frac{d\rho}{v\cos\beta}.$$

Or, il y a entre la vitesse moyennne v' des molécules d'un gaz dans leur mouvement progressif absolu et la vitesse moyenne v'' des mêmes molécules dans leur mouvement progressif relatif, les unes par rapport aux autres, le rapport de grandeur que voici :

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

ainsi que je l'ai démontré dans ma note précitée. Si donc on veut voir, comme je me propose de le faire, dans l'intégrale $+\frac{1}{2}\int_{t'}^{t''} F(\rho)\rho\, dt$ l'expression de la *valeur moyenne* acquise par l'expression $(a^1)'$ en vertu de l'attraction exercée sur la molécule m' pendant son rapprochement d'une quelconque de toutes les molécules m'' du gaz qui la heurtent dans la susdite unité de temps, il faudra attribuer à la différentielle du temps qui entre dans cette intégrale la valeur

$$dt = -\frac{d\rho}{\frac{4}{3} v' \cos\beta}.$$

Mais, nommant u la plus petite distance entre l'endroit de la surface de m' touché dans le choc avec une de ces molécules m'', et la droite menée par le centre de gravité de m' dans la direction du mouvement de m' par rapport à cette molécule m'', on trouvera aisément l'égalité

$$\cos\beta = \frac{\sqrt{\rho^2 - 4u^2}}{\rho},$$

les molécules étant, par supposition, je le rappelle, de forme sphérique. En outre, il est facile de se convaincre que si s est le diamètre moléculaire, $\frac{1}{3} s$ indiquera la valeur moyenne de l'éloignement entre les différents points de la surface de la molécule m' lesquels sont touchés dans les susdites rencontres et le plan passant par le centre de gravité de m' dans une direction normale au mouvement que m' possède par rapport à la molécule choquée. Il s'ensuit que la valeur moyenne de u dans toutes ces rencontres de m' est:

$$\sqrt{\frac{1}{4} s^2 - \frac{1}{9} s^2},$$

c'est-à-dire

$$s\sqrt{\frac{5}{36}}.$$

Par conséquent la fraction

$$\frac{\sqrt{\rho^2 - \frac{20}{36}s^2}}{\rho}$$

représente, pour une valeur déterminée de la distance ρ, la valeur moyenne de cos β, si l'on envisage l'ensemble des trajectoires que décrit la molécule m' par rapport à toutes les molécules m''. (A peine ai-je besoin de dire que le nombre de ces dernières molécules doit, dans le présent calcul, être supposé sinon infini, au moins extrêmement grand, en vertu même de la nature spéciale de ce calcul.)

Ainsi, je pourrai substituer dans l'intégrale indiquée ci-dessus, à la différentielle dt la fraction

$$-\frac{3\rho\, d\rho}{4v'\sqrt{\rho^2 - \frac{5}{9}s^2}},$$

ensorte que j'obtiens l'expression

$$-\frac{3}{4v'}\int_{\rho'}^{s} \frac{F(\rho)\rho^2}{\sqrt{\rho^2 - \frac{5}{9}s^2}}\, d\rho$$

pour la valeur apportée, en moyenne, à l'expression (a_1') en vertu de l'attraction qu'exerce sur la molécule m' une des molécules m'' susdites pendant qu'elles s'en rapprochent, la limite inférieure ρ' de l'intégrale étant le rayon de la sphère d'attraction sensible entre les molécules. (Bien entendu, l'expression que je viens de trouver n'est rigoureusement exacte que dans le cas où ce rayon ρ' possède une même grandeur pour toutes les vitesses aussi bien absolues que relatives des deux molécules à l'attraction desquelles il se rapporte. C'est en effet ce que, pour ne pas trop allonger mon calcul, je veux supposer ici, tout en faisant observer qu'à la vérité aucune donnée d'expérience ne prouve qu'une telle supposition est conforme à la vérité; car il

est évident que l'indépendance absolue que l'on constate entre l'intensité de l'attraction gravitique que deux corps pondérables exercent l'un sur l'autre à des distances mesurables plus ou moins notables et les vitesses tant absolues que relatives de ces corps, ne saurait guère être avancée que pour prouver la vraisemblance de la dite supposition, tandis qu'elle ne démontre nullement sa vérité.)

Puisque, en s'éloignant de la molécule m', les molécules m'' qui l'ont choquée, possèdent évidemment, en moyenne, la même vitesse relative à son égard qu'elles possédaient, en moyenne, avant le choc, et que leur vitesse moyenne d'éloignement est donc également $\frac{4}{3} v'$, on n'aura qu'à doubler l'expression ci-dessus trouvée pour obtenir la valeur qu'acquiert, en moyenne, l'expression (a_1') en vertu de l'attraction exercée sur la molécule m' par une des molécules m″ pendant toute la période de temps où son attraction sur elle est sensible. Cette valeur moyenne est donc indiquée par l'expression

$$-\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{v'} \int_{\rho'}^{s} \mathrm{F}(\rho) \frac{\rho^2}{\sqrt{\rho^2 - \frac{5}{9} s^2}} d\rho .$$

Or le nombre des molécules m'' est évidemment égal à celui des centres de gravité des molécules du gaz lesquels sont, en moyenne, situés dans un espace cylindrique dont $\frac{4}{3} v'$ est la hauteur et s le rayon.

