

UNE FORMULE FONDAMENTALE DE THÉORIE CINÉTIQUE.

Les problèmes que posent les théories modernes de la conductibilité électrique des gaz nécessitent un emploi continu des résultats de la théorie cinétique et leur solution complète est intimement liée au progrès de cette dernière. De plus les faits nouveaux apportés par les expériences relatives aux ions gazeux, la possibilité qu'elles fournissent d'atteindre de manière précise les grandeurs moléculaires en saisissant individuellement les charges atomiques, en faisant un dénombrement direct des ions contenus dans un gaz, font en quelque sorte passer les conceptions atomistiques du rang des hypothèses à celui des principes. En dehors des succès brillants déjà remportés par la théorie cinétique, on trouve dans ces résultats nouveaux un encouragement puissant à prolonger aussi loin que possible les conséquences de la structure discontinue des corps.

Deux méthodes principales ont été jusqu'ici employées en théorie cinétique : la méthode des chemins moyens, introduite par Clausius, est concrète et tangible ; elle permet sans trop d'efforts analytiques de pénétrer le détail des phénomènes de diffusion, de frottement intérieur, de conductibilité thermique ou électrique ; elle intervient aussi dans la représentation actuelle, singulièrement séduisante et suggestive, des phénomènes de décharge disruptive par la dissociation d'une molécule neutre en deux nouveaux ions chargés de signes contraires au moment du choc contre elle d'un ion préexistant auquel le champ électrique intense a pu communiquer une énergie suffisante pendant le libre parcours qui a précédé le choc⁽¹⁾. Cette méthode a fourni la plupart des formules employées jusqu'ici et déduites de l'hypothèse que les molécules se comportent au moment du choc comme des sphères élastiques. En particulier, une formule que donne M. Boltzmann⁽²⁾ pour le coefficient de diffusion de deux gaz l'un dans l'autre a permis à l'auteur⁽³⁾ ainsi qu'à M. Riecke⁽⁴⁾ de calculer la grosseur des ions présents dans les gaz à la température ordinaire et de les montrer constitués d'une agglomération d'un petit nombre de molécules neutres maintenues par attraction électrostatique autour d'un centre électrisé. Mais ce résultat manque de rigueur parce que la méthode des chemins moyens ne permet pas de faire intervenir l'attraction de l'ion ainsi constitué pour les molécules neutres au moment des chocs.

De plus les formules obtenues par la méthode des chemins moyens sont certainement fausses et nous en verrons plus loin un exemple frappant, fausses surtout dans le cas où le gaz contient des molécules d'espèces différentes et d'autant plus que les masses de ces molécules sont plus dissemblables.

(1) Voir P. LANGEVIN, *Ann. Chim. Phys.*, t. XXVIII, 1903, p. 364.

(2) L. BOLTZMANN, *Théorie des gaz*, trad. Gallotti, t. I, p. 90.

(3) P. LANGEVIN, *loc. cit.*, p. 332.

(4) E. RIECKE, *Ann. der Phys.*

Cette méthode en effet a le grave défaut de ne faire nullement intervenir les conditions dynamiques du choc; c'est purement une méthode statistique qui évalue le nombre des chocs d'après la grosseur des molécules et leurs vitesses; tous les chocs y jouent donc le même rôle, que la perturbation apportée par eux dans la vitesse des molécules après la collision soit importante ou légère.

On conçoit par suite l'importance d'une méthode qui puisse faire intervenir les circonstances variables du choc, la loi d'action mutuelle des particules neutres ou électriquement chargées. Une telle méthode dynamique, opposée à la méthode purement statistique de Clausius, a été introduite pour la première fois par Maxwell et représente certainement un de ses plus beaux titres de gloire; Kirchhoff a prolongé l'effort de Maxwell, et M. Boltzmann consacre à leurs travaux toute la seconde moitié du premier Volume de sa théorie des gaz.

