

Seconde note sur la exacte du chemin moléculaire moyen dans un gaz

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **35 (1899)**

Heft 134

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-265688>

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 longueur exacte du chemin moléculaire moyen dans un gaz¹.

par C.-J. KOOL.

—
Planche X.

Dans une note insérée dans ce Bulletin même (Tome XXVIII, 108), j'ai essayé de démontrer qu'en supposant aux molécules d'un gaz la forme sphérique et à leur vitesse une valeur constante, la même pour toutes les molécules, on peut estimer rigoureusement exacte l'expression $\frac{3}{4\pi ns^2}$ que Clausius a trouvée pour la longueur du chemin moléculaire moyen dans ce gaz, expression où n est le nombre des molécules situées dans l'unité de volume du gaz et s leur diamètre. En d'autres termes, j'ai essayé dans cette note de démontrer qu'il faut considérer comme erronée l'opinion émise par M. v. d. Waals dans son *Mémoire sur la continuité des états liquide et gazeux*, opinion d'après laquelle la susdite expression aurait besoin d'être corrigée en raison du fait que les molécules qui s'entrechoquent possèdent une certaine étendue, non seulement dans la direction normale à leur mouvement relatif, mais encore dans la direction même de ce mouvement. Suivant M. v. d. Waals, ce serait, en effet, de la première étendue seule que Clausius, aurait tenu compte dans la détermination de son expression.

Il serait toutefois possible qu'il fût resté dans l'esprit de ceux qui ont lu ma démonstration quelque doute sur sa rigueur, attendu qu'elle s'appuie sur le droit d'évaluer le nombre des chocs produits dans un gaz pendant un certain espace de temps entre une molécule m et les autres molécules de la façon dont Clausius a fait cette évaluation. J'y ai en effet supposé que

¹ Diverses circonstances, en particulier le désir de ne pas retarder davantage le tirage de ce fascicule et la crainte de ne pas rendre absolument la pensée de l'auteur, nous ont empêché d'apporter à cette note les modifications qui l'eussent rendue plus claire. (*Note de la Rédaction.*)

dans le cours de ce temps la molécule m éprouve de la part de celles qui se meuvent dans une direction faisant un angle déterminé avec la direction de son propre mouvement juste autant de chocs qu'elle en eût éprouvés si ces dernières molécules s'étaient trouvées seules avec elle dans le gaz. Or, si plausible que soit une telle supposition, sa justesse n'est pourtant pas évidente ; elle exigerait une démonstration en règle, et c'est cette démonstration que j'ai négligé de donner dans ma note précitée. Mais j'ose hardiment affirmer que si une fois on reconnaît ladite hypothèse comme juste, on ne saurait plus mettre en doute l'exactitude de l'expression ci-dessus, de Clausius, après les diverses réflexions que j'ai exposées dans ma note.

Je dois du reste faire remarquer que M. v. d. Waals se trouve dans le cas que je viens d'indiquer. Du moins dans le chapitre de son mémoire qu'il consacre à la correction de cette dernière expression, il ne condamne point la voie même que Clausius a suivie pour l'obtenir ; et d'ailleurs, le seul fait qu'il pense pouvoir la rendre rigoureusement exacte en lui faisant subir une légère correction, montre clairement, j'ose dire, qu'il considère cette voie comme étant exacte, au moins en ce qui concerne ses traits essentiels.

Je crois devoir faire remarquer encore que la valeur $\frac{1}{2} s$ qu'il trouve pour cette correction a été déterminée à l'aide d'un raisonnement basé sur la considération du jeu des chocs moléculaires tel qu'il se produit réellement dans un gaz ; car M. v. d. Waals y suppose qu'une molécule du gaz se heurte successivement contre des molécules qui se meuvent tantôt dans telle direction, tantôt dans telle autre, par rapport à celle de son propre mouvement, ainsi que cela a lieu évidemment en réalité. Or, cela étant, il est irrationnel d'appliquer cette correction de $\frac{1}{2} s$ à l'expression $\frac{3}{4\pi ns^2}$ que Clausius a obtenue pour la longueur du chemin moléculaire moyen en supposant dans le gaz un jeu de chocs moléculaires qui est par contre purement fictif.

En effet, afin d'évaluer, en vue de la détermination de son expression, le nombre des chocs subis pendant un certain espace de temps T par une molécule m du gaz de la part des autres, Clausius suppose que durant tout le temps T cette molécule se meut dans une même direction de l'espace, malgré les chocs éprouvés ; et il suppose en outre que tous ces chocs s'accom-

plissent avec des molécules dont le mouvement a lieu dans une même direction par rapport à la droite suivie par m . L'expression différentielle obtenue dans cette double supposition pour la quantité des chocs qui sont produits entre m et ces dernières molécules, est alors intégrée par l'auteur entre les limites extrêmes que comporte la direction relative dont je viens de parler; et il prétend trouver ainsi l'expression de la totalité des chocs que la molécule m éprouve pendant le temps T de la part de toutes les autres molécules du gaz.

Or, qu'une telle appréciation de Clausius soit juste ou non, peu importe en ce moment. Ce qui me paraît en tout cas incontestable, c'est qu'à moins d'en avoir fourni la démonstration rigoureuse, on n'a aucun droit d'appliquer à l'expression $\frac{3}{4\pi ns^2}$

du chemin moléculaire moyen, déduite de la précédente et acquise donc au moyen d'une conception du jeu des chocs moléculaires aussi peu en accord avec la réalité des faits que celle que je viens de rappeler, une correction qui a été obtenue par M. v. d. Waals, je l'ai dit ci-dessus, en partant au contraire d'une conception de ce jeu parfaitement conforme aux faits.

