

Note sur l'application des équations

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **28 (1892)**

Heft 107

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-263252>

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.

NOTE

SUR

L'APPLICATION DES ÉQUATIONS

$$\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} PV \quad \text{et} \quad \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$$

PAR

C.-J. KOOL,

ingénieur des ponts et-chaussées.

 Pl. VI.

DE L'APPLICATION DES ÉQUATIONS

$$\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} PV \quad \text{et} \quad \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$$

AUX CORPS LIQUIDES

On sait que la première de ces deux équations a été trouvée par Clausius pour l'expression approximative de la relation qui existe entre le volume V d'un gaz, l'intensité P de la pression que ce gaz éprouve de la part de l'enveloppe qui le limite et la valeur totale de la force vive que ses molécules possèdent en vertu de leur mouvement progressif, valeur que représente la somme $\Sigma \frac{1}{2} mv^2$. Je parlerai de cette équation plus tard.

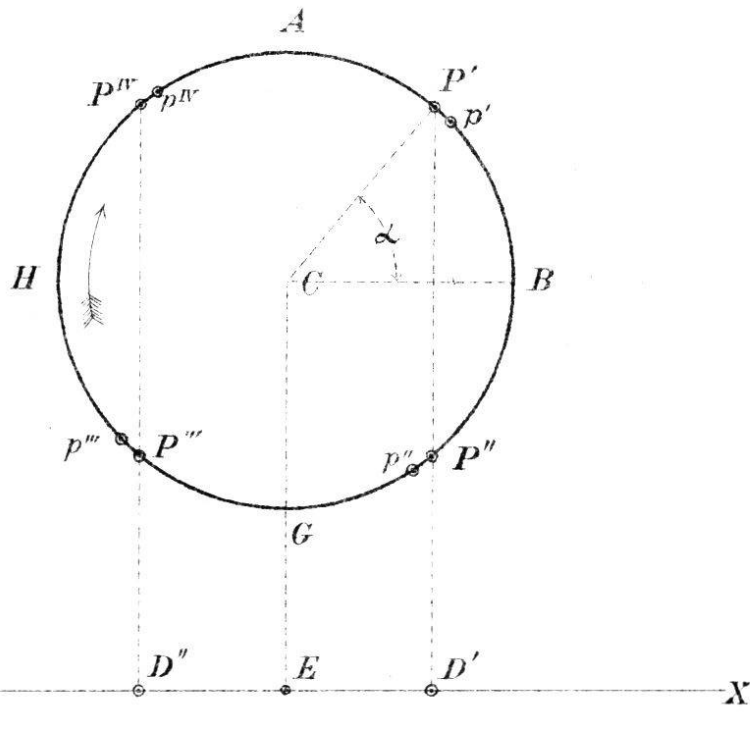
La seconde équation, communément appelée « équation viriale », suppose les molécules du corps auquel elle s'applique et qui peut être liquide, solide ou gazeux, dans cet état particulier que le même savant a désigné sous le nom d'« état de mouvement stationnaire ». J'admets ici comme connu de la part du lecteur le sens de ce dernier terme et ne m'arrêterai donc pas pour le lui expliquer. Par contre, je veux brièvement rappeler que dans l'équation viriale, la lettre m signifie la masse d'une des molécules du corps, la lettre v la vitesse que cette molécule possède en moyenne dans son mouvement de translation, considérant ce mouvement pendant un espace de temps infiniment

long ; que les expressions Xx , Yy et Zz enfin désignent les valeurs moyennes, pendant le même espace de temps infiniment long, des produits des coordonnées x , y , z du centre de gravité d'une des molécules à un certain moment, coordonnées pour un système d'axes perpendiculaires OX, OY et OZ quelconque, respectivement par les composantes X, Y, Z suivant les mêmes axes de la résultante de toutes les forces qui au même moment agissent sur la molécule et qu'on suppose transportées parallèlement à elles-mêmes de leurs différents points d'application au centre de gravité de la molécule correspondante. Quant aux sommes $\Sigma \Sigma$ qui entrent dans le premier et dans le second membres de l'équation, elles s'étendent, on le suppose, à toutes les molécules du corps et à toutes les forces qui sollicitent ces molécules, aux forces attractives et répulsives qui émanent des molécules environnantes aussi bien qu'aux forces dont l'origine se trouve en dehors du corps.

Or je vais à présent supposer qu'on ait affaire à un corps liquide et que ce liquide soit abandonné à lui-même, c'est-à-dire qu'à l'exception de la pression atmosphérique exercée sur sa surface et de la pesanteur qui sollicite ses molécules, aucune force extérieure n'agisse sur lui. Puis, dans le but de raccourcir l'examen que je me propose de faire autant que le permet l'objet que, par cet examen, j'ai en vue, je ferai, en outre, la supposition que l'intensité des forces moléculaires est très considérable par rapport à celle de la pesanteur qui agit sur les molécules, ainsi que l'admettent d'ailleurs généralement les partisans de l'hypothèse cinétique. En conséquence, je négligerai dans ce qui suit l'action de cette dernière force.