Malheureusement les calculs auxquels cette méthode conduit ont paru jusqu'ici inextricables, sauf dans le cas particulier où les molécules agissent l'une sur l'autre en raison inverse de la cinquième puissance de la distance. Pour cette loi d'action seule on a pu pousser les calculs jusqu'au bout; ils font intervenir une seule intégration graphique effectuée par Maxwell. Seulement les résultats qu'il obtint ne s'accordent pas avec l'expérience, la véritable loi d'action entre molécules n'est certainement pas celle qui permet les calculs les plus simples. Par exemple, la loi de variation avec la température du coefficient de diffusion des gaz n'est pas celle que fournit le calcul de Maxwell.

Il est tout à fait essentiel pour bien des raisons, et M. Brillouin a insisté là-dessus à diverses reprises, de rendre la méthode de Maxwell applicable au cas d'une loi d'action quelconque, en particulier, à celui des chocs élastiques, seul cas accessible à la méthode des chemins moyens, pour vérifier les résultats de celle-ci, vérification tout à fait désastreuse comme on verra plus loin. Enfin la solution dans le cas d'une loi d'action quelconque permet d'atteindre le problème du déplacement de centres électrisés dans un gaz composé de molécules neutres qu'ils attirent, problème essentiel dans la théorie de l'ionisation et auquel je consacrerai la fin de ce travail.

La grande simplification qu'introduit dans la méthode dynamique la loi de la cinquième puissance tient à ce fait tout spécial qu'il est inutile dans ce cas de connaître la répartition des vitesses entre les molécules, et d'admettre par exemple qu'elle se fait suivant la loi bien connue de Maxwell. On y gagne à la fois en simplicité et en rigueur puisqu'il est évident qu'en dehors d'un état d'équilibre complet, dans tous les cas, les seuls intéressants, où il y a diffusion, frottement, conductibilité, la loi de répartition n'est qu'approximativement celle de Maxwell. Pour une loi d'action quelconque cet avantage n'existe plus; il faut admettre la loi de Maxwell, mais il n'en résulte selon toute vraisemblance qu'une erreur négligeable puisque la formule générale à laquelle nous allons aboutir en admettant cette loi comporte, comme cas particulier, rigoureusement le résultat même obtenu par Maxwell sans préciser la loi de répartition, pour des molécules agissant en raison inverse de la cinquième puissance.

Cette loi de répartition stable doit posséder, comme toutes les lois d'équilibre stable, cette particularité que de petits écarts à partir d'elle sont, dans beaucoup de cas, sans influence sensible sur les résultats. Tels les petits écarts d'un système à partir d'une position d'équilibre ne modifient son énergie potentielle qu'au second ordre d'approximation.

La formule que je veux établir relative au problème de la diffusion l'un dans l'autre de deux gaz agissant l'un sur l'autre de manière quelconque, problème impossible à résoudre rigoureusement par la méthode des chemins moyens, même dans le cas des chocs élastiques⁽¹⁾.

L'équation de diffusion.

Je renverrai au Livre de M. Boltzmann pour l'exposé général de la méthode dynamique de Maxwell, et rappellerai seulement comment se pose le problème de la diffusion.

Considérons un mélange gazeux contenant des molécules de deux espèces, de masses m et m_1 , en nombres égaux respectivement à n et n_1 par unité de volume, ces nombres variant d'un point à l'autre du gaz puisque la diffusion, pour se produire, nécessite une répartition inégale des concentrations.

Je supposerai que les vitesses des molécules d'espèce m , de composantes ξ , ζ , η pour l'une d'elles, sont réparties suivant la loi de Maxwell autour de leur valeur moyenne qui représente la vitesse d'ensemble du premier gaz; de même les vitesses des molécules m_1 de composantes ξ_1 , η_1 , ζ_1 seront réparties suivant la même loi autour de leur valeur moyenne, la vitesse d'ensemble du second gaz, différente en général de celle du premier, et c'est la différence de ces vitesses d'ensemble, la vitesse d'ensemble relative des deux gaz l'un par rapport à l'autre qui mesure l'intensité du phénomène de diffusion.