Il a donc pour expression

$$\frac{4}{3} v' \pi s^2 n,$$

n étant le nombre des molécules qui occupent, en moyenne, l'unité de volume du gaz.

Par conséquent

$$-\pi s^2 n \int_{\rho'}^{s} \mathrm{F}(\rho) \frac{\rho^2}{\sqrt{\rho^2 - \frac{5}{9} s^2}} d\rho$$

indique la valeur que l'expression (a_1') acquiert en vertu des attractions que la molécule m' éprouve de la part de toutes celles contre lesquelles elle se heurte dans le cours d'une unité de temps.

Mais la condition où j'ai ci-dessus supposé cette molécule m' en ce qui concerne les attractions dont je viens de parler, est celles où se trouvent sous ce rapport, en moyenne, l'ensemble des molécules du gaz. Partant, j'obtiendrai la valeur entière de l'expression (a_1') en multipliant l'expression précédente par le nombre des molécules que contient le gaz, c'est-à-dire donc par nV, si V est le volume du gaz, et en divisant le produit, ainsi obtenu, par 2. Cette division par 2 est nécessaire pour que de la même attraction entre deux molécules il ne soit pas tenu compte deux fois au lieu d'une seule. Le lecteur s'en convaincra sans peine en examinant la façon dont le terme $-\frac{1}{2}\Sigma\mp f\rho$ de l'équation (B) [terme dont découle l'expression (a_1')] a été déterminé dans ma note précitée.

La valeur entière de l'expression (a_1') se trouve dès lors représentée par

$$(a_1') \ldots\ldots\ldots\ldots -\frac{1}{2} n^2 \pi s^2 \mathrm{V} \int_{\rho'}^{s} \mathrm{F}(\rho) \frac{\rho^2}{\sqrt{\rho^2 - \frac{5}{9} s^2}} d\rho .$$

Evaluons à présent l'expression (a_2').

A cet effet, je cherche d'abord la valeur que cette expression acquiert en vertu de l'attraction exercée sur la molécule m' par celles des molécules du gaz qui, en moyenne, dans une unité de temps la croisent en en demeurant, au moment du plus grand rapprochement, séparées par une distance supérieure à ρ'' (distance quelconque) et inférieure à $\rho'' + d\rho''$, $d\rho''$ étant la différentielle de ρ''.

Pour trouver premièrement le nombre de ces dernières molécules, je suppose que la trajectoire du centre de gravité de la molécule est, non pas comme cela est vraiment le cas, une ligne droite brisée (abstraction faite, bien entendu, des petites déviations à l'égard d'une telle ligne que détermine l'attraction exercée sur m' par les autres molécules du gaz), mais qu'elle est une droite continue, droite que je veux désigner par AB. Dans ma recherche présente une telle supposition est per-

mise, pourvu que je rapporte toujours les positions et les mouvements des autres molécules du gaz, de l'attraction desquelles il faudra tenir compte, à la position et au mouvement que m' possède sur cette ligne AB. Je construis maintenant, dans la pensée, deux surfaces cylindriques dont les axes coïncident avec la droite AB et dont les rayons sont respectivement ρ'' et $\rho'' + d\rho''$, puis deux plans normaux à cette droite, éloignés l'un de l'autre à la distance $\frac{4}{3} v'$, c'est-à-dire à une distance égale à la vitesse moyenne de la molécule m' par rapport aux autres molécules du gaz. Il est alors aisé de voir que le nombre des molécules à connaître est celui des centres de gravité des molécules du gaz, lesquels sont situés, en moyenne, dans un espace qui a pour limites lesdites surfaces cylindriques et les deux plans que je viens d'indiquer, et qu'il est donc égal à

$$2\,\pi\rho''\,d\rho''.\,\frac{4}{3}v'\,n.$$

Mais l'expression (a_2') acquiert, grâce à l'attraction qu'exerce sur la molécule m' une seule de celles dont il s'agit pendant la double période de temps où, d'abord, elle s'en rapproche, puis, s'en éloigne, une valeur dont l'expression est évidemment

$$2\,.\,\frac{1}{2}\int_{t'''}^{t''''} \mathrm{F}(\rho)\,\rho\,dt;$$

la limite inférieure t''' de cette intégrale étant l'intervalle de temps compris entre un certain instant, arbitrairement choisi dans le cours du temps, et le moment où les deux molécules entrent dans leur sphère d'attraction sensible réciproque, et la limite supérieure t'''' étant l'intervalle de temps qui s'écoule entre ce même instant et le moment où la distance entre les deux molécules est minima.

