

**Zeitschrift:** Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles  
**Herausgeber:** Société Vaudoise des Sciences Naturelles  
**Band:** 28 (1892)  
**Heft:** 108

**Artikel:** Note sur la longueur exacte du chemin parcouru en moyenne par les molécules d'un gaz entra deux collisions successives  
**Autor:** Kool, C.-J.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-263258>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 29.03.2025

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

## NOTE

sur la longueur exacte du chemin parcouru en moyenne par les molécules d'un gaz entre deux collisions successives,

par C.-J. KOOL, ingénieur.

Je rappellerai d'abord en quelques mots comment Clausius a procédé pour déterminer cette longueur, en supposant aux molécules une forme sphérique et une vitesse toujours la même :  $v'$ .

Cet auteur, dans sa pensée, partage les molécules du gaz en groupes dont chacun contient l'ensemble de celles d'entre elles qui se meuvent dans une direction, laquelle fait un même angle avec la direction du mouvement d'une des molécules  $m_1$ , qu'en vue de la détermination à faire il envisage plus particulièrement. Comme l'auteur le fait voir, il est aisé de déterminer le nombre des molécules que contient, en moyenne, à un même moment, un de ces groupes. On le trouve pour un groupe  $G(\alpha, d\alpha)$  qui contient toutes les molécules du gaz pour lesquelles l'angle en question est plus grand que  $\alpha$  et moins grand que  $\alpha + d\alpha$ , égal à  $\frac{n}{2} \sin \alpha d\alpha$ , par unité de volume, si  $n$  est le nombre total des molécules situées en moyenne dans un tel espace. Clausius cherche à présent la quantité des collisions qui, dans le cours d'une unité de temps, se réalisent en moyenne entre la molécule  $m_1$  et les molécules de ce groupe. A cet effet il fait la supposition que seule la molécule  $m_1$  se trouve en mouvement, les molécules du groupe étant par contre toutes en repos; supposition qu'évidemment il est en droit de faire, pourvu qu'à la molécule  $m_1$  il attribue, outre son mouvement réel, un mouvement fictif dont la vitesse est celle des molécules du groupe  $G(\alpha, d\alpha)$  et dont la direction est diamétralement opposée à celle de leur mouvement. Puis, supposant à la molécule  $m_1$  un diamètre deux fois aussi grand qu'il est en réalité, l'auteur détermine le nombre des centres de gravité des molécules du groupe, lesquels sont situés en moyenne dans un espace que la molécule  $m_1$  parcourrait dans l'unité de temps, si elle se déplaçait avec une vitesse égale à la vitesse composée dont je viens de parler. Cette vitesse ayant pour ex-

pression  $v' \sqrt{2(1 - \cos \alpha)}$ , le dit nombre pourra donc être représenté au moyen du produit de  $\frac{n}{2} \sin \alpha d\alpha$  par  $\pi s^2 v' \sqrt{2(1 - \cos \alpha)}$ ,  $s$  étant le diamètre des molécules.

Comme le nombre des collisions qui dans le cours d'une unité de temps se réalisent en moyenne entre la molécule  $m_1$  et les molécules du groupe  $G$  ( $\alpha, d\alpha$ ) s'exprime évidemment par ce même produit

$$\frac{1}{2} n \sin \alpha d\alpha \cdot \pi s^2 v' \sqrt{2(1 - \cos \alpha)},$$

il suffira d'intégrer cette dernière expression entre les limites extrêmes de l'angle  $\alpha$ , à savoir entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$ , pour obtenir l'expression du nombre total des molécules du gaz contre lesquelles la molécule  $m_1$  se heurtera en moyenne dans le cours d'une unité de temps. Ce nombre sera donc indiqué par  $\frac{4}{3} \pi s^2 n v'$ .

Or il est clair que la longueur du chemin parcouru en moyenne par une molécule du gaz entre deux de ses collisions successives est égale à la longueur du chemin qu'elle parcourt en moyenne dans une unité de temps, divisée par cette dernière valeur. Par conséquent cette longueur peut être représentée au moyen de la fraction  $\frac{v'}{\frac{4}{3} v' \cdot n \pi s^2}$ , c'est-à-dire par la valeur  $\frac{3}{4 \cdot n \cdot \pi s^2}$ .

Il s'agit à présent de s'assurer de la justesse rigoureuse de cette valeur. Car, suivant l'avis de quelques savants \*, elle aurait besoin d'une légère correction en vertu du fait que les molécules du gaz ont une certaine étendue, non seulement dans une direction normale à leur mouvement par rapport aux molécules contre lesquelles elles se heurtent, mais encore dans la direction même de ce mouvement.