Cela dit, je m'occuperai en premier lieu de la question si, comme l'ont affirmé quelques savants, les valeurs des trois expressions Xx , Yy et Zz de l'équation viriale sont vraiment nulles pour toutes les molécules du liquide qui ne font point partie de sa couche superficielle. Ces molécules, lesquelles, pour les distinguer plus facilement de celles qui appartiennent bien à la dite couche, je veux dorénavant désigner brièvement sous le nom de « molécules intérieures », sont donc, je l'ajoute pour éviter tout malentendu, toutes les molécules du liquide pour lesquelles la grandeur moyenne de la projection sur une droite quelconque de la résultante des différentes attractions qu'exercent sur elles les molécules environnantes est, sinon rigoureusement, au moins très approximativement nulle quand l'espace de

Y



temps auquel la grandeur moyenne se rapporte est d'une durée sensible, et pour lesquelles la même grandeur se réduit absolument à zéro quand cet espace de temps est supposé d'une durée infiniment longue.

L'argument qu'ont avancé les sayants en question pour justifier leur assertion, c'est que, pour chacune des molécules intérieures, la valeur moyenne de la composante suivant l'axe OX de la résultante de toutes les forces qui sollicitent la molécule est nulle lorsque l'espace de temps pendant lequel on envisage la valeur de cette composante est infiniment long, et qu'il en est de même de la valeur moyenne de la composante suivant l'axe OY de la dite résultante et de celle de sa composante suivant l'axe OZ. Je n'aurai cependant pas beaucoup de peine à montrer que ces faits, si incontestables qu'ils soient, ne permettent nullement de conclure que les expressions Xx , Yy , Zz seraient, elles, également nulles.

Pour atteindre ce but, j'envisagerai d'abord brièvement l'exemple suivant, lequel, tout en étant absolument étranger à la question qui nous occupe, ne se trouve pas moins dans des circonstances tout à fait semblables pour ce qui concerne l'appréciation dont il s'agit, et, par sa plus grande simplicité, rendra l'examen qu'il me faut faire beaucoup plus facile et la démonstration que j'ai à fournir plus intelligible.

Je supposerai donc qu'un point matériel P (voir la figure ci-contre) subisse d'une manière continue l'action d'une force attractive qui émane d'une certaine source C, force ayant pour une même distance de la source toujours une même intensité, et j'admettrai que la vitesse et la direction du mouvement initial du point ont été choisies de façon que celui-ci parcoure continuellement le cercle A B G H dont C est le centre. Evidemment il résulte de ces suppositions que la vitesse du mobile P est constante.

Or, nommant J l'intensité de l'attraction exercée par C sur le mobile dans son mouvement circulaire et X et Y les composantes de cette attraction suivant deux axes coordonnés rectangulaires OX et OY choisis arbitrairement dans le plan du mouvement en question, on n'aura pas de peine à voir que la valeur moyenne de la composante X et celle de la composante Y peuvent toutes deux être estimées très approximativement nulles lorsque l'espace de temps auquel ces valeurs se rapportent est supposé très long relativement à la durée d'une des révolutions

de P autour de C, quelle que soit, du reste, la longueur exacte de cet espace de temps. Mais est-on en droit d'inférer de ce fait que les valeurs moyennes des produits Xx et Yy pendant le même espace de temps sont, elles, également nulles? Il est aisé de se convaincre que non.

En effet, si T est la longueur du dit espace de temps, dt un de ses éléments, X la valeur de la composante suivant l'axe OX de l'attraction exercée par C sur P pendant cet élément de temps et x l'abscisse de P en ce même moment, l'expression