Il n'en est pas moins vrai qu'en présence de l'incertitude qui existe à l'égard de la rigueur de la méthode qu'a suivie Clausius pour déterminer son expression, il faut reconnaître que celle-ci pourrait fort bien ne pas être tout à fait exacte. Or le moyen le plus sûr, sinon le seul, pour se renseigner sous ce rapport me semble être celui de chercher la longueur du chemin moléculaire moyen par une méthode dans laquelle l'inconvénient inhérent à celle dudit auteur aura été supprimé, c'est-à-dire dans laquelle on aura calculé le nombre des chocs qu'une molécule de gaz éprouve pendant un certain laps de temps en envisageant le jeu de ses chocs tel qu'il se produit vraiment.

C'est cette recherche que je me propose de faire dans les lignes qui vont suivre.

A cet effet je supposerai que dans un gaz une molécule déterminée m se meut de manière que son centre C décrive une ligne droite brisée KLMNO..... (voir Pl. X.); car, pour demeurer en accord avec les suppositions que M. v. d. Waals et Clausius ont introduites dans leurs recherches relatives à la question, je ne tiendrai aucun compte des déviations qui, à l'égard d'une telle ligne, ne sauraient guère manquer de se produire, grâce aux attractions que la molécule m subit de la part

des autres molécules du gaz. D'ailleurs, d'après la plupart des physiciens, ces attractions ne possèdent une intensité notable que lorsque la molécule m se trouve très rapprochée de quelque autre molécule; et, comme une telle contingence ne se réalise qu'à des intervalles relativement éloignés, il est permis d'admettre que l'influence que ces attractions exercent sur la longueur du chemin parcouru en moyenne par m entre deux chocs successifs est absolument négligeable, toutes les fois que la détermination d'une expression rigoureusement exacte de cette longueur n'est pas nécessaire, ainsi que je le suppose dans ma note.

Je rappelle à présent que Clausius a trouvé l'expression

$$1) \quad \dots \dots \dots \frac{1}{2} n \sin \alpha d\alpha v_2 \pi s^2$$

pour le nombre des chocs qui, pendant une seconde, s'effectuent entre la molécule m et l'ensemble des molécules du gaz qui appartiennent à un même groupe moléculaire $G(\alpha, d\alpha)$, c'est-à-dire se meuvent toutes dans une direction qui fait avec celle du mouvement de m un angle plus grand que α et moins grand que $\alpha + d\alpha$. Dans cette expression v_2 est la vitesse de m par rapport aux molécules du-dit groupe, tandis que n et s ont le sens indiqué précédemment.

Or, comme l'expression du nombre des chocs produits dans une seconde entre la molécule m et celles de tous les groupes moléculaires qui existent dans le gaz découle directement de l'expression 1 (une simple intégration de celle-ci entre les limites extrêmes de l'angle α , c'est-à-dire entre 0° et 180° , la fait évidemment connaître), et comme la longueur du chemin moléculaire moyen, à son tour, découle directement de ladite expression, j'aurai démontré l'exactitude rigoureuse de la valeur trouvée pour cette longueur par Clausius, si je réussis à faire ressortir celle de l'expression 1.

C'est ce que je vais tâcher de faire.

Bien qu'à un même instant les molécules du groupe $G(\alpha, d\alpha)$ se meuvent dans une infinité de directions différentes, respectivement parallèles à chacun des plans infiniment nombreux qu'on peut mener par la ligne droite parcourue par la molécule m à ce même instant, je supposerai cependant qu'à chaque moment de la période de temps T le mouvement de toutes ces molécules a lieu parallèlement à une même direction absolue de l'espace,

ainsi que Clausius l'a supposé également dans sa détermination de l'expression différentielle 1. Sans doute, le procédé le plus méthodique pour évaluer le nombre des chocs dont il s'agit consisterait à déterminer d'abord celui des chocs qui sont produits pendant le temps T entre la molécule m et celles des molécules du groupe $G (\alpha, d\alpha)$ qui se meuvent parallèlement à l'un quelconque des susdits plans, ou, afin de parler un langage mieux en accord avec la nature analytique du présent sujet, qui se meuvent parallèlement à un des plans qui font un angle plus grand que β et moins grand que $\beta + d\beta$ avec un certain plan de repère, arbitrairement mené par la droite dont je viens de parler; puis, à intégrer l'expression différentielle, obtenue pour ce nombre partiel, entre les limites extrêmes que β comporte, 0° et 360° . Mais il est manifeste que l'expression ainsi déterminée ne saurait pas différer de celle qu'on obtiendra en partant, dans les calculs, de la supposition susmentionnée; et, comme cette supposition comporte l'avantage de raccourcir notablement ces derniers, et surtout celui de simplifier beaucoup la figure, je crois bon de la faire.

Pourvu qu'il soit possible, le choix de la direction absolue susdite, parallèlement à laquelle je vais donc supposer que se meuvent l'ensemble des molécules du groupe $G (\alpha, d\alpha)$, est évidemment arbitraire pour tout instant spécial de la période de temps T . Dans le même but de simplifier autant que possible ma figure, je veux donc admettre que cette direction absolue est parallèle à son plan même pendant le temps où la molécule m parcourt la première section KL de la ligne brisée $KLMNO\dots$ qu'elle suit dans ladite période de temps, et également pendant le temps qu'elle en parcourt le seconde section LM .