A première vue on est sans doute très disposé à partager une telle opinion, car on pensera volontiers, avec les savants en question, que dans la détermination de la longueur dont il s'agit, que j'ai rapportée plus haut, on ne s'est point occupé de l'influence qu'exerce sur elle l'étendue des molécules dans la dernière direction dont je viens de parler et qu'on y a seulement tenu compte de l'étendue désignée en premier lieu. Mais, en y

\* Voir entre autres le mémoire de M. von der Waals sur la *Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux*.

réfléchissant plus mûrement, on se convaincra cependant bientôt qu'il n'en est point ainsi et que l'une aussi bien que l'autre étendues ont dans les calculs de Clausius joué le rôle qu'elles devaient y jouer, ce savant ne l'eût-il du reste point fait remarquer d'une façon spéciale et explicite, eût-il au contraire émis plus tard une opinion toute opposée à cet égard.

En effet, il est certes incontestable qu'après avoir touché une des molécules d'un certain groupe moléculaire  $G(\alpha, d\alpha)$ , la molécule  $m_2$  par exemple, la molécule  $m_1$  envisagée plus haut en touchera une autre du même groupe, que ce soit la molécule  $m_3$ , un peu plus tôt que ne passerait, dans la pensée, par le centre de gravité de cette molécule un plan AB mené par le centre de gravité de  $m_1$  dans une direction normale au mouvement de  $m_1$  par rapport à  $m_3$ , plan qu'on suppose participer à ce mouvement et le continuer dans la même direction et avec la même vitesse après même que le contact des deux molécules a eu lieu. Or, comme c'est le nombre de pareils passages du plan AB par les différents centres de gravité des molécules d'un même groupe que la molécule  $m_1$  rencontre, qui dans les calculs de Clausius sert de base à la détermination de la longueur moyenne du chemin parcouru par une molécule du gaz entre deux collisions successives, on sera au premier aspect très disposé de penser que le dit fait, c'est-à-dire l'anticipation de l'instant où la molécule  $m_1$  se trouve vraiment en contact avec une des molécules d'un groupe  $G(\alpha, d\alpha)$  sur l'instant où, dans la pensée, se réalise le passage du plan AB par le centre de gravité de cette molécule, oblige d'évaluer le nombre des collisions qui pendant un certain espace de temps se produisent entre la molécule  $m_1$  et les molécules de ce groupe, plus considérable que n'est le nombre des passages du plan AB par les centres de gravité de ces molécules pendant le même espace de temps. Toutefois il n'en est point ainsi.

S'il est en effet incontestable que la molécule  $m_1$  touche la molécule  $m_3$  du groupe  $G(\alpha, d\alpha)$  un peu avant que ne passerait par le centre de gravité de cette molécule le plan AB, si ce plan pouvait continuer après le contact des deux molécules le mouvement qu'il avait d'abord, il n'est pas moins incontestable cependant que dans la collision entre la molécule  $m_1$  et quelque autre molécule  $m_2$  du même groupe  $G(\alpha, d\alpha)$  qui a précédé celle dont il vient d'être parlé, le contact des deux molécules a eu lieu également un peu plus tôt que ne serait passé par le

centre de gravité de la molécule  $m_2$ , le dit plan AB, si ce plan, par supposition, eût continué après le contact son mouvement dans la direction qu'il suivait auparavant. Le lecteur verra également sans peine que le fait d'une anticipation semblable doit de même être reconnu en ce qui concerne toutes les autres collisions réalisées entre la molécule  $m_1$  et les molécules du groupe en question, soit antérieurement à celle qui a eu lieu entre  $m_1$  et  $m_2$ , soit ultérieurement à celle survenue entre  $m_1$  et  $m_3$ . Sans doute, les intervalles de temps qui s'écoulent successivement entre ces différentes collisions ne sauraient être estimés respectivement de même longueur que les intervalles de temps qui dans la pensée s'écoulent entre les moments où passe successivement par les centres de gravité des molécules du groupe que la molécule  $m_1$  rencontre le plan AB, en supposant que ce plan continuât chaque fois après la collision son mouvement dans la direction qu'il avait avant elle et avec la vitesse qu'il avait alors. Car, sauf dans des cas extrêmement rares, aussi bien l'endroit de la surface de la molécule  $m_1$  que celui de la surface des molécules du groupe qui sont plus particulièrement touchés dans les collisions différeront d'une collision à l'autre. Il n'en est pas moins évident que, considérant un nombre infiniment grand de ces collisions, comme il est conforme à l'esprit des calculs qui nous occupent de le faire, on trouvera la durée moyenne des intervalles de temps dits en premier lieu très rigoureusement égale à la durée moyenne de ceux dont je viens de parler. Or cette égalité oblige, on le conçoit, de reconnaître celle du nombre des collisions qui dans le cours d'une unité de temps se réalisent vraiment en moyenne entre la molécule  $m_1$  et les molécules du groupe G ( $\alpha, d\alpha$ ) et du nombre des passages du plan AB par les centres de gravité des molécules de ce groupe, dont Clausius dans ses calculs admet en moyenne la réalisation pendant la même unité de temps. Et, comme la longueur du chemin moléculaire moyen a été déduite dans ces calculs de ce dernier nombre d'une façon toute immédiate, celle qui y a été trouvée ne saurait donc différer aussi de la longueur qu'on trouverait pour ce chemin en déterminant le nombre des collisions réalisées en moyenne pendant une unité de temps entre la molécule  $m_1$  et les molécules d'un même groupe moléculaire, de manière à tenir compte des endroits exacts de la surface de  $m_1$  et de celle de ces molécules où le contact a lieu, ou, ce qui revient évidemment au même, de manière à tenir compte des instants