$$\frac{1}{T} \int_0^T Xx dt$$

indiquera évidemment la valeur moyenne du produit Xx durant l'espace de temps T. Or le lecteur verra aisément qu'à chaque valeur spéciale de la composante X correspondent, dans l'intégrale $\int_0^T Xx dt$, quatre éléments qui appartiennent à une quelconque des révolutions du mobile. A la valeur $I \cos \alpha$, par exemple, que cette composante possède lorsque le mobile parcourt l'arc élémentaire $P'p'$, correspondra dans la dite intégrale, premièrement, l'élément $\div I \cos \alpha x'' dt_1$, qui se rapporte à ce parcours même, x'' étant l'abscisse de l'endroit P' et dt_1 le temps qu'emploie le mobile à parcourir l'arc désigné. En second lieu il lui correspondra l'élément $\div I \cos \alpha x'' dt_2$, lequel a trait au mouvement du mobile de l'endroit P'' , dont l'abscisse est la même que celle de l'endroit P' , au point infiniment rapproché p'' , dt_2 étant le temps que met le mobile à parcourir l'élément $P''p''$. Troisièmement, à la valeur $I \cos \alpha$ correspondra dans l'intégrale en question l'élément $+ I \cos \alpha x''' dt_3$ qui se rapporte au déplacement du mobile du point P''' à l'endroit p''' , lequel du premier est éloigné à une distance infiniment petite, la durée de ce déplacement étant dt_3 , et le point P''' ayant une situation telle que la distance $D''E$ soit égale à la distance $D'E$. Enfin, à la valeur $I \cos \alpha$ de la composante X correspondra dans la dite intégrale, toujours pendant le cours de la même révolution, l'élément $+ I \cos \alpha x''' dt_4$, lequel a trait au parcours de l'arc $P^{iv}p^{iv}$, dt_4 étant le temps qu'emploie à ce parcours le point matériel et l'extrémité P^{iv} de l'arc étant située de manière que son abscisse $D''O$ soit égale à celle de l'endroit P''' . Si maintenant on suppose, comme je veux le faire ici, que les quatre arcs $P'p'$,

$P'' p''$, $P''' p'''$ et $P^{IV} p^{IV}$ aient même longueur, il faudra, en raison de l'uniformité du mouvement du mobile, attribuer aux éléments de temps dt_1 , dt_2 , dt_3 et dt_4 une durée égale. Mais l'abscisse x'' , dont la valeur entre comme facteur dans les deux éléments négatifs que je viens d'indiquer, est visiblement toujours plus grande que l'abscisse x''' qui, comme tel, figure dans les deux éléments positifs. Par conséquent, la somme de ces quatre éléments, c'est-à-dire la valeur $+ 2 I \cos \alpha (x'' - x''') dt_1$, est nécessairement négative. Or la valeur de l'intégrale $\int X x dt$ pour une seule révolution du mobile peut, on le conçoit, être considérée comme la somme d'un nombre infiniment grand de valeurs telles que $+ 2 I \cos \alpha dt_1 (x'' - x''')$, que je viens de trouver.

L'expression $\frac{1}{T} \int_0^T X x dt$ ne saurait donc aussi avoir une valeur autre que négative et jamais elle ne pourra être nulle, quelque long que soit l'espace de temps T .

Au moyen d'un raisonnement semblable on peut s'assurer que la valeur moyenne du produit Yy , valeur dont l'expression exacte est $\frac{1}{T} \int_0^T Yy dt$, ne se réduira, elle non plus, jamais à zéro, mais qu'elle sera toujours négative. Cependant, il est évident que la valeur moyenne du facteur Y de l'expression $Yy dt$ se rapproche, elle encore, de très près de zéro toutes les fois que l'espace de temps T est fort long par rapport à la durée d'une des révolutions du mobile autour du centre d'attraction C et qu'elle devient rigoureusement nulle lorsque cet espace de temps est infiniment long.

Or, revenant à présent à l'application de l'équation viriale au corps liquide dont il était question plus haut, je puis donc, en regard de l'examen précédent, hardiment affirmer que, s'il est certes incontestable que les valeurs moyennes des composantes suivant les axes coordonnés de la résultante des différentes forces attractives et répulsives agissant simultanément sur une des molécules intérieures du dit liquide sont très approximativement nulles lorsque l'espace de temps auquel ces valeurs se rapportent est tant soit peu notable, on n'aura cependant aucun droit de conclure de là que la valeur des trois expressions Xx , Yy , Zz et celle de leur somme se réduiraient également à fort peu près à zéro pour cette molécule, ces valeurs se rapportassent-elles à un espace de temps infini.

Il est d'ailleurs facile de se convaincre que la somme dont je viens de parler diffère au contraire toujours notablement de zéro.

En effet, il est sans doute indiscutable que les valeurs moyennes des trois composantes suivant les axes coordonnés de la résultante des différentes actions attractives exercées sur une des molécules de la couche superficielle d'un liquide par celles qui l'entourent de près et de loin ne peuvent pas être estimées nulles, comme elles le peuvent pour une molécule intérieure de ce liquide, quelque long que soit l'espace de temps auquel ces valeurs se rapportent. Mais il n'est pourtant pas moins incontestable que les valeurs moyennes des trois composantes suivant les axes coordonnés de la résultante de ces mêmes actions *et* des forces répulsives qui, sous forme de pressions, agissent directement à la surface de la molécule aux moments de ses collisions avec les autres molécules, peuvent, par contre, fort bien être estimées égales à zéro, ou plutôt qu'elles doivent de toute nécessité être estimées de cette grandeur lorsque l'espace de temps auquel elles ont trait est infiniment long, ce qu'on est évidemment en droit de supposer dans les présentes considérations. Car, si ces valeurs différaient sensiblement de zéro, la molécule ne pourrait pas se trouver à l'état de mouvement stationnaire, que suppose, on le sait, l'équation viriale. (Sa vitesse subirait en effet, dans ce cas, soit un accroissement, soit une diminution à la fin du dit espace de temps comparativement à ce qu'elle était au commencement, modification incompatible avec l'état de mouvement stationnaire.) Or les forces qui déterminent