Enfin, dans le but ci-dessus indiqué, je supposerai que les deux sections KL et LM sont elles-mêmes situées dans le plan de la figure; supposition qui implique manifestement la nécessité d'admettre que les autres sections MN , NO , etc. de la ligne brisée $KLMNO\dots$ se trouvent situées en dehors de ce plan, comme aussi les sections QZ , ZS , etc. de la trajectoire que la molécule m parcourt dans le mouvement composé dont je parlerai dans un instant. Toutefois, afin de m'épargner la construction d'une seconde figure, je représenterai dans celle que je donne ces autres sections MN , NO , etc. et les sections QZ , ZS , etc. Je prie le lecteur de se rappeler l'incorrection par là commise lorsque, plus tard, il sera question de ces différentes

lignes, qui, on le conçoit, ne pourraient à la rigueur être représentées dans ma figure que par leurs projections.

Cela établi, faisons comme Clausius et imprimons à la totalité des molécules du gaz un mouvement dont la vitesse est celle des molécules du groupe $G(\alpha, d\alpha)$, c'est-à-dire la vitesse moléculaire moyenne v' qui existe dans le gaz, et dont la direction est à tout instant diamétralement opposée à celle du mouvement de ces dernières molécules. La vitesse imprimée est donc diamétralement opposée à la direction que j'ai représentée dans la figure par les flèches $A_1 B_1$, $A_2 B_2$ et $A_3 B_3$, respectivement pour les temps pendant lesquels la molécule m parcourt les trois sections KL , LM et MN de sa trajectoire.

En vertu du mouvement fictif que je leur donne, les molécules du groupe $G(\alpha, d\alpha)$, que j'appellerai brièvement les molécules $m(\alpha, d\alpha)$, seront constamment réduites au repos, tandis que la molécule m sera animée d'un mouvement composé qui, pendant le parcours de la droite KL , est indiqué par la longueur et la direction de la diagonale KR du parallélogramme $KDRV$ construit sur le côté KD , qui représente la vitesse et la direction du mouvement réel que la molécule possède pendant ce parcours, et sur le côté KV qui représente la vitesse et la direction du mouvement fictif dont je viens de parler.

Quant à la vitesse et à la direction du mouvement composé dont, seront animées les molécules appartenant à l'un quelconque des autres groupes moléculaires, en vertu de ce même mouvement fictif et de leur véritable mouvement, il serait facile de les déterminer, soit au moyen d'une construction géométrique, soit par la voie de l'analyse. Mais, comme cette détermination n'aurait aucune utilité pour le but que nous poursuivons, je ne m'y attarderai pas.

Supposons maintenant que, par sa longueur et sa direction, la droite LM' indique la vitesse et la direction du mouvement que possède la molécule m après avoir subi, au moment où son centre C occupait le point L , son premier choc dans la période de temps T , et cela en un point quelconque de sa surface et d'ailleurs de la part d'une molécule d'un groupe également quelconque, $G(\alpha, d\alpha)$ ou autre. D'après les prémisses introduites dans cette note, ladite vitesse sera ce qu'elle était avant le choc dont il vient d'être parlé, à savoir encore v' .

Puis, représentons par la longueur et la direction de la droite LX respectivement la vitesse v' des molécules $m(\alpha, d\alpha)$ et une

direction diamétralement opposée à celle de leur mouvement pendant que la molécule m parcourt la droite LM, une direction donc diamétralement opposée à celle que j'ai indiquée par la flèche $A_2 B_2$.

Enfin, menons parallèlement à la diagonale LO' du parallélogramme LM'O'X, construit sur les droites LM' et LX, une droite WQ par le point W, point qu'atteint, dans le mouvement composé décrit ci-dessus, le centre C de la molécule m , au moment où celle-ci éprouve son premier choc. Comme le but de ma recherche n'est pas de déterminer individuellement celles des molécules m ($\alpha, d\alpha$) qui se heurtent contre la molécule m pendant la période T, mais simplement de faire l'évaluation de leur nombre, ainsi que je l'ai dit précédemment, je pourrai considérer cette droite WQ, au lieu de la droite LO', comme étant le chemin que le centre C suivra dans son mouvement par rapport aux molécules m ($\alpha, d\alpha$) après le premier choc de m .

En effet, afin de faire l'évaluation dont il vient d'être parlé, je suppose qu'une surface sphérique S ayant le point C pour centre et un rayon égal au diamètre moléculaire s , participe au mouvement de ce point; puis, je suppose que la substance de toutes les molécules du gaz se trouve concentrée dans leur centres respectifs. Il est clair que toutes les fois que, dans cet état fictif des choses, la surface S rencontrera un de ces centres, il se produira dans la réalité un choc entre la molécule m et celle à laquelle appartient ce centre. Or, en raison de la nature même de ma présente recherche, on peut attribuer aux molécules de chacun des groupes moléculaires existant dans le gaz une dissémination uniforme dans l'espace, et je pourrai donc admettre qu'il se réalisera le même nombre de rencontres entre la surface S et les centres des molécules de l'un quelconque de ces groupes lorsque le centre C de cette surface, dans son mouvement composé, parcourt la droite WQ qu'en parcourant la droite LO'.