Or, envisageant l'ensemble des trajectoires décrites par la molécule m' par rapport à toutes les susdites molécules, on trouve sans peine pour la relation qui, en moyenne, existe dans ces trajectoires entre les différentielles dt et $d\rho$

$$dt = -\frac{\rho\,d\rho}{\frac{4}{3}v'\sqrt{\rho^2 - \rho''^2}}.$$

L'intégrale indiquée ci-dessus pourra donc être remplacée par l'intégrale équivalente

$$-\frac{1}{\frac{4}{3}v'}\int_{\rho'}^{\rho''}\frac{F(\rho)\,\rho^2}{\sqrt{\rho^2-\rho''^2}}\,d\rho,$$

dans laquelle la limite inférieure ρ' est, comme précédemment, le rayon de la sphère d'attraction sensible des molécules et la limite supérieure ρ'' la plus petite distance entre m' et les molécules en question.

Par conséquent, la valeur de l'expression (a_2'), pour autant qu'elle découle de l'attraction exercée sur la molécule m' par toutes les $\frac{8}{3}\pi n v' \rho'' d\rho''$ molécules en question peut être indiquée par

$$-\frac{\frac{8}{3}\pi v' n\rho'' d\rho''}{\frac{4}{3}v'}\int_{\rho'}^{\rho''}F(\rho)\frac{\rho^2}{\sqrt{\rho^2-\rho''^2}}\,d\rho,$$

c'est-à-dire par

$$-2\pi n\rho'' d\rho''\int_{\rho'}^{\rho''}F(\rho)\frac{\rho^2}{\sqrt{\rho^2-\rho''^2}}\,d\rho.$$

Evidemment, on n'aura qu'à intégrer cette expression entre les limites extrêmes de la variable ρ'', à savoir entre s et ρ', pour obtenir la valeur que l'expression (a_2') acquiert en vertu de l'attraction exercée pendant l'unité de temps en question sur la molécule m' par toutes celles avec lesquelles elle se croise.

Mais les conditions où, dans le calcul précédent, j'ai supposé la molécule m', en ce qui concerne l'attraction qu'elle éprouve de la part des autres molécules du gaz, sont cette fois encore les conditions moyennes où se trouvent, sous ce rapport, l'ensemble des nV molécules que contient le gaz. Il suffit donc de multiplier par $\frac{1}{2}$ nV la valeur qui résulte de l'intégration dont je viens de parler pour obtenir la valeur entière de l'expression

(a_2'); le facteur $\frac{1}{2}$ étant de nouveau de rigueur afin de ne pas compter chaque attraction entre deux molécules deux fois, au lieu d'une. Cette valeur entière est par conséquent représentée par l'expression

$$(a_2') \ldots\ldots\ldots - \pi n^2 \mathrm{V} \int_s^{\rho'} \rho'' d\rho'' \int_{\rho'}^{\rho''} \mathrm{F}(\rho) \frac{\rho^2}{\sqrt{\rho^2 - \rho''^2}} d\rho .$$

Si, à présent, on ajoute à cette expression l'expression (a_1') obtenue ci-dessus, on trouvera, d'après ce qui précède, la valeur de l'expression (a') qu'il s'agit de connaître, laquelle valeur est donc

$$(a') \ldots\ldots\ldots - \pi n^2 \mathrm{V} \left[\frac{s^2}{2} \int_{\rho'}^{s} \frac{\mathrm{F}(\rho)\rho^2}{\sqrt{\rho^2 - \frac{5}{9}s^2}} d\rho + \right.$$

$$\left. + \int_s^{\rho'} \rho'' d\rho'' \int_{\rho''}^{\rho'} \frac{\mathrm{F}(\rho)\rho^2}{\sqrt{\rho^2 - \rho''^2}} d\rho \right].$$

Ainsi, lorsqu'on désire voir substitué au premier terme du second membre de l'équation (B), pour autant que ce terme se rapporte à l'attraction s'exerçant entre les molécules du gaz, une valeur équivalente, exprimée dans les différentes grandeurs qui distinguent et caractérisent le gaz, à savoir dans son volume, dans le nombre et le diamètre de ses molécules et dans la fonction $\mathrm{F}(\rho)$ qui indique l'intensité de leur attraction aux différentes distances ρ entre leurs centres de gravité, il faudra donner à cette équation l'expression suivante:

$$(\mathrm{B}') \ldots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = -\frac{1}{2}\Sigma + f\rho - \pi n^2 \mathrm{V} \left[\frac{s^2}{2} \int_{\rho'}^{s} \frac{\mathrm{F}(\rho)\rho^2 d\rho}{\sqrt{\rho^2 - \frac{5}{9}s^2}} + \right.$$

$$\left. + \int_s^{\rho'} \rho'' d\rho'' \int_{\rho'}^{\rho''} \frac{\mathrm{F}(\rho)\rho^2 d\rho}{\sqrt{\rho^2 - \rho''^2}} \right] - \frac{1}{2}\Sigma \mathrm{R}r \cos(\mathrm{R},r).$$