la valeur que possède l'expression $\div \frac{1}{2} \sum Xx + Yy + Zz$ pour une des molécules du corps sont non-seulement les actions attractives auxquelles cette molécule est soumise, mais encore les actions répulsives qui la sollicitent. Si donc on attribuait à cette expression une valeur nulle pour autant qu'elle découle des forces qui agissent sur une des molécules intérieures du liquide, en s'appuyant dans cette appréciation sur le fait que les trois composantes de la résultante de ces forces ont une valeur moyenne nulle, il faudrait, pour être conséquent à soi-même, estimer cette expression également nulle pour chacune des molécules de la couche superficielle, le même fait pouvant être avancé pour ces dernières molécules. Et on serait ainsi conduit au résultat absurde que, suivant l'équation viriale, la valeur moyenne de la force vive d'un liquide en vertu du mouvement progressif de ses molécules est nulle.

Il existe, du reste, un autre moyen encore pour se convaincre que dans l'application de l'équation viriale à un liquide, on est absolument obligé de tenir compte de la valeur de la somme $Xx + Yy + Zz$ pour l'ensemble des molécules intérieures, alors même que l'acquisition d'un résultat approximativement exact ne serait pas de rigueur.

En effet, si l'on suit avec attention le raisonnement et les différentes opérations algébriques au moyen desquels l'équation viriale a été obtenue, ceux par exemple qui ont conduit à cette équation M. van der Waals dans son Mémoire sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux, on s'aperçoit aisément qu'elle est applicable aussi bien à une seule des molécules d'un liquide qu'à la totalité de ces molécules. Eh bien ! supposons qu'on l'applique vraiment à une seule molécule. Evidemment on aura dans une telle application à tenir compte de toutes les actions attractives et répulsives qui sollicitent la molécule soit aux moments de ses collisions avec les autres molécules du liquide, soit dans les intervalles entre ces moments. Or, comme suivant

l'équation viriale, l'expression $\div \frac{1}{2} (Xx + Yy + Zz)$ est égale à $\frac{1}{2} mv^2$, il est manifeste qu'on trouvera pour cette expression

dans le cas indiqué une valeur numériquement égale à la valeur moyenne de la force vive que la dite molécule possède en vertu de son mouvement progressif dans le liquide et ayant, en outre, le même signe que cette valeur moyenne. Que suit-il de là ? Evidemment ceci, que, dans l'application de l'équation viriale à un liquide, la valeur moyenne de la force vive que possède, en vertu de son mouvement progressif, une quelconque de ses molécules, se trouvera dans le second membre de cette équation représentée d'une manière tout à fait adéquate, s'y trouvera, en d'autres mots, exprimée par une valeur rigoureusement identique. Si donc, dans une telle application, on négligeait les différentes forces qui sollicitent une des molécules dans la détermination de la valeur du second membre, c'est-à-dire de l'expression

$\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$, on obtiendrait nécessairement pour la valeur moyenne de la force vive contenue dans le liquide en vertu du mouvement progressif de ses molécules, valeur qu'exprime le premier membre de l'équation, une expression trop petite, l'erreur commise étant juste égale à la valeur moyenne de la force vive que possède la dite molécule en vertu de ce

même mouvement. Certes, en regard du nombre immense des molécules que renferment toujours les liquides auxquels on a affaire dans la pratique, on n'en pourra pas moins faire usage de l'expression obtenue. Mais il en est différemment, lorsque l'erreur en question est faite, non pas pour une seule molécule du liquide, mais pour l'ensemble de ses molécules intérieures, lorsque, en d'autres mots, dans l'application de l'équation viriale au liquide il n'est tenu aucun compte de toutes les forces qui agissent sur ces molécules intérieures. Dans ce cas-là, l'expression obtenue pourra évidemment être rejetée sans hésitation comme étant absolument inexacte et ne permettant aucun usage, pas même dans des calculs simplement approximatifs, car les molécules intérieures constituent, on le sait, presque la totalité de toutes celles qui composent le liquide, ensorte que l'erreur commise sera d'une extrême importance.

En regard du grand nombre d'écrits parus ces derniers temps, dans lesquels l'équation viriale a été appliquée aux liquides et où, dans cette application, on est partie d'une opinion contraire à celle que je viens d'indiquer, je le crois utile de faire ressortir l'exactitude de cette opinion encore par un raisonnement autre que celui exposé ci-dessus.