Précédemment, j'ai établi par construction que si, dans son mouvement réel, le centre C de la molécule m parcourt la droite KL, il parcourra dans son mouvement par rapport aux molécules du groupe G ($\alpha, d\alpha$) la droite KW. Par conséquent, dans l'intervalle de temps compris entre le premier instant t_0 de la période de temps T et le premier choc subi par la molécule m dans cette période la moitié antérieure TUY de la surface sphérique S, la seule partie de cette surface, qui puisse rencontrer

dans son mouvement le centre d'une des dites molécules, traversera par rapport à celles-ci un espace V_1 dont les limites sont: latéralement, la surface cylindrique ayant pour axe la droite KW et pour rayon le diamètre moléculaire s ; postérieurement, la surface hémisphérique TUY, dont le point K est le centre, et du côté frontal, la surface hémisphérique T'U'Y, dont le point W est le centre. Or, désignant par KW la longueur de la droite KW, on pourra indiquer le volume de cet espace V_1 par le produit

$$KW. \pi s^2.$$

Si ensuite nous représentons par LM la droite parcourue par le centre C de la molécule m , dans son mouvement réel, entre le premier et le second choc que m subit dans la période de temps T, la droite WQ pourra être considérée comme le chemin que suivra le centre C par rapport aux molécules $m(x, dx)$ entre ces deux chocs, ainsi que je l'ai fait observer ci-dessus. Or, indiquons par V_2 l'espace qui sera traversé dans l'intervalle de temps compris entre ces chocs, par la moitié antérieure EGF de la surface sphérique S, c'est-à-dire par la partie de cette surface qui regarde le point Q, vers lequel se meut pendant cet intervalle la molécule m par rapport aux molécules $m(x, dx)$, et qui est la seule partie, évidemment, qui puisse, dans son mouvement, rencontrer le centre d'une de ces dernières molécules. On se convaincra sans peine que cet espace V_2 a pour limite latérale la surface cylindrique dont la droite WQ est l'axe et s le rayon; pour limite postérieure, la surface hémisphérique EGF, dont le point W est le centre, et pour limite frontale, la surface hémisphérique E'G'F', ayant pour centre le point Q, c'est-à-dire le point où se trouvera le centre C de la molécule m dans son mouvement par rapport aux molécules $m(x, dx)$ au moment du second choc. Le volume de cet espace V_2 peut donc être indiqué par le produit

$$WQ. \pi s^2.$$

De la même manière on déterminera facilement les volumes des espaces V_3, V_4, V_5 , etc., qui seront traversés par la moitié antérieure de la surface sphérique S dans son mouvement par rapport aux molécules $m(x, dx)$ respectivement dans l'intervalle de temps compris entre le 2^e et le 3^e choc, dans celui compris entre le 3^e et le 4^e choc, ..., enfin dans celui qui est compris entre le dernier choc que la molécule m éprouve dans la période de

temps T et l'instant où cette période se termine. Comme pour ces volumes on obtiendra évidemment des expressions analogues à celles trouvées ci-dessus pour les volumes des espaces V_1 et V_2 , il s'en suit que le volume V_e de l'ensemble des espaces susdits a pour expression le produit

$$(KW + WQ + QZ + \dots) \cdot \pi s^2$$

où le premier facteur, écrit entre parenthèses, n'est autre que la longueur totale du chemin qui est parcouru pendant le temps T par le centre C de la molécule m dans son mouvement par rapport aux molécules $m (\alpha, dz)$.

Or, par supposition, la durée des chocs moléculaires est infiniment petite. Il est donc clair que cette dernière longueur peut être indiquée par le produit de la vitesse v_2 de la molécule m relativement aux molécules $m (\alpha, dz)$ par le nombre T des secondes que compte la période de temps T , quels que soient d'ailleurs les angles que font entre elles deux à deux les droites KW , WQ , QZ , etc. successivement parcourues par le centre C ; en sorte que nous obtenons l'expression

$$\pi s^2 v_2 T$$

pour le volume de l'espace V_e , seul espace évidemment où puissent se trouver situés les centres des molécules $m (\alpha, dz)$ qui sont heurtées par la molécule m dans le cours de la période T .

Mais, en raison de la nature même de ma présente évaluation, on est obligé d'attribuer à cette période T une très longue durée : et, cela étant, on est en droit d'admettre que, pendant son cours, la molécule m rencontrera juste autant de molécules $m (\alpha, dz)$ qu'il y a en moyenne de centres de ces molécules situés dans un volume de gaz de la grandeur V_e . Il s'ensuit que le nombre des chocs qui, pendant la période de temps T , sont réalisés entre la molécule m et les molécules $m (\alpha, dz)$ peut être estimé égal au produit

$$V_e \cdot \frac{1}{2} n \sin \alpha dz.$$

Si, dans cette expression, on remplace le volume V_e par la valeur trouvée ci-dessus et qu'on la divise ensuite par T , on obtiendra évidemment le nombre des chocs qui se produisent entre la molécule m et les molécules $m (\alpha, dz)$ pendant une seule seconde. Ce nombre est donc indiqué par

$$2) \quad \dots\dots \frac{1}{2} n \sin \alpha \, d\alpha \, v_2 \, \pi \, s^2.$$

Eh bien, en comparant cette expression avec celle désignée ci-dessus sous 1, que Clausius a trouvée pour le nombre des mêmes chocs dont je viens de parler, on voit qu'elles sont parfaitement identiques. Mais, avant de conclure de cette identité à l'exactitude rigoureuse de l'expression de Clausius, il faut encore se convaincre que la méthode d'évaluation par laquelle j'ai déterminé la mienne est rigoureusement exacte.

D'abord, ne peut-on pas faire à cette méthode, le reproche que M. v. d. Waals a fait à celle que Clausius a suivie pour atteindre son but et dont j'ai parlé précédemment, à savoir celui de ne pas tenir compte de l'étendue que possèdent la molécule m et les molécules qu'elle rencontre dans la direction de leur mouvement relatif?