précis où dans la réalité s'effectuent leurs collisions. Par conséquent il est impossible de douter de l'exactitude rigoureuse de la longueur du chemin moléculaire moyen qu'a obtenue Clausius, lorsqu'on suppose aux molécules la forme sphérique.

Cette exactitude rigoureuse deviendra encore plus évidente par la réflexion suivante : Il est clair qu'au lieu de supposer, comme dans ses calculs l'a fait Clausius, que la molécule  $m_1$  est toujours en mouvement et les molécules des différents groupes moléculaires toujours en repos, on peut supposer que  $m_1$  demeure à tout instant au même endroit de l'espace, tandis que ces dernières molécules se trouvent toujours en mouvement, puis faire la détermination de la longueur en question dans cette nouvelle supposition. Evidemment il faudra alors attribuer, non pas à la molécule  $m_1$ , comme précédemment, mais aux autres molécules du gaz, en dehors du mouvement réel qu'elles possèdent, un mouvement fictif, et cela bien un mouvement fictif de direction diamétralement opposée au mouvement de la molécule  $m_1$  et d'une vitesse égale à celle de cette molécule. Puis, imitant Clausius dans la marche des calculs qu'il a exécutés pour atteindre son but, on cherchera d'abord le nombre des collisions qui dans le cours d'une unité de temps se réalisent en moyenne entre la molécule  $m_1$  et celles d'un groupe moléculaire quelconque, tel que le groupe  $G(\alpha, d\alpha)$ , et on déterminera ensuite la somme de ces nombres pour l'ensemble des groupes moléculaires, intégrant à cet effet l'expression différentielle obtenue pour le premier nombre entre les limites extrêmes de l'angle  $\alpha$ , à savoir entre  $\alpha = 0^\circ$  et  $\alpha = 180^\circ$ . Or cette expression différentielle est évidemment la même, soit qu'on la détermine en calculant la quantité des centres de gravité des molécules du groupe  $G(\alpha, d\alpha)$  qui dans le cours d'une unité de temps atteignent en moyenne une surface sphérique ayant pour centre le centre de gravité de la molécule  $m_1$  et un rayon égal au diamètre de cette molécule, soit qu'on la détermine en calculant la quantité de ces mêmes centres de gravité qui dans l'unité de temps atteignent en moyenne la projection de cette surface sphérique sur un plan mené par le centre de gravité de la molécule  $m_1$  dans une direction normale au mouvement des molécules du dit groupe par rapport à  $m_1$ .

Eh bien, on ne saurait douter de l'exactitude rigoureuse de l'expression obtenue par le premier de ces deux calculs, lorsqu'on la considère au point de vue qui nous occupe à présent,

puisque dans ce calcul il a été tenu compte de l'étendue de la molécule  $m_1$ , et de celle des molécules qu'elle rencontre dans le sens de leur mouvement relatif d'une façon toute immédiate. On ne pourra donc pas douter, non plus, de l'exactitude rigoureuse de l'expression fournie par le second de ces calculs, en envisageant cette expression au même point de vue en question. Mais cette dernière expression est parfaitement identique avec celle qu'a trouvée Clausius, vu l'identité absolue des calculs au moyen desquels l'une et l'autre expressions ont été déterminées. L'exactitude rigoureuse de l'expression de Clausius est donc également incontestable. (Les deux calculs dont je viens de parler ne diffèrent en effet que par les suppositions qu'on y fait à l'égard de l'état où se trouve la molécule  $m_1$ , qu'on envisage plus spécialement, état qui dans le calcul de Clausius, je l'ai rappelé plus haut, est celui d'un repos continu et qui dans le calcul dont je viens d'esquisser la marche est par contre un état de mouvement continu. Or cette différence de conception ne saurait entraîner évidemment aucune différence des résultats obtenus par les deux calculs.)