Lorsqu'à l'expression $\div -\frac{1}{2} \Sigma Xx + Yy + Zz$ on suppose une valeur nulle pour autant qu'elle est due à l'action des différentes forces qui sollicitent les molécules intérieures d'un liquide, on obtiendra dans une application éventuelle de l'équation viriale à ce liquide la valeur de cette expression en tenant exclusivement compte des forces qui agissent sur les molécules de la couche superficielle. Ces forces sont évidemment :

- 1° Les actions attractives et répulsives, lesquelles ont lieu au sein même de la couche entre ses molécules, et
- 2° Les actions attractives et répulsives que ses molécules éprouvent de la part des molécules intérieures du liquide ;

Car, je le répète, dans ma présente note je fais abstraction de la pesanteur et de toutes les autres forces qui éventuellement agissent sur les molécules du corps.

Or divisons par la pensée la couche superficielle en un nombre infiniment grand de cônes tronqués de section élémentaire ayant leurs axes aussi bien que les génératrices de leurs surfaces latérales dirigés normalement à la surface du liquide et

leurs faces terminales situées respectivement dans la surface extérieure et dans la surface intérieure de la couche. Pour un quelconque de ces cônes, la résultante des forces répulsives qui, sous forme de pressions, agissent à la surface de ces molécules lors des collisions de celles-ci avec les molécules que j'ai désignées ci-dessus par « molécules intérieures », cette résultante, dis-je, pourra, en regard de la nature spéciale du présent examen, être considérée comme ayant la direction de l'axe du cône même, fût-il que, par suite d'une légère déviation que présente à l'égard d'une surface parfaitement sphérique la surface du liquide, sa direction ne coïncidât avec cet axe que d'une manière approximative. Pour la même raison, il sera permis d'admettre que la résultante des différentes actions attractives que les molécules du cône liquide éprouvent de la part des molécules intérieures sera, elle également, dirigée suivant le dit axe, quoique évidemment dans un sens opposé à celui de la première résultante dont je viens de parler. Quant à la grandeur de l'une et de l'autre résultantes, elle serait, on le conçoit, rigoureusement la même si le liquide se terminait par une surface plane. Comme cette terminaison est cependant, en général, plus ou moins convexe ou concave, les deux résultantes présenteront habituellement une légère différence de grandeur. Mais je pourrai faire abstraction de cette différence dans le présent examen à cause du but spécial que, par cet examen, je désire atteindre. Or, admettant l'égalité des résultantes en question, sinon à tout instant, au moins en moyenne, en les considérant pendant un très long espace de temps, on sera évidemment en droit d'estimer très approximativement nulle la valeur qu'acquiert l'ex-

pression $\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$ en vertu de l'action des forces

attractives et répulsives désignées sous 2^o, car la très petite épaisseur de la couche superficielle permet, on le conçoit, d'attribuer aux coordonnées x , comme aux coordonnées y et aux coordonnées z des différents molécules d'un même cône, respectivement, des valeurs à fort peu près égales. S'il était donc vrai

que l'expression $\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$ se réduisît à zéro pour

l'ensemble des molécules intérieures d'un liquide, il suffirait, pour obtenir la valeur sinon rigoureuse, au moins approximative de cette expression dans l'application de l'équation viriale à ce liquide, de tenir compte des forces attractives et répulsives indi-

quées ci-dessus sous 1°, je veux dire des forces qui agissent entre les molécules de sa couche superficielle. Mais il est clair que, désirant appliquer la même équation aux seules molécules de cette couche, supposée isolée du reste du liquide et n'ayant avec ce reste aucune connexion, on ne déterminerait pas d'une autre manière la valeur de son second membre, c'est-à-dire on la déterminerait en tenant compte exactement des mêmes forces dont je viens de parler. Il en résulte évidemment que la supposition faite

plus haut: que la valeur de l'expression $\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$

est nulle pour toutes les molécules intérieures d'un liquide, conduit inévitablement à cette appréciation que la force vive dont dispose ce liquide, en vertu du mouvement de translation de ses molécules, possède très approximativement la même valeur moyenne que la force vive que possèdent en vertu de ce mouvement les seules molécules de sa couche superficielle. Une telle appréciation étant manifestement absurde, il s'ensuit une fois de plus la nécessité de conclure à l'inadmissibilité de la dite supposition.