A cette première question, je n'hésite pas à répondre par la négative. Car, si la méthode de Clausius semble, au premier aspect du moins¹, autoriser un tel reproche à cause du fait que la molécule sphérique m , qui, autour de son centre C s'étend évidemment dans toutes les directions de l'espace, y est remplacée par un disque circulaire sans épaisseur, dont le plan, passant par le centre de m , est perpendiculaire à la direction du mouvement relatif de m par rapport aux molécules m ($\alpha, d\alpha$), le même reproche est assurément inapplicable à la méthode d'évaluation exposée ci-dessus, où, au disque sans épaisseur de Clausius, j'ai substitué une sphère, celle dont la surface sphérique S , envisagée précédemment, constitue la terminaison superficielle.

En effet, je ferai observer d'abord que, basant mon évaluation du nombre des chocs moléculaires en question sur la considération du jeu des chocs tels qu'ils se réalisent vraiment dans le gaz entre les molécules, admettant, en d'autres termes, que la molécule m rencontre tantôt une molécule de tel groupe moléculaire, tantôt une molécule de tel autre groupe, j'ai, grâce à la substitution dont je viens de parler, tenu compte comme il convient de toutes les dimensions de m et des molécules qu'elle choque; et cela non seulement pour autant que ces dimensions pourraient modifier la longueur des différents chemins que le

¹ Dans ma note précitée j'ai fait ressortir que ce reproche était injustifié.

centre de m parcourt entre chaque couple de chocs subis par m de la part des molécules d'un même groupe, tel que $G (\alpha, d\alpha)$, mais encore pour autant que ces dimensions pourraient influencer sur la longueur de chacune des sections KL, LM, MN, etc. du chemin parcouru par ce centre pendant la période de temps T .

Pour s'assurer de la vérité de cette assertion, on n'a qu'à remarquer que la position exacte des points L, M, N, etc., — respectivement occupés par le centre C de la molécule m aux moments où celle-ci subit ses chocs successifs, — est déterminée par les instants où, dans son mouvement composé décrit ci-dessus, la surface sphérique S entre en contact avec le centre de la molécule heurtée. Or, comme la situation de l'élément où cette surface est plus immédiatement touchée à ces instants, relève évidemment de l'étendue de la molécule m et de celle qu'elle heurte dans toutes les directions autour de leurs centres respectifs, la position exacte des points L, M, N, etc. dépend donc également de cette étendue dans toutes les dites directions, dans celle du mouvement relatif des deux molécules qui s'entrechoquent, aussi bien que dans celles qui sont perpendiculaires à ce mouvement. Mais cela étant, la situation exacte des points W, Q, Z, etc. occupés par le centre C de la molécule m aux moments des chocs successifs qu'elle éprouve dans son mouvement composé, dépendra, elle aussi, de cette étendue dans toutes les directions; et par conséquent il en sera de même de la longueur exacte des droites KW, WQ, QZ, etc. que le point C parcourt, l'une après l'autre, entre deux chocs successifs de la molécule m dans son mouvement par rapport aux molécules $m (\alpha, d\alpha)$.

Or, cette dépendance étant une fois reconnue, l'exactitude de l'expression 2, au point de vue qui nous occupe à présent, ne saurait certainement plus être mise en doute, vu que la grandeur de l'espace V_c dont il a été parlé précédemment relève directement de la longueur de l'ensemble des dites droites, et que, dans ma détermination de l'expression 2, c'est-à-dire du nombre des chocs qui se trouvent produits pendant la période de temps T entre la molécule m et les molécules $m (\alpha, d\alpha)$, cette grandeur de V_c constitue la mesure de ce dernier nombre.

Mais, s'il est ainsi certain que le reproche adressé par M. v. d. Waals est aussi peu applicable à ma méthode qu'à celle de Clausius, il semble par contre qu'un autre reproche peut m'être légitimement fait.

En effet, on est disposé à penser que dans la recherche du volume de l'espace V_e j'ai négligé de tenir compte du volume des différents espaces qui, aux moments des chocs réalisés entre la molécule m et les autres molécules du gaz, sont enveloppés par la surface sphérique S ; car on croira pouvoir raisonner ainsi :

« Le nombre des chocs qui, pendant la période de temps T , se
 » produisent entre la molécule m et les molécules m ($\alpha, d\alpha$) a
 » pour mesure la grandeur de l'espace qui est commandé¹ par
 » la molécule m dans son déplacement par rapport à ces der-
 » nières molécules pendant cette période de temps; je veux
 » dire que ce nombre des chocs a pour mesure la grandeur de
 » l'espace qui comprend l'ensemble des espaces enveloppés suc-
 » cessivement, aux différents instants de la période de temps T ,
 » par la surface sphérique S dans ce mouvement relatif.

» Or, l'espace commandé par la molécule m dans son mouve-
 » ment par rapport aux molécules m ($\alpha, d\alpha$) pendant l'intervalle
 » de temps compris entre deux de ses chocs successifs, que ce
 » soient le $p^{\text{ième}}$ et $p + 1^{\text{ième}}$ chocs subis par elle dans la
 » période de temps T , est la somme de l'espace V_p , que la
 » moitié antérieure de la surface sphérique S traverse pendant

¹ Par « espace commandé par une molécule », j'entends l'espace que M. Boltzmann, dans ses écrits sur le sujet, désigne sous le nom de « Deckungsraum eines Molekels ». C'est, à un instant donné t , l'espace dans lequel le centre d'aucune autre molécule du gaz ne peut être situé au même instant, en raison de l'étendue que possèdent les molécules. Celles-ci étant supposées de forme sphérique, comme c'est le cas dans ma note, l'espace commandé par une molécule m à un instant t est donc l'espace qu'enveloppe à cet instant la surface sphérique S , dont le centre se trouve au centre de la molécule et dont le rayon est égal à son diamètre; c'est donc l'espace que Boltzmann nommerait : « die Deckungssphäre des Molekels m am Augenblicke t ».