Le terme $-\frac{1}{2}\Sigma + f\rho$ dans cette nouvelle équation, je le rappelle afin d'éviter toute interprétation erronée, se rapporte exclusivement aux forces répulsives qu'exercent les molécules les unes sur les autres aux moments de leurs chocs. Or, pris dans ce sens-là, ce terme, je l'ai prouvé dans ma note précitée, peut être remplacé par l'expression $-4\,b_1\,\Sigma\,\frac{1}{2}\,mv^2$, où b_1 indique le rapport du volume qu'occupent ensemble les n molécules situées, en moyenne, dans l'unité de volume du gaz, au volume de cette unité.

Quant au dernier terme $-\frac{1}{2}\Sigma\,\mathrm{R}\,r\cos(\mathrm{R}, r)$, M. van der Waals a montré que sa valeur est exactement la même que celle du produit $+\frac{3}{2}\mathrm{PV}$ dans le cas spécial où le gaz ne serait soumis à aucune force extérieure autre qu'une certaine pression d'intensité P exercée sur sa surface par l'enveloppe qui le limite, ou encore dans le cas — et c'est celui qui se présente d'ordinaire dans la pratique — où les forces qui, en dehors de cette pression, sollicitent le gaz, peuvent, grâce à leur faible intensité, être négligées auprès d'elle, ainsi que cela a lieu, par exemple, avec la pesanteur.

Supposons que le gaz se trouve effectivement dans une de ces deux conditions. On pourra alors écrire l'équation (B′) également de la manière suivante:

$$\Sigma\frac{1}{2}mv^2 = -4b_1\,\Sigma\,\frac{1}{2}mv^2 - \pi n^2\,\mathrm{V}\left[\frac{s^2}{2}\int_{\rho'}^{s}\frac{\mathrm{F}(\rho)\,\rho^2\,d\rho}{\sqrt{\rho^2-\frac{5}{9}s^2}} + \right.$$

$$\left. + \int_{s}^{\rho'}\rho''\,d\rho''\int_{\rho'}^{\rho''}\frac{\mathrm{F}(\rho)\,\rho^2\,d\rho}{\sqrt{\rho^2-\rho''^2}}\right] + \frac{3}{2}\mathrm{PV},$$

ou encore, en modifiant plus ou moins la forme de cette dernière équation :

$$(\mathrm{C}^{\mathrm{IV}}) \ldots\ldots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = -\frac{\pi n^2 \mathrm{V}}{1+4b_1}\left[\frac{s^2}{2}\int_{\rho'}^{s} \frac{\mathrm{F}(\rho)\rho^2 d\rho}{\sqrt{\rho^2 - \frac{5}{9}s^2}} + \right.$$

$$\left. + \int_{s}^{\rho'} \rho'' d\rho'' \int_{\rho'}^{\rho''} \frac{\mathrm{F}(\rho)\rho^2 d\rho}{\sqrt{\rho^2 - \rho''^2}}\right] + \frac{3}{2(1+4b_1)}\mathrm{PV}.$$

Or, dans la détermination de l'équation $\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2}\mathrm{PV}$, Clausius, on le sait, a introduit, à l'égard des forces extérieures qui sollicitent le gaz auquel cette équation devra s'appliquer, la même supposition que celle que je viens de faire, et il est donc évident que l'équation C^{IV} obtenue par nous peut être considérée comme l'équation de ce savant après qu'on y a apporté les deux corrections que nécessitent 1° l'étendue des molécules, et 2° leur attraction réciproque; deux influences dont Clausius, sciemment d'ailleurs, n'avait point tenu compte dans sa détermination.

Quant à la première de ces corrections, il est bon de rappeler ce que j'ai fait observer dans ma note précitée, à savoir que, si à la lettre s qui entre dans son expression, on attribue le sens que je lui ai donné dans cette note-là, c'est-à-dire le sens de représenter la longueur du diamètre d'une sphère dont le volume serait égal à celui de la molécule ou, si celle-ci est composée de plusieurs atomes, à celui de la somme des volumes de ces atomes, il serait très risqué d'estimer la correction exacte dans tous les cas où l'on n'est pas absolument sûr que les molécules du gaz, auquel on désire appliquer l'équation de Clausius corrigée, sont vraiment assimilables à des corpuscules sphériques. Or, à cet égard une incertitude existera toujours, ou, plutôt, on ne saurait guère douter que dans tous les gaz de composition chimique plus ou moins complexe, dans tous les gaz donc où les molécules sont composées de deux ou de plusieurs atomes, leurs surfaces présentassent des dépressions et des aspérités beaucoup trop considérables pour que leur assimilation à des corpuscules sphériques fût, même d'une façon approximative, chose possible. Par conséquent, dans tous ces