Contre l'argumentation qui précède, on objectera peut-être que dans la réalité une molécule du gaz, telle que la molécule  $m_1$  ci-dessus envisagée, rencontre toujours l'une après l'autre des molécules qui appartiennent à des groupes moléculaires différents, tandis que dans mon argumentation il a été supposé que  $m_1$  rencontre successivement des molécules faisant toutes partie d'un même groupe. L'insuffisance d'une telle objection devient toutefois manifeste lorsqu'on réfléchit que, pour évaluer selon la voie de recherche qu'a imaginée Clausius, le nombre des collisions qui dans le cours d'une unité de temps se réalisent en moyenne entre une molécule  $m_1$  et les molécules d'un certain groupe moléculaire, on n'a nullement besoin de s'occuper des conditions dans lesquelles se trouve  $m_1$  pendant les intervalles de temps qui séparent ces collisions. Cette évaluation se fait en effet suivant la dite voie, au moyen de la détermination du nombre des centres de gravité des molécules du groupe, lesquels sont situés dans l'espace que commande la molécule  $m_1$  dans son mouvement par rapport à ces molécules pendant l'unité de temps, ainsi que je l'ai rappelé précédemment. Or il est clair que ce nombre ne relève en aucune façon des conditions de la molécule  $m_1$  dont il vient d'être parlé, qu'il en est absolument indépendant. Par conséquent, il suffira d'avoir acquis la certi-

tude que sa détermination a été faite avec une précision rigoureuse dans le cas où l'on suppose que le gaz, en dehors de la molécule  $m_1$ , ne renferme que des molécules d'un seul groupe moléculaire, pour qu'on soit en droit d'affirmer que la quantité des collisions réalisées en moyenne dans le cours d'une unité de temps entre la molécule  $m_1$  et celles de tous les différents groupes qui existent dans le gaz a été déterminée, elle également, avec une exactitude rigoureuse. Or je crois avoir ci-dessus clairement démontré qu'une telle certitude existe quant à la détermination de Clausius. La quantité des collisions dont il vient d'être parlé a donc été calculée aussi par ce savant avec toute rigueur. Je rappelle cependant, pour éviter tout malentendu, que cette dernière appréciation n'est juste qu'en supposant 1° que les molécules ont une forme sphérique, ce qui évidemment ne saurait être admis comme un fait certain, et 2° que la vitesse des molécules du gaz est toujours et pour toutes égale à la vitesse moléculaire moyenne, ce qui assurément n'est pas le cas dans la réalité. Dans une autre Note je déterminerai pour des molécules de forme sphérique la longueur exacte du chemin moléculaire moyen dans le cas où l'on supposerait qu'une certaine fonction  $F(v)$  exprimât l'abondance avec laquelle les différentes vitesses progressives des molécules se trouvent représentées dans le gaz.

Il n'est pas superflu de faire remarquer qu'à la suite de l'examen fait plus haut, il devient impossible d'estimer rigoureusement exactes l'équation ( $\beta$ ) du Mémoire précité de M. van der Waals et les équations qui en ont été déduites par ce savant. M. van der Waals, en effet, a pensé qu'on pouvait corriger l'équation

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

de Clausius, en tant que l'exige la circonstance que les molécules du gaz ont une certaine étendue et ne sont pas des points matériels, en réduisant tant soit peu notablement la valeur du volume  $V$ . Une telle réduction, il la juge nécessaire, parce que, selon lui, Clausius, dans sa détermination de la longueur du chemin moléculaire moyen, a négligé de tenir compte des dimensions des molécules dans la direction de leur déplacement relatif les unes par rapport aux autres, ainsi qu'il a été dit plus haut. Mais, comme d'après ce que j'ai fait observer à la même



occasion, un tel oubli ne saurait être reproché à ce savant et qu'on doit, par contre, admettre que la longueur du chemin moléculaire moyen a été déterminée par lui avec une précision parfaite, il est donc impossible aussi de considérer comme juste la correction qu'a apportée à l'équation ci-dessus désignée de Clausius M. van der Waals. Par conséquent je n'hésite pas d'affirmer que l'équation ( $\beta$ ) du Mémoire en question est plus ou moins inexacte. J'ose d'ailleurs d'autant plus faire une telle affirmation que j'ai montré dans ma « Note sur la correction qu'exige l'équation de Clausius en vertu du fait que les molécules d'un gaz ont une certaine étendue » que dans le cas où les molécules seraient sphériques de forme, cette équation devra être remplacée par l'équation