Soit u , v , w la vitesse d'ensemble du premier gaz, u_1 , v_1 , w_1 , celle du second. La loi de répartition donne pour les nombres dn dn_1 de molécules dont les vitesses sont comprises entre ξ , η , ζ et $\xi + d\xi$, $\eta + d\eta$, $\zeta + d\zeta$ pour celles de première espèce, ξ_1 , η_1 , ζ_1 , et $\xi_1 + d\xi_1$, $\eta_1 + d\eta_1$, $\zeta_1 + d\zeta_1$ pour celles de seconde espèce les valeurs :

$$(1) \quad dn = ke^{-hm} [(\xi - u)^2 + (\eta - v)^2 + (\zeta - w)^2] d\xi d\eta d\zeta = f d\omega,$$

en posant :

$$(2) \quad d\xi d\eta d\zeta = d\omega, \quad f = ke^{-hm} [(\xi - u)^2 + (\eta - v)^2 + (\zeta - w)^2],$$

avec :

$$(3) \quad k = n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}},$$

h est une grandeur inversement proportionnelle à la température du gaz, et

⁽¹⁾ Voir à ce sujet la note II de M. M. BRILLOUIN dans la traduction française du premier volume de BOLTZMANN. (Gauthier-Villars, éditeur.)

indépendante de la nature des molécules puisqu'elle a pour valeur :

$$(4) \quad h = \frac{3}{4\alpha T},$$

si αT est l'énergie cinétique moyenne de translation d'une molécule, la même pour toutes les espèces à la même température absolue T .

L'expression donnée pour dn permet facilement de vérifier que les valeurs moyennes sont conformes aux notations :

$$\bar{\xi} = \frac{\int \xi \, dn}{\int dn} = u,$$

$$\frac{1}{2} m (\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2) = \frac{3}{4h} = \alpha T.$$

On aura de même pour les molécules de seconde espèce :

$$(5) \quad dn_1 = k_1 e^{-hm_1[(\xi_1 - u)^2 + (\eta_1 - v)^2 + (\zeta_1 - w)^2]} d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 = f_1 d\omega_1.$$

Pour établir l'équation générale de diffusion, supposons tout d'abord que la loi de répartition des vitesses autour de la vitesse moyenne soit quelconque pour un gaz comme pour l'autre et définissons les pressions partielles des deux gaz.

La pression partielle du premier gaz sur un élément de surface est égale à la quantité de mouvement transportée pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface de l'élément par les molécules de ce gaz, l'élément étant supposé naturellement se mouvoir avec la vitesse d'ensemble du gaz comme pourrait le faire une paroi qui le limite, de manière qu'il ne passe pas au total de gaz à travers la surface, et que celle-ci puisse être supposée solide sans troubler aucunement le mouvement général du gaz. Il interviendra donc dans le calcul de la pression la vitesse relative :

$$\xi - u, \quad \eta - v, \quad \zeta - w,$$

d'une molécule par rapport à l'ensemble.

On démontre facilement que, pour un élément perpendiculaire à l'axe des x au point considéré où le nombre des molécules est n par unité de volume et la densité :

$$\rho = nm,$$

les composantes de la pression partielle sont, d'après la définition donnée :

$$p_{xx} = \rho \overline{(\xi - u)^2} = m \int f(\xi - u)^2 d\omega,$$

$$p_{xy} = \rho \overline{(\xi - u)(\eta - v)} = m \int f(\xi - u)(\eta - v) d\omega,$$

$$p_{wz} = \rho \overline{(\xi - u)(\zeta - w)} = m \int f(\xi - u)(\zeta - w) d\omega.$$

D'où les relations :

$$p_{xy} = p_{yx}, \quad p_{xz} = p_{zx}, \quad p_{yz} = p_{zy},$$

nécessaires à l'équilibre d'un élément de volume du gaz.

La pression moyenne du gaz est définie par :

$$\bar{p} = \frac{p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}}{3}.$$

Il est facile de s'assurer que, si la loi de répartition est celle de Maxwell, les pressions tangentielles s'annulent et qu'on a :

$$(6) \quad p_{xx} = p_{yy} = p_{zz} = \bar{p} = \frac{n}{2h} = \frac{2}{3} n \alpha T,$$

ce qui, comme on sait, exprime la loi de Mariotte.