gaz la correction en question ne pourra, pas même approximativement, être estimée exacte, si, je le répète, on donne à la lettre s qui entre dans son expression le sens indiqué ci-dessus. Je dois, en effet, faire observer — observation que j'ai oublié de faire dans ma note précitée — qu'il est permis de considérer cette correction, sinon certes comme étant rigoureusement juste, au moins comme s'approchant de l'exactitude, et alors même qu'on appliquât l'équation C^{IV} à un gaz de nature chimique complexe, lorsqu'on interprète la lettre s comme étant la valeur moyenne de l'éloignement qui, au moment du contact de deux molécules du gaz, sépare leurs centres de gravité. « Valeur moyenne », dis-je, car conformément à cette interprétation, s serait la grandeur moyenne de tous lesdits éloignements qui correspondent respectivement à toutes les positions possibles des deux molécules et de leurs atomes constitutifs. La lettre s étant conçue de cette façon, la correction dont il s'agit pourrait en effet être estimée exacte à ce point de vue que le nombre des chocs réalisés dans le gaz en moyenne dans une unité de temps serait alors toujours exprimé par $\frac{2}{3}\pi s^2 n^2 v' V$, comme je l'ai supposé dans ma détermination de la correction dans ma note précitée, quelle que fût du reste la forme des molécules. Par contre, elle ne pourrait être estimée que seule-approximativement exacte pour cet autre motif qu'ayant dans sa détermination assimilé les molécules du gaz à de petits corps sphériques, jai par là même supposé aux forces de pression, développées à la surface de deux molécules qui s'entrechoquent, une direction passant toujours par les centres de gravité de ces molécules. ce qui dans tous les cas où la forme moléculaire n'est pas sphérique ne serait évidemment conforme aux faits que d'une façon toute exceptionnelle. Même lorsqu'on attribuerait à la lettre s le sens que je viens d'indiquer — chose en tout cas nécessaire pour éviter des erreurs peut-être fort considérables — il ne faudrait donc pas supposer à la correction en question une exactitude plus grande qu'elle ne le mérite.

Quant à l'autre correction, celle qui se rapporte à l'attraction moléculaire et que j'ai déterminée ci-dessus, il semble au premier abord qu'on devrait se méfier également de son application à un gaz quelconque; et cela bien en raison du même fait susdit que dans les gaz dont les molécules ne sont pas assimilables à des sphères, la quantité des chocs qui en moyenne se réalisent

entre elles dans le cours d'une unité de temps pourrait différer notablement de la quantité des chocs $\frac{2}{3}\pi s^2 n^2 v' V$ qui, les conditions de pression et de température et les volumes des molécules étant les mêmes, se produiraient dans un gaz dont les molécules posséderaient la forme sphérique, tandis que cette dernière quantité de chocs, et non pas la première, a constitué la base de notre détermination de la valeur des expressions (a_1') et (a_2'), et dès lors celle de la valeur de la correction.

Mais, d'abord, la premtère des dites quantités des chocs est exactement égale à la seconde et peut, elle aussi, être indiquée gar $\frac{2}{3}\pi s^2 n^2 v' V$, lorsque dans cette expression on donne à s le sens désigné ci-dessus, à savoir celui de représenter l'éloignement moyen entre les centres de gravité de deux molécules qui se touchent, et non pas le sens qu'on lui donne d'ordinaire et que je lui ai prêté dans ma note précitée : celui du diamètre d'une sphère dont le volume égale la somme des volumes des atomes qui ensemble forment une molécule du gaz.

Puis regardons les choses de plus près.

Si, en vertu d'une évaluation, soit trop élevée, soit trop faible de la quantité moyenne des chocs qui se produisent dans une unité de temps dans le gaz, on avait estimé soit trop considérable, soit trop petite l'expression (a_1'), parce que dans sa détermination on aurait tenu compte d'un nombre respectivement trop grand ou trop petit d'attractions exercées sur les molécules du gaz dans une unité de temps par celles qui les choquent, on aura par contre, par l'effet de la même erreur, attribué à l'expression (a_2') une valeur respectivement trop petite ou trop grande, en tenant compte dans sa détermination de trop ou de trop peu d'attractions exercées dans l'unité de temps sur les molécules du gaz par celles qui les croisent. Il est donc déjà évident que l'inexactitude de l'expression (a') provenant de l'évaluation erronée en question se compose de deux parties distinctes dont le signe est contraire et qui tendent par conséquent à se neutraliser l'une l'autre. Or, on voit sans peine que, le nombre total des attractions moléculaires dont j'ai tenu compte pour déterminer les deux expressions (a_1') et (a_2'), est rigoureusement ce qu'il a dû être; que, si je l'ai supposé trop petit dans la détermination de la première de ces expres-