$$\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{1 + 4b_1} PV,$$

si l'on veut qu'il y soit tenu compte des dimensions des molécules d'une façon convenable. Or, en supposant aux molécules la dite forme, et en désignant avec M. van der Waals par  $b_1$  le volume de l'ensemble des molécules situées dans l'unité de volume du gaz, on pourra écrire l'équation ( $\beta$ ) en question sous cette forme-ci \* :

$$\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} PV (1 - 4b_1),$$

équation bien différente, on le voit, de l'équation indiquée plus haut, qui est l'équation approximativement exacte \*\*.

Si les molécules du gaz ont une forme autre que sphérique, la détermination exacte de la longueur du chemin parcouru en moyenne par elles entre deux collisions successives sera en général extrêmement longue, sinon absolument impossible. Dans ce cas, en effet, le moyen le plus court d'atteindre le but sera sans doute encore de suivre la voie de Clausius ci-dessus

\* Quoique M. van der Waals dise, page 51 de son Mémoire, que sa lettre  $b_1$  représente le volume de l'ensemble des molécules situées dans l'unité de volume du gaz, il est pourtant évident, ce me semble, que la lettre  $b$  dans l'équation ( $\beta$ ) exprime le volume de toutes les molécules du corps.

\*\* Elle n'est qu'approximativement exacte, et non pas rigoureusement, parce que dans les calculs qui y conduisent il a été supposé que la vitesse des molécules du gaz est toujours la même, c'est-à-dire toujours la vitesse moléculaire moyenne  $v'$ , ce qui évidemment n'est pas vrai.

indiquée, c'est-à-dire on évaluera d'abord le nombre des collisions qui dans le cours d'une unité de temps se réalisent en moyenne entre une molécule  $m_1$  du gaz et celles d'un groupe moléculaire quelconque; on fera ensuite l'addition des nombres ainsi trouvés pour tous les différents groupes moléculaires qui existent dans le gaz; enfin on déduira de la connaissance de la somme ainsi obtenue celle de la longueur recherchée en divisant par cette somme la vitesse moyenne dans le mouvement de translation des molécules du gaz. Or l'évaluation dite en premier lieu sera toujours extrêmement longue. Elle ne présentera toutefois guère des difficultés insurmontables lorsque la surface des molécules est partout convexe, la seule difficulté sérieuse étant dans ce cas la détermination de l'étendue de la projection moyenne d'une molécule du gaz sur un plan, c'est-à-dire celle de l'étendue moyenne des sections par un même plan des différentes surfaces cylindriques à génératrices normales à ce plan par lesquelles on peut envelopper la molécule en lui donnant toutes les positions possibles dans l'espace. Cette étendue moyenne une fois déterminée — et, pourvu que la forme des molécules ne soit pas par trop compliquée, cette détermination sera en général possible — on fera l'évaluation en question en calculant le nombre des centres de gravité des molécules d'un des groupes moléculaires quelconque, lesquels occupent l'espace parcouru dans une unité de temps par un disque infiniment mince et d'une étendue égale à 4 fois celle dont je viens de parler, qui se déplacerait avec une vitesse égale à la vitesse du mouvement relatif d'une molécule par rapport aux molécules du dit groupe. Comme la projection moyenne d'une molécule sur un plan peut, pour un même volume moléculaire, évidemment avoir une grandeur très différente suivant la forme spéciale des molécules, on conçoit d'après cela l'impossibilité absolue de voir dans la fraction  $\frac{3}{4 n \pi s^2}$  obtenue par Clausius, l'expression même approximative de la longueur du chemin moléculaire moyen pour toute forme donnée des molécules, ce qui au premier abord pourrait sembler permis, pourvu qu'à la lettre  $s$  qui dans cette fraction représente le diamètre des molécules supposées sphériques, on attache le sens d'être le diamètre de petites sphères ayant le même volume que les molécules dont on s'occupe.

Cette impossibilité est encore bien plus évidente lorsqu'on

considère la marche des calculs à faire pour obtenir l'expression de la dite longueur dans le cas spécial où la surface des molécules du corps, par supposition, présenterait des parties concaves ou des angles rentrants.