Considérons maintenant un élément de volume dx, dy, dz , fixe, ayant son sommet x, y, z , au point où la densité partielle est P . La conservation de la matière s'exprime par l'équation connue :

$$(7) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0.$$

Cherchons la modification de quantité de mouvement des molécules contenues dans cet élément de volume. La projection de cette quantité sur Ox augmente pendant l'unité de temps, par suite de l'entrée dans l'élément de volume de molécules à travers la face $dydz$ d'abscisse x de :

$$\begin{aligned} m \, dy \, dz \int f(\xi^2) \, d\omega &= m \, dy \, dz \left[\int f(\xi - u)^2 \, d\omega + 2u \int f(\xi - u) \, d\omega + nu^2 \right] \\ &= dy \, dz (p_{xx} + \rho u^2), \end{aligned}$$

en tenant compte de ce que, par définition, la valeur moyenne de $\xi - u$ est nulle.

L'excès de ce qui entre ainsi sur ce qui sort par la face opposée sera par unité de volume :

$$-\frac{\partial}{\partial x} p_{xx} - \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^2);$$

en prenant les quantités analogues pour la quantité de mouvement projetée sur Ox qui entre à travers les autres faces, on a pour la quantité de mouvement apportée par les molécules extérieures, pour l'unité de volume et l'unité de temps :

$$-\frac{\partial}{\partial x} p_{xx} - \frac{\partial}{\partial y} p_{xy} - \frac{\partial}{\partial z} p_{xz} - \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^2) - \frac{\partial}{\partial y} (\rho uv) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho uw).$$

Si X, Y, Z , sont les composantes de la *force extérieure* (gravitation, force électrique, etc.) qui agit sur l'unité de masse des molécules du gaz, l'accroissement correspondant de quantité de mouvement projetée est ρX .

Si le gaz considéré existait seul, ce seraient là les deux seules causes d'accroissement, introduction de molécules et actions à distance. Mais, si deux gaz sont mélangés, les chocs qui pendant l'unité de temps se produiront entre les molécules de deux espèces correspondront à un échange de quantité de mouvement que nous trouverons proportionnelle à la différence $u_1 - u$ des vitesses d'ensemble des deux gaz, c'est-à-dire à leur vitesse relative d'ensemble. Sans faire aucune hypothèse actuellement sur sa forme, désignons, avec M. Boltzmann, par $B_4(m\xi)$ la quantité de mouvement transmise par unité de volume et par unité de temps aux molécules de première espèce pendant leurs chocs contre les molécules de seconde espèce. Les chocs entre molécules de même espèce ne modifient évidemment pas leur quantité de mouvement totale. Cette quantité B_4 joue le rôle essentiel dans la théorie de la diffusion et c'est sur son calcul exact que va porter notre effort.

La quantité de mouvement projetée contenue actuellement dans l'unité de volume est d'ailleurs :

$$m \int f \xi d\omega = \rho u.$$

En égalant sa dérivée par rapport au temps à l'accroissement total dû aux diverses causes, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) = & -\frac{\partial}{\partial x} p_{xx} - \frac{\partial}{\partial y} p_{xy} - \frac{\partial}{\partial z} p_{xz} \\ & - \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) - \frac{\partial}{\partial y}(\rho uv) - \frac{\partial}{\partial z}(\rho uw) + \rho X + B_4(m\xi), \end{aligned}$$

ou, en tenant compte de l'équation de conservation (7), en représentant par :

$$\frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z}$$

l'accélération d'ensemble d'un élément donné du gaz :

$$(8) \quad \rho \frac{du}{dt} + \frac{\partial}{\partial x} p_{xx} + \frac{\partial}{\partial y} p_{xy} + \frac{\partial}{\partial z} p_{xz} = \rho X + B_4(m\xi).$$