sions, disons d'une quantité de p attractions, je l'ai supposé, par contre, trop grand dans la détermination de la seconde, et cela de la même quantité p; et inversément. Partant, l'inexactitude de l'expression (a') peut seule provenir du fait que la valeur que l'expression (a_1') acquiert en vertu de l'attraction exercée entre deux molécules qui se choquent n'est pas rigoureusement égale à celle que l'expression (a_2') acquiert en vertu de l'attraction exercée entre deux molécules qui se croisent, sans se choquer, la distance minima entre les centres de gravité des deux premières molécules (si, par hypothèse, elles pouvaient continuer leurs chemins sans se heurter) étant supposée la même que la distance minima entre les centres de gravité des deux dernières molécules. Il est pourtant évident que la différence entre les deux valeurs dont je viens de parler ne saurait jamais atteindre une grandeur notable, si, comme l'admettent généralement les physiciens, le rayon ρ' de la sphère d'attraction sensible des molécules est très considérable par rapport à leurs dimensions. Partageant cette opinion, on pourra donc estimer aussi l'expression (a') très approximativement exacte, lorsque, bien entendu, on la considère au point de vue de la forme des molécules du gaz auquel on a affaire. Cette expression est en effet entachée encore d'une autre inexactitude, de celle qui provient de l'introduction dans sa détermination des deux suppositions désignées ci-dessus sous 1° et sous 2°.

Quant à cette seconde inexactitude, il est impossible de dire *à priori* quel sera son sens, quelle sera sa valeur.

L'éloignement moyen entre les molécules d'un gaz étant fort considérable par rapport au rayon ρ' — c'est du moins ce qu'admettent les physiciens également, si je ne me trompe, — il est peu probable que l'extrême rapidité avec laquelle se meuvent en moyenne ces molécules éprouve un accroissement notable sur les chemins relativement si courts qu'elles parcourent sous l'influence de leurs attractions réciproques sensibles. Donc les valeurs des différentielles du temps dt qui entrent dans

$$\text{les deux intégrales} + \frac{1}{2}\int_{t'}^{t''} F(\rho)\,\rho dt \text{ et } + 2.\frac{1}{2}\int_{t'''}^{t''''} F(\rho)\,\rho\,dt,$$

dont découle, on l'a vu, l'expression (a'), ces valeurs, dis-je, sont probablement peu supérieures à leurs valeurs véritables,

et par conséquent l'on peut en dire autant de la valeur de l'expression (a') -même. Mais cette expression contient une autre inexactitude parce que, en vertu de la supposition désignée sous 2°, j'ai dans sa détermination négligé de tenir compte du rapprochement qui se produit entre les molécules du gaz par l'effet de leur attraction. Seulement il est impossible de prédire, sans connaître la loi d'attraction $F(\rho)$ et sans faire un calcul rigoureux, quel sens et quelle valeur numérique aura cette autre inexactitude. Il semble assurément peu probable que sa valeur numérique soit notable, mais il serait pourtant très imprudent de se fier sur l'apparence, parfois si trompeuse, et comme pour l'autre correction, j'ose donc recommander la plus grande prudence à ceux qui aimeraient faire usage de la correction que je viens de calculer ci-dessus. En déterminant cette correction, que le lecteur le sache bien, je n'ai eu en vue que d'indiquer la voie qu'on pourrait suivre pour en trouver exactement la valeur, si l'on partait dans ses calculs d'une certaine loi d'attraction $F(\rho)$ hypothétique.

Il m'a tout de même paru intéressant de connaître pour quelques hypothèses bien simples à l'égard de cette loi, la valeur au moins approximativement juste de ladite correction, et voici ce que deviendra l'équation C^{IV}, lorsqu'on y remplace le premier terme du second nombre par cette valeur :

En supposant

$$F(\rho) = \frac{c}{\rho^2},$$

expression où c représente une constante indiquant l'intensité de l'attraction moléculaire pour un éloignement entre les centres de gravité de deux molécules égal à l'unité de longueur, j'ai trouvé pour l'équation :

$$C^{IV\,(1)} \ldots\ldots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{\pi n^2 Vc}{2(1+4b_1)} \cdot$$

$$\cdot \left[\rho' \sqrt{\rho'^2 - s^2} - s^2 \log \text{nép} \frac{5}{3} \frac{\rho' + \sqrt{\rho'^2 - s^2}}{\rho' + \sqrt{\rho'^2 - \frac{5}{9} s^2}} \right] + \frac{3}{2(1+4b_1)} PV.$$