Je dois faire observer qu'au lieu du terme « espace commandé », j'aurais pu employer celui de « espace couvert », traduction sinon littérale, du moins plus fidèle que ne l'est le premier, du mot allemand « Deckungsraum », dont Boltzmann s'est servi. Seulement le terme d'« espace couvert » évoque inévitablement l'idée d'un espace qui est occupé par de la matière, et cette idée n'est évidemment pas en accord avec le sens que nous attribuons ici à l'espace en question. Pour éviter tout malentendu, j'ai donc cru devoir lui préférer le terme d'« espace commandé » qui, étant inusité, ne se prête guère à une interprétation inexacte lorsqu'il a été une fois défini.

» cet intervalle de temps dans ledit mouvement relatif de la
 » molécule m , et de l'espace $\frac{4}{3} \pi s^3$ que la même surface S enve-
 » loppe au premier instant de cet intervalle de temps. Ainsi,
 » l'espace commandé par la molécule m entre les deux premiers
 » chocs qu'elle éprouve dans la période de temps T , est la somme
 » de l'espace désigné ci-dessus par V_2 (c'est-à-dire de l'espace
 » dont les limites sont : du côté latéral, la surface cylindrique
 » $E F E' F'$; du côté antérieur, la surface hémisphérique $E' G' F'$,
 » et du côté postérieur, la surface hémisphérique $E G F$) et de
 » l'espace $\frac{4}{3} \pi s^3$ qui, au moment du premier de ces chocs, se
 » trouve enveloppé par la surface sphérique S , c'est-à-dire par
 » la surface sphérique dont l'aire circonscrite par le cercle
 » $E T F G E$ représente la projection sur le plan de la figure.
 » Mais, cela étant, on obtiendra le nombre des chocs qui, s'ef-
 » fectuent entre la molécule m et les molécules m (x, dx) dans
 » le cours de la période de temps T , en déterminant le nombre
 » des centres de ces dernières molécules qui occupent en moyenne
 » dans le gaz un espace de la grandeur

$$\sum_{t_0}^{t_0 + T} V_p + Q \cdot \frac{4}{3} \pi s^3,$$

» ou, afin d'indiquer cet espace par une expression plus expli-
 » cite, de la grandeur

$$V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_{Q+1} + Q \cdot \frac{4}{3} \pi s^3,$$

» Q étant le nombre des chocs que la molécule m subit pendant
 » la période T de la part de l'ensemble des molécules du gaz. »

Si le raisonnement qui précède était juste, on aurait, pour trouver le nombre q des chocs que la molécule éprouve de la part des autres molécules du gaz dans le cours d'une seule seconde, l'équation

$$q = \int_{\alpha=0}^{\alpha=180^\circ} \frac{1}{2} n \sin \alpha d\alpha \left(v_2 \pi s^2 + q \cdot \frac{4}{3} \pi s^3 \right),$$

équation qui, après l'intégration du second membre, devient

$$q = \frac{4}{3} \pi s^2 n v' + \frac{4}{3} \pi s^3 n \cdot q,$$

en représentant par v' , comme précédemment, la vitesse moyenne des molécules dans le gaz.

Or de cette dernière égalité on tire

$$q = \frac{\frac{4}{3} \pi s^2 n v'}{1 - \frac{4}{3} \pi s^3 n}.$$

La longueur exacte l_3 du chemin moléculaire moyen serait dès lors

$$l_3 = \frac{v'}{q} = \frac{1 - \frac{4}{3} \pi s^3 n}{\frac{4}{3} \pi s^2 n}.$$

Mais la longueur l_1 que Clausius a trouvée pour ce chemin est

$$l_1 = \frac{3}{4\pi s^2 n},$$

et par conséquent il existerait entre les deux longueurs l_1 et l_3 la relation

$$l_3 = l_1 (1 - 8b_1),$$

b_1 étant le volume total des n molécules situées dans l'unité de volume du gaz; la même relation, soit dit par parenthèse, que celle qu'a obtenue M. v. d. Waals en supposant que les chocs produits entre les molécules du gaz sont tous centraux.

Seulement le raisonnement exposé ci-dessus entre guillemets, est-il bien juste?

J'ose hardiment affirmer le contraire.

En effet, supposons qu'au lieu de subir son premier choc dans la période de temps T au moment où son centre se trouve en L , la molécule m , continuant son chemin suivant le prolongement LL' de la droite KL , ne le subisse que lorsque son centre a atteint

le point L'' de cette droite, point éloigné de L d'une distance égale à celle qui sépare le point M de L .

Nommons cette nouvelle condition du mouvement de la molécule m le cas n° 2 et la condition de son mouvement qui a été envisagée ci-dessus le cas n° 1.

Puis déterminons le point W'' où la droite $L'' W''$, tirée par le point L'' parallèlement à la droite $L W$, coupe la droite $K W$ dont il a été parlé précédemment, c'est-à-dire coupe le chemin que suit le centre de la molécule m dans son mouvement par rapport aux molécules m ($\alpha, d\alpha$) pendant qu'il parcourt dans son mouvement réel le chemin $K L''$.