Telle est l'équation générale qui détermine le mouvement du premier gaz. Si ce mouvement d'ensemble est assez lent, u, v, w sont très petits par rapport aux valeurs moyennes de ξ, η, ζ , vitesses d'agitation des molécules, toujours de l'ordre 10^5 tandis que les vitesses d'ensemble intervenant dans la diffusion ou le déplacement des ions sont toujours d'un ordre bien inférieur, au moins tant qu'on n'atteint pas les champs disruptifs. Dans ces conditions, les écarts à partir de la loi de Maxwell sont minimales et l'on peut admettre que la répartition se fait suivant cette loi, de manière isotrope dans toutes les directions autour de la vitesse d'ensemble. L'équation (8) devient :

$$(9) \quad \rho \frac{du}{dt} + \frac{\partial \pi}{\partial x} = \rho X + B_4(m\xi),$$

pour le second gaz on aura de la même manière :

$$(10) \quad \rho_1 \frac{du_1}{dt} + \frac{\partial \pi_1}{\partial x} = \rho_1 X_1 - B_4(m\xi).$$

Calcul de $B_4(m\xi)$.

Pour calculer la quantité $B_4(m\xi)$ qui représente l'échange de quantité de mouvement consécutif aux chocs entre molécules d'espèces différentes on peut supposer, sans changement aucun dans les équations de mouvement des molécules, et par suite sans changement du résultat, qu'on donne aux axes un mouvement de translation uniforme uvw , de manière à annuler la vitesse d'ensemble du premier gaz; $u_1v_1w_1$ représente alors la vitesse relative d'ensemble, et nous simplifierons ainsi l'écriture.

Je renverrai au livre de M. Boltzmann⁽¹⁾ pour la démonstration de la formule :

$$(11) \quad B_4(m\xi) = m \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} f f_1 (\xi' - \xi) g b d\omega d\omega_1 db d\varepsilon,$$

où $\xi'\eta'\zeta'$ est la vitesse prise après le choc par une molécule $\xi\eta\zeta$ qui rencontre une molécule $\xi_1\eta_1\zeta_1$, la vitesse relative g des molécules ayant le choc ayant pour valeur absolue :

$$g = \sqrt{(\xi_1 - \xi)^2 + (\eta_1 - \eta)^2 + (\zeta_1 - \zeta)^2}.$$

Les conditions du choc sont déterminées par les quantités b et ε de la manière suivante :

La vitesse relative étant m_1G en grandeur et en direction (fig. 67) et m_1X

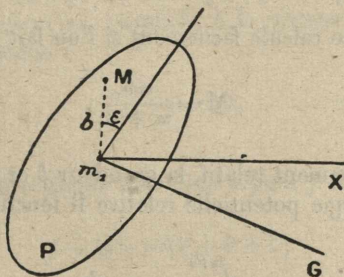


Fig. 67. (Au centre de l'ellipse, lire m_1 au lieu de m_2 .)

étant parallèle à l'axe OX, la molécule m se mouvant par rapport à m_1 dans une direction parallèle à m_1G , viendrait rencontrer un plan P mené par m_1 perpendiculairement à m_1G en un point M situé à distance b de m_1 , dans une direction qui fait l'angle ε avec l'intersection du plan P et du plan Gm_1X

(1) BOLTZMANN, *Théorie des gaz*, 1^{er} volume, 1902, p. 111. Trad. Gallotti.

si aucune actionne s'exerçait entre les molécules. Leur trajectoire relative sera naturellement contenue tout entière dans le plan Gm_1M où elle aura une forme déterminée par la loi d'action entre les molécules.

Cette loi d'action étant supposée uniquement fonction de la distance des molécules, la trajectoire relative se composera de deux portions symétriques par rapport à la droite m_1A , qui joint m_1 au point (périhélie) pour lequel la vitesse relative est perpendiculaire au rayon vecteur (fig. 68). La direction finale

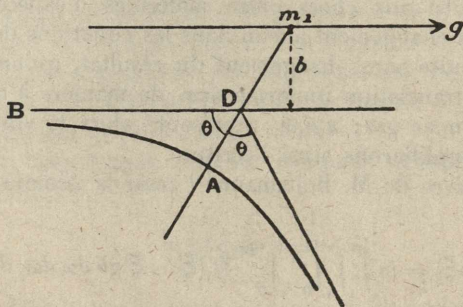


Fig. 68.

après le choc DC de la vitesse relative fait avec cette direction m_1A , par raison de symétrie, le même angle θ que la direction initiale BD.