En supposant

$$F(\rho) = \frac{c}{\rho^3},$$

fraction dans laquelle c a le même sens susdit, j'ai trouvé

$$C^{IV(2)} \ldots\ldots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{\pi n^2 Vc}{1+4b_1} \cdot$$

$$\left[\sqrt{\rho'^2 - s^2} - s \arccos \frac{s}{\rho'} - \frac{3}{2\sqrt{5}} s \arccos \sqrt{\frac{5}{9}} + \frac{3}{2\sqrt{5}} s \arccos \frac{s}{\rho'} \sqrt{\frac{5}{9}}\right] +$$

$$+ \frac{3}{2(1+4b_1)} PV.$$

Enfin, en supposant

$$F(\rho) = \frac{c}{\rho^4},$$

expression où c a toujours le même sens, j'ai obtenu l'équation

$$C^{IV(3)} \ldots\ldots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{\pi n^2 Vc}{1+4b_1}$$

$$\left[\frac{9}{10} \frac{\sqrt{\rho'^2 - \frac{5}{9} s^2}}{\rho'} - \frac{3}{5} - \frac{\sqrt{\rho'^2 - s^2}}{\rho'} - \log \text{nép} \frac{\rho' - \sqrt{\rho'^2 - s^2}}{s}\right] +$$

$$+ \frac{3}{2(1+4b_1)} PV.$$

Il importe de faire remarquer qu'en calculant la valeur du premier terme du second membre de ces équations, on se rapprochera d'autant plus de l'exactitude rigoureuse qu'on supposera au rayon ρ' de la sphère d'attraction sensible plus de grandeur, qu'on tiendra compte, en d'autres mots, d'attractions moléculaires plus faibles.

Peut-être est-il utile de faire encore, avant de terminer, l'observation suivante :

Conformément aux expériences de Joule, il faut admettre que, la température d'un gaz ne changeant pas, la valeur de l'expression $\Sigma \frac{1}{2} mv^2$ demeure constante, quel que soit le volume du gaz. Par conséquent, puisque, pour une même température du gaz, le premier membre des équations C^{IV} possède toujours la même valeur, le second membre de ces équations devra, lui aussi, pour une même température du gaz, posséder une valeur invariable, indifféremment de l'étendue du volume du gaz.

Supposons, à présent, qu'on ait mesuré avec soin les pressions P', P'', P''', etc., qui correspondent respectivement à différents volumes d'un même gaz, c'est-à-dire à différents volumes

d'un même poids de ce gaz, dont on aurait maintenu la température à une hauteur constante, et, afin de faciliter l'exposition de ma pensée, je veux admettre que ces volumes sont respectivement un certain volume V′ du gaz et des volumes double, triple, quadruple de celui-ci, etc., respectivement donc le volume 2 V′, 3 V′, 4 V′, etc.

Désignons par n' le nombre des molécules situées en moyenne dans l'unité de volume du gaz lorsque son volume entier est V′, et par b' un volume égal à n' fois celui d'une sphère dont le diamètre serait égal à la distance séparant, en moyenne, les centres de gravité de deux molécules du gaz qui se croisent et, en se croisant, se touchent; distance mesurée au moment de leur contact et sa moyenne se rapportant à l'ensemble des positions que les deux molécules et leurs atomes constitutifs peuvent occuper dans l'espace. [Dans les considérations et équations qui suivent, la lettre b' ne signifiera donc pas, comme on serait peut-être disposé à le croire, un volume égal à n' fois celui d'une molécule ou, celle-ci étant composée d'atomes, un volume égal à n' fois la somme des volumes des atomes d'une molécule, mais le sens de ladite lettre correspondra à celui que j'ai donné précédemment à la lettre s]. Cette notion de b' et de n' étant admise, il est clair que les valeurs de b_1 et de n dans les équations C^{iv} appliquées au volume 2 V′ du gaz, peuvent respectivement être estimées $\frac{1}{2} b'$ et $\frac{1}{2} n'$; car, s'il est possible que les dimensions des molécules changent avec la température du gaz, s'il est probable même qu'il en soit ainsi dans tous les gaz dont les molécules sont constituées de deux ou de plusieurs atomes, on ne saurait pourtant découvrir aucune raison plausible pour admettre que leurs dimensions changent également lorsque le gaz change seulement de volume et non pas de température. De même, on est en droit d'estimer respectivement égale à $\frac{1}{3} b'$ et à $\frac{1}{3} n'$ les valeurs de b_1 et de n dans les équations C^{iv} lorsqu'on les applique au volume 3 V′ du gaz; de les estimer respectivement $\frac{1}{4} b'$ et $\frac{1}{4} n'$ dans les équations C^{iv} appliquées au volume 4 V′ du gaz et ainsi de suite.