En effet, dans ce cas il faudra, comme précédemment, commencer par déterminer le nombre des collisions qui, pendant une unité de temps, se réalisent en moyenne entre une certaine molécule  $m_1$  et celles d'un groupe moléculaire, tel que le groupe  $G(\alpha, d\alpha)$ . Or, pour faire cette détermination, on supposera la molécule  $m_1$  seule en mouvement, les molécules du groupe toutes en repos. Celles-ci, en outre, on les supposera uniformément disséminées dans l'espace qu'occupe le gaz et toutes semblablement orientées par rapport à la direction du mouvement relatif de la molécule  $m_1$  à l'égard d'elles. Puis, attribuant, dans la pensée, à la molécule  $m_1$  une position certaine par rapport à cette même direction, on évaluera le nombre des centres de gravité des molécules du groupe, lesquels sont situés dans l'espace commandé par la molécule  $m_1$  dans son mouvement relatif, je veux dire on évaluera le nombre des centres de gravité de ces molécules qui sont situés de telle façon qu'il s'ensuivra une collision entre  $m_1$  et ces dernières. On cherchera ensuite à calculer la valeur moyenne des nombres ainsi déterminés pour toutes les orientations possibles de ces dernières molécules, par rapport à la direction en question. Enfin on déterminera la moyenne de ces valeurs moyennes qui ont trait respectivement à toutes les différentes positions que la molécule  $m_1$  peut occuper à l'égard de la dite direction.

Or ai-je besoin de dire que, pour une forme moléculaire quelconque donnée, ces différents calculs seront en général absolument impraticables? Mais, s'il est impossible de déterminer dans la très grande majorité des cas, même approximativement, le résultat de ces calculs, on peut toutefois affirmer sans hésitation que, pour certaines formes moléculaires, ce résultat pourra différer d'une manière extrêmement notable de celui qu'a obtenu Clausius pour des molécules de forme sphérique. Que suit-il de là? Évidemment ceci: qu'en regard de notre ignorance absolue à l'égard de la forme qu'en réalité les molécules d'un gaz possèdent, on devra rigoureusement éviter l'usage de l'expression  $\frac{3}{4\pi s^2 n}$  trouvée par ce savant pour la longueur du chemin moléculaire moyen, afin de ne pas s'exposer à

commettre des erreurs considérables; sauf, bien entendu dans le cas où, faisant à l'égard de la forme moléculaire l'hypothèse qu'elle s'éloigne peu ou point de celle d'une sphère, on désirerait connaître les conséquences théoriques auxquelles mène cette hypothèse.

Avant de finir ce sujet, je crois utile de faire encore la remarque suivante: On se rappelle la manière dont Clausius a obtenu son équation  $\Sigma \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}PV$ . Une des molécules du gaz, ren-

contrant avec une certaine vitesse  $v$  la paroi qui limite le gaz dans une direction qui avec la normale à la paroi fait un angle  $\alpha$ , exerce sur cette paroi une pression dont la mesure est évidemment la quantité de mouvement  $2v \cos \alpha \cdot m$ ;  $m$  étant la masse de la molécule, et celle-ci étant supposée, aussi bien que la paroi, parfaitement élastique. Or, parmi les  $n$  molécules situées en moyenne dans une unité de volume, il y a en moyenne

$\frac{n}{2} \sin \alpha d\alpha$  molécules dont le mouvement a lieu dans une direction qui avec la dite normale fait un angle plus grand que  $\alpha$  et moins grand que  $\alpha + d\alpha$ . Puis, il est clair qu'en moyenne dans

le cours d'une unité de temps  $\frac{n}{2} \sin \alpha d\alpha \cdot v \cos \alpha$  molécules attein-

dront l'unité de surface de la paroi dans cette dernière direction, tel étant le nombre des molécules du gaz qui sont situées dans un parallélopipède oblique, dont la base est l'unité de surface dont je viens de parler et la hauteur normale à cette base égale à  $v \cos \alpha$ , et qui se meuvent dans la direction en question. Si donc on désigne par  $v'$  la vitesse moyenne des molécules du gaz, on pourra représenter l'intensité de la pression qu'éprouve la paroi sous l'influence des chocs que lui donnent l'ensemble des molécules du gaz qui s'y réfléchissent, par l'intégrale

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=90^0} \frac{n}{2} \sin \alpha v' \cos \alpha 2 v' \cos \alpha m d\alpha.$$

Cette intensité a par conséquent pour expression:  $\frac{1}{3}mv'^2 \cdot n$ ;

et telle est donc aussi l'intensité de la pression  $P$  que la paroi exerce sur le gaz.



De l'égalité  $P = \frac{1}{3}mv'^2n$  Clausius déduit immédiatement son équation en multipliant les deux membres par le volume  $V$  du gaz.