On démontre facilement que le changement de la composante ξ se calcule en fonction de l'angle θ et des vitesses initiales par :

$$\xi' - \xi = \frac{m_1}{m + m_1} [2(\xi_1 - \xi) \cos^2 \theta + \sqrt{g^2 - (\xi_1 - \xi)^2} \sin 2\theta \cos \varepsilon].$$

D'ailleurs l'angle θ se calcule facilement si l'on fait intervenir la masse :

$$(12) \quad M = \frac{mm_1}{m + m_1},$$

déterminante du mouvement relatif, la grandeur b et la loi d'action. Si celle-ci correspond à une énergie potentielle relative R fonction de la distance, on a :

$$(13) \quad \theta = \int_0^{\rho_0} \frac{d\rho}{\sqrt{1 - \rho^2 - \frac{2R}{Mg^2}}}$$

en posant $\rho = \frac{b}{r}$ et ρ_0 étant la plus petite valeur positive de ρ qui annule la quantité sous le radical. On suppose ici que la loi d'action est donnée par une fonction continue, comme dans le cas envisagé par Maxwell et qu'il ne s'y superpose pas de choc élastique.

Dans le cas du choc élastique pur entre deux sphères, on a évidemment pour trajectoire relative une simple ligne brisée avec :

$$(14) \quad \theta = \arcsin \frac{b}{\sigma},$$

σ étant la somme des rayons des deux sphères.

Dans le cas d'une attraction suivie d'un choc, que nous aurons à faire intervenir dans le cas des ions, la trajectoire relative reste symétrique, mais présente en A au moment du choc un point anguleux, et l'on a seulement :

$$(15) \quad \theta = \int_0^{\rho_1} \frac{d\rho}{\sqrt{1 - \rho^2 - \frac{2R}{Mg^2}}},$$

ρ_1 étant égal à $\frac{b}{\sigma}$ et correspond à la valeur de ρ au moment où se produit le choc élastique suivi d'une réflexion.

En remplaçant $\xi' - \xi$ par sa valeur dans (1), il reste simplement :

$$B_4(m\xi) = 4\pi M \int \int \int_0^\infty f f_1 g (\xi_1 - \xi) \cos^2 \theta b \, d\omega \, d\omega_1 \, db.$$

Nous avons ici sept intégrations consécutives à effectuer, puisque $d\omega$ et $d\omega_1$ correspondent chacun au produit de trois différentielles.

Pour simplifier encore les expressions de f et f_1 , nous pouvons choisir l'axe des x , laissé indéterminé jusqu'ici, parallèle à la vitesse relative des deux gaz, celle-ci a pour composantes :

$$u'_1; \quad 0, \quad 0,$$

et conformément aux conventions faites, on a pour f et f_1 :

$$f = ke^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

$$f_1 = k_1 e^{-hm[(\xi_1 - u_1)^2 + \eta^2 + \zeta_1^2]}.$$

Pour conduire les intégrations jusqu'au bout, il importe de choisir convenablement l'ordre dans lequel on les effectue. L'angle θ , pour une loi donnée d'action, dépend uniquement de b et de g , qui déterminent la trajectoire relative. Posons :

$$(16) \quad \varphi(g) = \int_0^\infty \cos^2 \theta b \, db.$$

Il viendra :

$$(17) \quad B_4(m\xi) = 4\pi M \iint \iint f_1 g \varphi(g) (\xi_1 - \xi) d\omega d\omega_1.$$

Ce qui rend exceptionnelle la loi d'action choisie par Maxwell, c'est que, dans ce cas particulier, $g \varphi(g)$ est une constante, et la vitesse relative g disparaît de l'intégrale ; il ne reste que :

$$\iint \iint f_1 (\xi_1 - \xi) d\omega d\omega_1 = nn_1 u'_1 = nn_1 (u_1 - u).$$

Le problème est donc réduit au calcul de la constante $g \varphi(g)$ qui ne présente aucune difficulté.