Nous pouvons alors admettre que la mesure du nombre des chances qui existent pour que dans le cas n° 2 la molécule m se heurte contre quelque molécule du groupe G ($\alpha, d\alpha$) dans l'intervalle du temps θ_2 compris entre le premier instant t_0 de la période T et l'instant t_2 où aura lieu le premier choc de la molécule dans cette période, que cette mesure, dis-je, est le volume de l'espace V_{θ_2} qui a pour limites : latéralement la surface cylindrique ayant pour axe la droite $K W''$ et pour rayon le diamètre moléculaire s ; du côté antérieur, la surface hémisphérique $T'' U'' Y''$; et du côté postérieur, la surface hémisphérique $T C Y$. Car, ainsi que je l'ai fait observer ci-dessus, c'est toujours l'espace commandé pendant un certain temps par une molécule du gaz dans son déplacement par rapport aux molécules d'un groupe moléculaire déterminé, qui constitue la mesure du nombre des chances existant pour qu'il se produise dans le cours de ce temps une rencontre entre la première molécule et l'une quelconque de ces dernières. Or, pour la molécule m , d'une part, et les molécules du groupe G ($\alpha, d\alpha$), de l'autre, cet espace commandé pendant l'intervalle du temps θ_2 est évidemment l'espace V_{θ_2} .

Il suit de là qu'afin de connaître le nombre des chocs entre m et les molécules m ($\alpha, d\alpha$) dont on doit admettre la production dans le cas n° 2 pendant l'intervalle de temps θ_2 , il suffira de déterminer le nombre des centres de ces dernières molécules qui en moyenne occupent dans le gaz un espace égal à l'espace V_{θ_2} .

Mais si l'on indique par V' , l'espace qui a pour limite latérale la surface cylindrique dont $K W$ est l'axe et s le rayon, pour limite postérieure la surface hémisphérique $T C Y$, et pour limite antérieure la surface hémisphérique $T' U' Y'$, et que l'on indique par V'_2 l'espace qui a pour limite latérale la surface cylindrique

dont $W W''$ est l'axe et s le rayon, pour limite postérieure la surface hémisphérique $T' U' Y'$, et pour limite antérieure la surface hémisphérique $T'' U'' Y''$, on aura visiblement

$$V_{\theta_2} = V'_1 + V'_2.$$

Supposons à présent que la mesure du nombre des chances de choc dans le cas n° 1 entre la molécule m et quelque molécule du groupe G ($\alpha, d\alpha$) pendant le temps θ_1 compris entre le premier instant t_0 de la période de temps T et l'instant où, dans le cas n° 1, la molécule m se heurte pour la seconde fois dans cette période contre une autre molécule, supposons, dis-je, que cette mesure ne soit pas la seule somme des volumes de l'espace V'_1 et de l'espace que j'ai précédemment désigné par V_2 , c'est-à-dire de l'espace dont les limites sont: latéralement, la surface cylindrique ayant la droite WQ pour axe et s pour rayon, postérieurement la surface hémisphérique $E G F$, et antérieurement la surface hémisphérique $E' G' F'$. Mais supposons, conformément au raisonnement exposé ci-dessus, que ladite mesure soit la somme de ces deux volumes V'_1 et V_2 , augmentée du volume $\frac{4}{3} \pi s^3$ de l'espace qui est enveloppé par la surface sphérique S au moment où, dans le cas n° 1, la molécule m éprouve son premier choc dans la période de temps T .

Alors du fait évident que le volume de l'espace V_2 est égal à celui de l'espace V'_2 on sera obligé de conclure que les chances de choc susdites sont plus nombreuses que celles dont il était question ci-dessus dans le traitement du cas n° 2, lesquelles ont pour mesure le volume $V'_1 + V'_2$.

Mais les intervalles θ_1 et θ_2 doivent être estimés de même durée. Car d'abord le chemin $KL + LM$, que la molécule m parcourt dans le cas n° 1 pendant le temps θ_1 , a, par supposition, la même longueur que le chemin $KL + LL''$ parcouru par elle dans le cas n° 2 pendant le temps θ_2 . En second lieu, la vitesse de m est la même dans les deux cas 1 et 2, puisque avec Clausius et v. d. Waals, je la suppose toujours égale à v' . Enfin, en vertu d'une troisième supposition introduite dans ma note, la durée des chocs moléculaires, en particulier celle du premier choc éprouvé par m , dans le cas n° 1, pendant la période de temps T , est infiniment courte.

Par conséquent l'unique moyen pour expliquer la supériorité

du nombre des chances qui existerait, d'après notre hypothèse, dans le cas n° 1 pour que pendant le temps θ_1 , il se produise un choc entre la molécule m et une quelconque des molécules $m(\alpha, d\alpha)$, sur le nombre des chances qui existent dans le cas n° 2 pour la production d'un choc analogue pendant le temps θ_2 , cet unique moyen, dis-je, consisterait à l'attribuer à la modification qui dans le cas n° 1 survient pendant le temps θ_1 , dans la direction du mouvement de la molécule m , modification qui n'a pas lieu dans le cas n° 2 pendant le même laps de temps θ_2 .

Or une telle explication est-elle admissible, est-elle rationnelle?

J'ose hardiment affirmer que non.

Ah, s'il était certain que le premier choc subi dans le cas n° 1 par la molécule m pendant la période de temps T s'accomplit avec une molécule du groupe $G(\alpha, d\alpha)$, soit avec une des molécules de ce groupe tel qu'il est constitué avant le dit choc, c'est-à-dire avec une des molécules du gaz qui se meuvent parallèlement à la flèche $A_1 B_1^*$, soit avec une des molécules du groupe $G(\alpha, d\alpha)$, tel qu'il est constitué après le dit choc, alors que la flèche $A_2 B_2$ indique la direction de leur mouvement. Dans ces circonstances il serait à la rigueur permis de considérer comme possible de donner l'explication désirée en s'appuyant sur le fait de la modification susdite. Je veux dire qu'à priori on ne saurait estimer absurde et irrationnel d'admettre que, dans ces circonstances, la modification survenant dans le cas n° 1, au moment du premier choc de la molécule m pendant la période de temps T , dans la direction du mouvement de cette molécule augmente vraiment le nombre des chances pour qu'il se réalise un second choc entre m et une des molécules $m(\alpha, d\alpha)$ dans les instants qui succèdent immédiatement au premier. Je dois cependant déclarer que, même en supposant l'existence des circonstances spéciales susdites, je n'ai point réussi à me convaincre d'une telle augmentation.