Or le raisonnement et le développement qui précèdent semblent au premier abord rigoureusement exacts, et on est donc disposé d'estimer d'une exactitude également rigoureuse l'équation en question, pourvu, bien entendu, qu'on interprète la lettre  $V$  comme étant l'espace enveloppé par la paroi du gaz, diminué du volume  $S \cdot \frac{s}{2}$  d'une couche d'épaisseur  $\frac{s}{2}$  qui serait étendue sur toute la surface  $S$  de cette paroi, en dedans de celle-ci. (Les centres de gravité des molécules ne se rapprochent en effet jamais de la paroi à une distance moindre que  $\frac{s}{2}$ , les molécules étant supposées sphériques.) On admettra d'autant plus volontiers l'exactitude parfaite de l'équation de Clausius que la longueur du chemin moyen parcouru par les molécules du gaz entre deux de leurs collisions successives est, comme il a été prouvé précédemment, rigoureusement celle qu'a trouvée Clausius\*, en sorte qu'il n'y a aucune nécessité aussi d'estimer la valeur de la pression  $P$  qui découle de cette équation trop petite en regard d'une prétendue infériorité de la dite longueur par rapport à celle qu'a trouvée Clausius, ainsi qu'a cru devoir le faire M. van der Waals, qui admettait une telle infériorité.

Comment expliquera-t-on donc l'inexactitude de l'équation en question que j'ai constatée dans ma Note précitée ?

Il me semble qu'on pourra s'en rendre compte au moyen de la réflexion suivante : Si dans un gaz chacune des molécules poursuivait son mouvement progressif dans l'espace enveloppé par la paroi qui limite le gaz sans jamais se heurter contre d'autres molécules, l'équation de Clausius serait incontestablement l'expression rigoureuse de la relation qui y existe entre la pression  $P$  que le gaz éprouve de la part de la dite paroi, la valeur de la force vive que l'ensemble de ses molécules possèdent en vertu de leur mouvement progressif, et le volume  $V$  du gaz, ce volume étant bien entendu celui dont j'ai précisé ci-dessus le sens; et il en serait ainsi quelle que fût la forme et l'étendue des molécules. Mais l'état réel n'est évidemment point

\* Dans le cas, bien entendu, où les molécules sont sphériques.



conforme à la supposition que je viens de faire. Après avoir parcouru une certaine distance, dont la fraction  $\frac{3}{4\pi s^2 n}$  exprime la longueur moyenne lorsque les molécules du gaz sont sphériques, une molécule en rencontrera une autre qui en modifie le chemin. La route qu'elle suivra dans l'espace différera donc aussi toujours entièrement de celle que j'ai supposée plus haut. et par conséquent il n'est aucunement permis de conclure de l'exactitude rigoureuse que posséderait l'équation de Clausius dans la condition fictive du gaz dont il était question il y a un moment à une exactitude également rigoureuse de cette équation dans l'état véritable des choses. On ne saurait affirmer que son exactitude approximative dans cet état véritable.

Or il est en premier lieu facile de se convaincre que l'intensité  $P'$  de la pression qui dans l'état réel d'un gaz est exercée par l'enveloppe qui le limite sur l'ensemble des molécules qui s'y réfléchissent est plus forte que l'intensité

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{V} \sum \frac{1}{2} mv^2,$$

qu'on tire de l'équation de Clausius.

En effet, dans la condition fictive du gaz en question, le nombre des impulsions que reçoit en moyenne pendant une unité de temps un élément de la paroi du gaz, par suite du mouvement des molécules qui s'y réfléchissent, est exactement celui que cet élément recevrait dans le cas où les molécules du gaz n'auraient aucune étendue et seraient donc de simples points matériels, le chemin parcouru en moyenne par chacune des molécules entre deux réflexions successives contre le même élément de la paroi ayant dans la dite condition fictive du gaz la même longueur, on le conçoit, qu'il aurait dans le cas dont je viens de parler. (Bien entendu, dans cette dernière appréciation je fais abstraction de la différence de longueur entre les deux chemins provenant du fait que dans la réalité le centre de gravité des molécules reste, dans la condition fictive du gaz en question aussi bien que dans toute autre, lors des réflexions contre la paroi du gaz, à une certaine distance de cette paroi, distance qui évidemment dépend de l'étendue des molécules, tandis que dans l'état imaginaire où les molécules seraient des points matériels sans dimensions aucunes, ces points atteindraient à chaque réflexion