D'ailleurs, admettant pour un instant son admissibilité, sa justesse, en résulterait-il vraiment que l'équation

$\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} PV$ obtenue par Clausius pour la relation qui

existe dans un gaz entre la valeur moyenne de la force vive totale de ses molécules, en vertu de leur mouvement progressif

($\Sigma \frac{1}{2} mv^2$), la pression P à laquelle le gaz est soumis et son

volume V, en résulterait-il, dis-je, que cette équation fût également applicable à un corps liquide, ainsi que l'ont affirmé les savants dont il a été parlé plus haut? Selon ces savants, il en

erait ainsi, pourvu qu'à la lettre P on accordât, non pas le sens que je viens d'indiquer, mais celui d'être la somme de l'intensité de la pression exercée sur la surface du liquide par l'atmosphère ou tout autre gaz qui l'entourerait et de l'intensité de la force avec laquelle la couche superficielle du liquide est tirée vers l'intérieur par l'effet des attractions exercées sur ses molécules par celles qui les entourent de près et de loin. Je n'aurai cependant pas beaucoup de peine à faire ressortir l'inadmissibilité d'une telle appréciation de leur part.

En effet, l'expression $\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$ étant, par sup-

position, nulle pour les molécules intérieures d'un liquide, sa valeur dans l'application de l'équation viriale à ce liquide, sera calculée en tenant compte uniquement des forces qui sollicitent les molécules de la couche superficielle, ainsi que je l'ai déjà fait observer précédemment. Mais j'ai, à la même occasion, montré que la valeur qu'acquiert la dite expression en vertu des actions attractives et répulsives que ces dernières molécules éprouvent de la part des molécules intérieures du liquide se réduit à fort peu près à zéro, ensorte qu'on n'aurait pour trouver sa valeur qu'à tenir compte des forces qui agissent entre les molécules de la couche superficielle même. Or comment pourrait-on jamais admettre que la valeur ainsi obtenue atteignît une valeur aussi élevée que celle du produit $+\frac{3}{2} PV$ lorsqu'on pense à la petitesse du nombre de ces dernières molécules par rapport au nombre entier de celles qui constituent le liquide!

D'ailleurs, si les savants dont j'ai parlé plus haut ont pu trouver la grande valeur $+\frac{3}{2} PV$ pour celle de l'expression

$\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$, pour autant qu'elle est due à l'action

des forces qui sollicitent les seules molécules de la couche superficielle, la raison n'en est pas difficile à découvrir. C'est que dans la détermination de cette valeur ils ont négligé de tenir compte de toutes les actions répulsives qui, sous forme de pressions, sont exercées sur ces molécules par les molécules intérieures du liquide lors des collisions qu'elles ont avec ces dernières. Or une telle omission n'est nullement permise, l'influence des dites actions répulsives sur la valeur cherchée étant, sauf le signe, approximativement la même que celle des actions attractives que les molécules de la couche superficielle éprouvent de la part des molécules intérieures. La dernière influence rend la

valeur de l'expression $\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$ à fort peu près

égale à $+\frac{3}{2} PV$, la première la rend donc approximativement

égale à $\div \frac{3}{2} PV$. Par conséquent, si dans la détermination à

faire on tient compte des actions attractives dont je viens de parler, ainsi que le font effectivement les savants ci-dessus dé-

signés, il faudra de toute nécessité tenir compte également des dites actions répulsives. Mais alors on obtiendra pour la valeur de l'expression $\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$, non pas $+\frac{3}{2} PV$, comme eux ils ont trouvé, mais approximativement la somme de $+\frac{3}{2} PV$ et de $\div -\frac{3}{2} PV$, c'est-à-dire on obtiendra une valeur à peu près nulle. Ainsi le lecteur voit que, si l'on admet que la valeur obtenue pour l'expression $\div \frac{1}{2} \Sigma Xx + Yy + Zz$ en tenant compte des forces qui sont exercées sur les molécules intérieures d'un liquide est nulle, et qu'on néglige, en outre, les forces actives entre les molécules de sa couche superficielle dans la détermination de cette expression, ainsi que l'ont fait les savants en question, on sera conduit à l'équation évidemment absurde $\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \text{zéro}$, et non pas à l'équation $\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} PV$, comme ils ont trouvé.

Mais, nous demandera-t-on peut-être, la transformation de l'équation viriale en celle de Clausius n'est-elle donc jamais possible ?

A quoi nous répondrons que si, et cela bien dans le cas où les deux circonstances suivantes se trouvent réalisées dans le corps :

- 1° Que la distance qui, en moyenne, sépare les centres de gravité des molécules est tellement grande par rapport aux dimensions de ces dernières, qu'on peut assimiler celles-ci à des points matériels sans étendue, et
- 2° Que l'attraction moléculaire agisse dans le corps suivant une loi telle que si dans chacune des positions d'une des molécules intérieures la résultante des différentes actions attractives qu'elle éprouve de la part des autres molécules n'est pas rigoureusement nulle, l'espace de temps pendant lequel cette résultante possède une valeur sensible est pourtant négligeable auprès de l'espace de temps durant lequel elle peut être estimée avoir la valeur nulle.