Mais, parmi la totalité des chocs éprouvés par la molécule m pendant un long espace de temps, ceux qu'elle subit de la part des molécules $m(\alpha, d\alpha)$ de l'une et de l'autre des catégories dé-

* Bien entendu je suppose ici, pour faciliter le raisonnement, comme je l'ai supposé dans le reste de mon écrit, qu'à un même instant les molécules du groupe $G(\alpha, d\alpha)$ se meuvent toutes dans la même direction absolue de l'espace.

signées ci-dessus, ne constituent qu'une fraction absolument négligeable, le nombre de ces dernières molécules étant infiniment petit par rapport au nombre total des molécules du gaz; et comme il est évidemment conforme à la nature de la présente recherche de supposer la réalisation dans le gaz des chocs, tels qu'ils se produisent le plus fréquemment, et par conséquent le plus probablement, nous devons nécessairement admettre que le premier choc subi dans le cas n° 1 par la molécule m dans la période de temps T s'accomplit avec une molécule qui n'appartient pas au groupe G ($\alpha, d\alpha$). Or dans ces circonstances tout motif fait défaut pour supposer l'augmentation du nombre des chances dont je parlais ci-dessus.

C'est donc bien l'espace $V_1 + V_2$, et non pas l'espace

$$V_1 + V_2 + \frac{4}{3} \pi s^3,$$

qui constitue la mesure du nombre des chances qui existent pour que dans le cas n° 1 il se produise une rencontre entre m et une des molécules m ($\alpha, d\alpha$) dans le cours du temps θ_1 , compris entre le premier instant de la période T et le second choc que m éprouve dans cette période; en sorte que s'il s'agit d'évaluer le nombre des chocs entre m et les molécules m ($\alpha, d\alpha$) dans le cas n° 1 pendant le temps θ_1 , il faudra déterminer la quantité des centres de ces dernières molécules qui sont en moyenne situés dans un espace égal à $V_1 + V_2$, et non pas dans un espace égal à

$$V_1 + V_2 + \frac{4}{3} \pi s^3.$$

Nous pouvons dès lors admettre que, si q est le nombre entier des chocs que la molécule m_1 subit pendant une seule seconde de la part des autres molécules du gaz, le nombre des chocs qui ont lieu dans le cours de cette seconde entre m et les molécules m ($\alpha, d\alpha$) s'obtiendra en déterminant le nombre des centres de ces dernières molécules qui en moyenne occupent un espace de la grandeur

$$3) \dots\dots\dots V_1 + V_2 + V_3 + \dots\dots\dots + V_{q+1},$$

et non pas un espace de la grandeur

$$V'_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_{q+1} + q \frac{4}{3} \pi s^3,$$

ni un espace de la grandeur

$$V'_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_{q+1} + \frac{1}{q} \frac{4}{3} \pi s^3,$$

ainsi que le voudrait l'opinion professée par M. v. d. Waals au sujet de l'exacte longueur du chemin moléculaire moyen.

De ce que j'ai dit précédemment (page 390) on devrait conclure, il est vrai, que l'espace en question n'a que le volume

$$3') \quad \dots V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_{q+1},$$

lequel est inférieur au susdit volume 3) de la différence des volumes V'_1 et V_1 , c'est-à-dire du volume $\frac{4}{3} \pi s^3$ de l'espace enveloppé par la surface sphérique S au premier instant de la seconde pendant lequel on envisage, le mouvement de la molécule m et les chocs qu'elle éprouve des autres molécules du gaz.

Toutefois il est évident que ce volume $\frac{4}{3} \pi s^3$ est négligeable auprès du volume indiqué sous 3'), et d'ailleurs il ne faut pas oublier que la longueur du chemin moléculaire moyen a été déterminée par Clausius en cherchant le nombre des chocs qui sont éprouvés par une molécule m du gaz pendant un très long espace de temps T . Or, en faisant usage, en vue de cette recherche, de l'expression $V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_{q+1}$, au lieu de l'expression $V'_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_{q+1}$, l'auteur ne commet l'erreur du volume $\frac{4}{3} \pi s^3$ qu'une seule fois, à savoir pour l'espace commandé par la surface sphérique S dans son mouvement relatif aux molécules $m(\alpha, d\alpha)$ pendant la première des secondes que contient le temps T . Il s'en suit qu'en se servant de la première expression, Clausius obtient pour le nombre des chocs produits entre la molécule et les molécules $m(\alpha, d\alpha)$ durant l'espace de temps T une valeur qui est de la fraction

$$\frac{\frac{4}{3} \pi s^3}{(V_1 + V_2 + \dots + V_{q+1}) T}$$

inférieure à sa valeur véritable, et il est clair que cette fraction s'annule à fort peu près si la durée de T est tant soit peu notable, ce qui est supposé dans les calculs de ce savant.

D'après ce que j'ai dit au commencement de ma note, on est donc en droit de conclure à l'exactitude rigoureuse de la longueur du chemin moléculaire moyen telle qu'elle a été calculée par Clausius, toujours bien entendu dans la double supposition que les molécules du gaz ont la forme sphérique et que leur vitesse est à tout instant égale à la vitesse que les molécules ont en moyenne dans le gaz.