contre la paroi cette paroi même. Mais, comme cette différence de longueur est évidemment très petite par rapport à la longueur du chemin entier que parcourt en moyenne une molécule du gaz entre deux réflexions successives contre le même élément de la paroi toutes les fois que le gaz possède un volume sensible, ainsi que nous l'admettons ici, on peut donc, d'après ce qui a été dit plus haut, affirmer que la pression exercée sur le gaz par la paroi qui le limite possède dans la condition fictive en question la même intensité qu'elle possède dans le cas où les molécules, par supposition, seraient des points matériels.) Or la pression exercée réellement par la paroi sur le gaz est plus forte que celle qu'elle exercerait sur lui dans la dite condition fictive, car, grâce au jeu des collisions qui dans la réalité ont lieu entre les molécules, l'intervalle de temps qui en moyenne s'écoule entre deux rencontres successives de chacune d'elles avec un même élément de la paroi est évidemment plus court qu'il ne serait dans cette condition fictive où ce jeu fait défaut. Donc  $P' > P$ .

D'autre part, on se convaincra sans peine que la plus forte pression que le gaz pourrait jamais éprouver de la part de la paroi qui le limite existerait dans la condition extraordinaire où toutes les collisions entre les molécules seraient centrales. Dans cette seconde condition fictive, qui évidemment suppose que les molécules sont de forme sphérique, ce seraient, on le conçoit, exclusivement les molécules situées dans la proximité toute immédiate de la paroi du gaz qui atteignent celle-ci et, en s'y réfléchissant, lui impriment un choc, toutes les autres molécules du gaz n'auraient qu'un mouvement oscillatoire entre deux positions extrêmes, dont l'éloignement moyen est égal à la longueur du chemin moléculaire moyen et, par conséquent, a pour expression la fraction  $\frac{3}{4 \pi s^2 n}$ ; elles ne se heurteraient jamais contre la paroi. Dans ces circonstances un élément quelconque de la paroi n'éprouverait, il est vrai, dans le cours d'un certain espace de temps que le choc d'un nombre de molécules très petit par rapport au nombre des molécules qui pendant ce même espace de temps se réfléchissent contre lui dans la condition fictive du gaz dont il a été parlé plus haut. Mais par contre il subira alors, pendant le même temps, de la part de chacune des molécules dites en premier lieu une quantité de chocs beaucoup plus considérable qu'il n'en subit de la

part de chaque molécule qui l'atteint dans la première condition fictive, et l'on verra aisément que le rapport de la première quantité de chocs à la seconde est même plus grand que celui du premier nombre de molécules au dernier, et peut être représenté au moyen de la fraction

$$\frac{s + \frac{3}{4 \pi s^2 n}}{\frac{3}{4 \pi s^2 n}}$$

Or, cela étant, il est clair aussi que l'intensité P'' de la pression que dans la seconde condition imaginaire du gaz la paroi éprouve de la part des molécules qui s'y heurtent est égale à

$$\frac{s + \frac{3}{4 \pi s^2 n}}{\frac{3}{4 \pi s^2 n}}$$

fois l'intensité P. L'expression

$$\left(1 + \frac{4 \pi s^2 n}{3}\right) \cdot P$$

représente donc également l'intensité de la pression que dans cette seconde condition imaginaire le gaz éprouve de la part de la paroi. Comme la fraction  $\frac{4 \pi s^2 n}{3}$  indique un volume égal à huit fois le volume  $b_1$  de l'ensemble des molécules situées dans l'unité du volume du gaz, on aura par conséquent pour cette dernière intensité l'expression

$$P'' = (1 + 8 b_1) \cdot P.$$

D'après ce qui a été dit plus haut, l'intensité P' de la pression que, dans un gaz tel que nous le présente la réalité, la paroi qui le limite exerce dans une direction normale sur l'ensemble des molécules qui la touchent, est située entre cette valeur et la valeur P.

Dans ma « Note sur la correction qu'exige l'équation de Clausius en vertu de l'étendue des molécules », j'ai trouvé l'équation

$$\Sigma \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{1 + 4 b_1} \cdot P' V,$$

qui pour  $P'$  donne la valeur

$$P' = (1 + 4 b_1) \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{V} \Sigma \frac{1}{2} m v^2 .$$

Mais, selon l'équation de Clausius, c'est-à-dire selon l'équation

$$\Sigma \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} P V ,$$

on a

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{V} \Sigma \frac{1}{2} m v^2 = P .$$

Par conséquent l'intensité  $P'$  peut être représentée au moyen de l'expression

$$P' = (1 + 4 b_1) \cdot P .$$

Comme on le voit, cette expression est en accord avec le résultat auquel nous a mené le raisonnement exposé ci-dessus, car d'après ce résultat l'intensité  $P'$  doit être plus grande que  $P$  et moins grande que  $P(1 + b_1)$ .

Vevey, mai 1892.

C.-J. KOOL.