En effet, comme l'a fait voir M. van der Waals, l'équation viriale pourra toujours être transformée en l'équation

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

dans laquelle l'expression $Rr \cos (R, r)$ indique la valeur moyenne, pendant un très long espace de temps, du produit de l'intensité R d'une des forces de provenance intérieure ou extérieure au corps qui, à un certain instant, sollicitent une de ses molécules quelconque, par la distance r séparant au même instant le centre de gravité de cette molécule de l'origine des coordonnées choisies, et par $\cos (R, r)$, c'est-à-dire par le cosinus de l'angle que fait avec la direction de la force R la droite qui joint l'origine des coordonnées au dit centre de gravité ou plutôt que fait avec elle le prolongement de cette droite. La somme Σ s'étend à toutes les forces intérieures et extérieures qui agissent sur les molécules du corps.

Or, si f est l'intensité de l'action répulsive que, dans une collision, deux molécules exercent l'une sur l'autre, que α soit l'angle que fait en ce moment la direction de cette force répulsive avec la droite qui unit les centres de gravité de ces molécules, que ς soit la distance séparant alors ces centres de gravité, et que Δt enfin représente la durée du contact des molécules

dans la collision, le produit $+\frac{1}{2} f \cos \alpha \varsigma \Delta t$ exprimera la valeur qu'acquiert le second membre de l'équation (B) en vertu de la dite force. Le lecteur s'en convaincra aisément. Assimile t-on maintenant, conformément à la condition désignée ci-dessus sous 1°, les molécules du corps à des points matériels, alors la distance ς se réduira à zéro, ensorte que la valeur de l'expression $+\frac{1}{2} f \cos \alpha \varsigma \Delta t$ s'annulera. Comme il en sera de même de toutes les expressions analogues qui se rapportent au jeu des forces répulsives déterminées chez les molécules du corps lors de leurs collisions, il s'ensuit que, dans la réalisation de la condition dont je viens de parler, la valeur du second membre de l'équation (B), pour autant qu'elle relève de ce jeu des forces répulsives, se réduira simplement à zéro. Or il est évidemment permis de scinder le second membre de l'équation viriale en deux termes, dont le premier a pour expression $\div \frac{1}{2} \Sigma R r \cos (R, r)$, expression dans laquelle les forces R représentent les forces répulsives désignées il y a un instant, et dont le second terme conserve la forme $\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$ que le membre avait d'abord, les forces X, Y, Z n'ayant à présent, cela se conçoit,

plus trait aux dites forces répulsives. L'équation B revêtira alors la forme

$$(B') \dots \dots \dots \Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \div \frac{1}{2} \Sigma Rr \cos (R, r) \div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz).$$

Comme, d'après ce qui vient d'être dit, le premier terme du second membre de cette nouvelle équation, dans la supposition indiquée sous 1°, a une valeur nulle, on n'aura pour déterminer la valeur de ce membre qu'à calculer celle du second terme. Mais les valeurs moyennes des produits Xx , Yy et Zz , pour autant qu'elles sont dues à l'action des forces attractives entre les molécules, sont dans la supposition désignée sous 2° nulles pour chacune des molécules intérieures du corps, les valeurs des composantes de ces forces suivant les axes coordonnés se réduisant, en vertu de cette supposition, à chaque instant à zéro. Par conséquent, la valeur du second membre de l'équation (B') pourra, dans la double supposition sous 1° et sous 2°, être déterminée en tenant compte exclusivement des différentes forces attractives qui sollicitent les molécules de la couche superficielle, forces qui émanent soit des molécules intérieures, soit des autres molécules de cette couche. Or, au moyen d'une proposition bien connue de Green, M. van der Waals a trouvé pour la valeur qu'acquiert l'expression $\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$ par l'action de ces forces attractives approximativement celle du produit $+\frac{3}{2} P_1 V$, si V est le volume du corps et P_1 l'intensité de la force avec laquelle sa couche superficielle, sous l'influence de ces forces, est tirée vers l'intérieur. Puis, l'application de la même proposition donne la valeur $-\frac{3}{2} PV$ pour celle que la dite expression obtient en vertu des forces de pression exercées sur la surface du corps par l'atmosphère ou toute autre enveloppe solide, liquide ou gazeux qui éventuellement l'entoure, lorsque par P on représente l'intensité des résultantes de ces forces normales à la surface du corps. Dans le cas spécial où seraient réalisées les deux suppositions sous 1° et sous 2°, l'équation viriale pourra donc être remplacée par l'équation

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

Eh bien ! les partisans de l'hypothèse cinétique admettent, le lecteur le sait, que chez les gaz une telle réalisation a vraiment lieu. Ces savants sont par conséquent en droit aussi d'appliquer aux dits corps l'équation (C) que je viens d'obtenir, ne fût-ce, du reste, que dans les calculs où une grande précision n'est pas de rigueur. Dans les gaz, en outre, l'intensité P_1 possède, à cause de l'éloignement moyen considérable entre les molécules, une valeur généralement très faible comparée à celle de l'intensité P . Les mêmes savants pourront donc aux gaz appliquer également

l'équation $\Sigma \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} PV$, c'est-à-dire l'équation que Clausius a jadis obtenue pour ces corps en suivant une voie tout à fait différente, on le sait, de celle qui nous l'a fournie ci-dessus.