Comme d'après ce qui a été rappelé plus haut, les seconds membres de ces équations doivent avoir une même valeur lors-

qu'on les suppose appliquées aux différents volumes V', 2 V', 3 V', etc. du gaz, la température de ce corps restant la même, on pourra donc égaler ces seconds membres entre eux. Or, égalons l'un de ces membres, celui par exemple qui appartient au volume V' du gaz, à chacun des autres. On sera ainsi conduit à une série de nouvelles équations dont le nombre, il est facile de le voir, est un de moins que celui des mesures qu'on aurait exécutées du volume du gaz et de la pression correspondante et dont voici l'expression :

$$(\beta')\ldots\ldots \frac{\pi n'^2 V'c}{2(1+4b')}\cdot f(s,\rho')+\frac{3}{2(1+4b_1)}P'V'=$$

$$=\frac{\pi.\frac{1}{4}n'^2.2V'c}{2(1+4.\frac{b'}{2})}.f(s,\rho')+\frac{3}{2(1+4\frac{b'}{2})}P''.2V';$$

$$(\beta'')\ldots\ldots \frac{\pi n'^2 V'c}{2(1+4b')}\cdot f(s,\rho')+\frac{3}{2(1+4b_1)}P'V'=$$

$$=\frac{\pi.\frac{1}{9}n'^2.3V'c}{2(1+4.\frac{b'}{3})}.f(s,\rho')+\frac{3}{2(1+4\frac{b'}{3})}P'''.3V';$$

etc., etc.

Pour plus de brièveté j'ai dans ces équations remplacé par la fonction $f(s,\rho')$ l'expression qui se trouve écrite entre les accolades du premier terme du second membre de l'équation C^{IV}, et qui se rapporte à chaque hypothèse qu'on aurait faite sur la loi de l'attraction moléculaire. Comme on le voit, j'ai dans les équations (β) estimé constante la valeur de cette fonction $f(s,\rho')$ malgré la différence des volumes de gaz auxquels les équations ont trait. C'est qu'en effet, pour une hypothèse $F(\rho)$ donnée, cette valeur ne dépend que des valeurs s et ρ' ; or, de même qu'on peut sans crainte admettre que la valeur s ne se modifie pas lorsque le gaz, à température constante, change de volume (ainsi que je l'ai déjà fait remarquer ci-dessus), de même il n'est pas trop hardi de supposer au rayon ρ' de la sphère d'attraction sensible des molécules toujours la même grandeur, quel que soit le volume du gaz, pourvu que sa température demeure constante.

Divisons à présent par le volume V' les deux membres des

équations (β) et substituons-y à la lettre b' sa valeur équivalente $n'.\frac{1}{6}\pi s^3$. On obtiendra alors autant de nouvelles équations où dans toutes entrent les mêmes quatre inconnues

$$n', c, \rho' \text{ et } s,$$

et point d'autres; les pressions P', P'', P''', etc. et le volume V' qui y figurent ayant été, je suppose, mesurés. Si donc l'on dispose de quatre de ces équations — ce qui exige évidemment qu'on ait fait cinq mesures des valeurs correspondantes du volume du gaz et de sa pression à une même température — on sera capable de déterminer les valeurs de ces inconnues.

Or admettons qu'on ait fait cette détermination. Il est clair alors que, si l'on introduit les valeurs trouvées dans une cinquième équation (β'''') obtenue comme les quatre premières par suite d'une sixième mesure faite, toujours à la même température, du volume du gaz et de la pression correspondante, cette cinquième équation se trouvera parfaitement satisfaite dans le cas où l'hypothèse F (ρ), d'après laquelle on a calculé l'expression $f(s, \rho')$ qui entre dans les cinq équations (β), serait conforme à la vérité. Il est clair encore que dans ce cas une sixième équation (β'''''), obtenue par suite d'une septième mesure du volume du gaz et de sa pression à la susdite température, sera également satisfaite, lorsqu'on y introduit pour n', c, ρ' et s, les valeurs trouvées, et qu'il en sera ainsi de toutes les autres équations (β), si nombreuses qu'elles soient, qu'on pourrait déterminer à l'aide de mesures faites des deux grandeurs en question. Que suit-il de là ? Evidemment qu'une semblable série de mesures fournira, par l'intermédiaire de calculs tels que je viens de les exposer, le moyen pour s'assurer de la vérité de l'hypothèse qu'on eût faite sur la constitution de la fonction F (ρ), ensorte que, soumettant à l'épreuve ci-dessus désignée plusieurs de ces hypothèses, il ne serait pas impossible qu'on parvînt à découvrir la loi qui, dans le gaz auquel se rapportent les dites mesures, régit l'attraction moléculaire.

J'aurais à peine besoin d'ajouter que, si tel était le cas, on pourrait déterminer également les valeurs qu'ont dans ce gaz les grandeurs n', ρ' et s. On n'aurait qu'à faire usage des différentes équations (β) dans lesquelles on donne à la fonction $f(s, \rho')$ la valeur qui découle de la loi d'attraction moléculaire trouvée.