Par contre, dans un corps liquide, les partisans de l'hypothèse cinétique n'admettent ni la réalisation de la supposition indiquée sous 1°, ni celle de la supposition indiquée sous 2°, pas même d'une manière approximative. Or, d'après ce qui a été dit plus haut, dans ces circonstances tout motif fait défaut pour juger nulle ou même à peu près nulle la valeur du second membre de l'équation (B), pour autant qu'elle est due à l'action des forces de répulsion et d'attraction qui sollicitent les molécules intérieures. Par conséquent, les dits savants n'ont aucun droit d'appliquer aux liquides l'équation (C), ni de leur appliquer l'équation de Clausius dont il vient d'être parlé, lors même que, par une telle application, ils n'auraient nullement en vue l'acquisition de résultats précis.

Qu'on me permette, avant de finir, de faire encore la remarque suivante au sujet de cette application.

J'ai rappelé précédemment que la valeur obtenue par le second membre de l'équation viriale, dans l'application de cette équation à un corps liquide, en vertu de l'action des forces qui sollicitent une des molécules est égale à la valeur moyenne de la force vive que possède cette molécule dans son mouvement progressif, n'importe d'ailleurs en quel endroit spécial du liquide celle-ci se trouve située. Or il est clair que si l'on fait abstraction, comme je le fais dans cette note, de l'influence qu'exerce sur le mouvement des molécules la pesanteur et toute autre force d'origine extérieure éventuellement active, cette dernière valeur moyenne est la même pour toutes les molécules intérieures du liquide. Il s'ensuit que dans la dite supposition il

faudra obtenir aussi pour l'expression $\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$ une même grandeur pour chacune de ces molécules. Par conséquent, si $\frac{3}{2} p$ représente cette valeur et qu'on désigne par n le nombre des molécules situés en moyenne dans l'unité de volume du liquide, $\frac{1}{2} p n V$ indiquera la valeur qu'on trouvera pour l'expression $\div \frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz)$, telle qu'elle découle du jeu des forces attractives et répulsives auxquelles sont soumises les molécules intérieures du liquide de la part de celles qui les entourent de près et de loin, y compris les molécules de la couche superficielle. Il en résulte que, lorsqu'on néglige la valeur qu'acquiert la même expression en vertu de l'action des forces qui sollicitent ces dernières molécules — et en regard du très petit nombre de ces molécules par rapport aux autres, une telle omission ne nous semble guère pouvoir entraîner une erreur notable — la valeur du second membre de l'équation viriale pourra dans l'application de cette équation au liquide, être représentée au moyen de l'expression $\frac{3}{2} p n V$. On obtiendra alors l'équation

$$(D) \dots \dots \Sigma \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} p n V;$$

et le lecteur voit donc qu'il existe bien pour les liquides une équation dont la forme est celle de l'équation que Clausius a trouvée pour les gaz. Seulement le facteur $p n$ qui entre dans l'équation (D) est évidemment entièrement différent du facteur P_1 qui, dans l'équation des savants ci-dessus désignés, occupe la même place. Certes, entre l'un et l'autre facteurs, il existe une certaine relation, un certain rapport de grandeur, car tous les deux relèvent de la loi d'attraction moléculaire qui régit le liquide, comme ils dépendent de la distance laquelle en moyenne sépare les centres de gravité de ses molécules et de la vitesse de celles-ci. Mais la façon absolument différente dont on a à déterminer leurs valeurs ne permet pourtant pas d'admettre leur égalité, même approximative. Aussi n'hésité-je pas à dire que, si le facteur P_1 ressemble incontestablement beaucoup au facteur P qui, au même endroit, figure dans l'équation obte-

nue par Clausius pour les gaz, ensorte que les savants en question ont même cru trouver un appui pour leurs opinions sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux dans la ressemblance entre cette dernière équation et celle qu'ils ont obtenue pour les liquides dans laquelle figure le dit facteur P_1 , un tel appui ne saurait guère être tiré de la ressemblance entre l'équation de Clausius et l'équation (D), le facteur P et le facteur $p n$ n'ayant entre eux aucun rapport simple.

Vevey, mars 1892.

C.-J. KOOL.