Mais, dans le cas général, la présence de g dans l'intégrale oblige à employer l'artifice suivant :

Maintenons g constant et associons à chaque vitesse $\xi_1 \eta_1 \zeta_1$ seulement les valeurs de $\xi \eta \zeta$ qui correspondent à des valeurs de g comprises entre g et $g + dg$. Ce domaine de $\xi \eta \zeta$ dépend de deux paramètres, et nous pouvons sans difficulté effectuer les cinq intégrations qui correspondent aux variations de ces deux paramètres et de $\xi_1 \eta_1 \zeta_1$ en réservant pour la fin la sixième relative à g .

Il est plus simple de raisonner en représentant chaque vitesse par un point de coordonnées $\xi \eta \zeta$ ou $\xi_1 \eta_1 \zeta_1$ par rapport à une origine O (fig. 69).

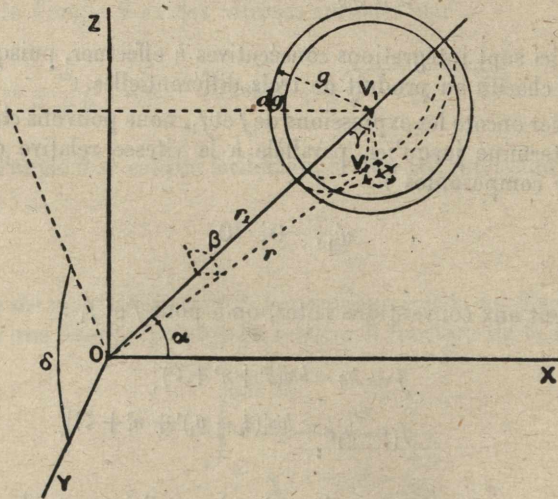


Fig. 69.

Soit V_1 le point $\xi_1 \eta_1 \zeta_1$. Les points $\xi \eta \zeta$ que nous pouvons lui associer sont compris entre deux sphères de centre V_1 et de rayons g et $g + dg$.

Soient r et r_1 les distances OV , OV_1 valeurs absolues des vitesses $\xi \eta \zeta$, $\xi_1 \eta_1 \zeta_1$. Les angles α de OV_1 avec OX , β des plans VOV_1 et XOV_1 et γ de V_1V avec OV_1

et l'azimut δ de V_1 par rapport à OX complètement avec r_1 les cinq paramètres que nous associons à g . On a facilement :

$$\begin{aligned} d\omega &= g^2 \sin \gamma \, dy \, d\beta \, dg, \\ \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 &= r^2 = r_1^2 + g^2 - 2r_1g \cos \gamma, \\ \xi_1 - \xi &= g \cos \gamma \frac{\xi_1}{r_1} + g \sin \gamma \cos \beta \sqrt{1 - \frac{\xi_1^2}{r_1^2}}, \\ \frac{B_4(m\xi)}{4\pi M} &= \iint (\xi_1 - \xi) g \varphi(g) f_1 \, d\omega \, d\omega_1 \\ &= \int f_1 \, d\omega_1 \int g^3 \varphi(g) (\xi_1 - \xi) k e^{-hm(r_1^2 + g^2 - 2r_1g \cos \gamma)} \sin \gamma \, dy \, d\beta \, dg. \end{aligned}$$

Remplaçant $\xi_1 - \xi$ par sa valeur et remarquant que le terme en $\cos \beta$ disparaît, il reste :

$$\begin{aligned} \frac{B_4(m\xi)}{4\pi M} &= 2\pi k \int f_1 \frac{\xi_1}{r_1} \, d\omega_1 \int g^4 \varphi(g) e^{-hm(r_1^2 + g^2)} \, dg \\ &\quad \times \int e^{2hm r_1 g \cos \gamma} \sin \gamma \cos \gamma \, d\gamma, \end{aligned}$$

ou :

$$\begin{aligned} \frac{B_4(m\xi)}{4\pi M} &= \frac{\pi k}{2h^2 m^2} \int g^2 \varphi(g) \, dg \times \int \frac{\xi_1}{r_1^3} [(2hmr_1g - 1)e^{-hm(r_1 - g)^2} \\ &\quad + (2hmr_1g + 1)e^{-hm(r_1 + g)^2}] f_1 \, d\omega_1. \end{aligned}$$

Il ne figure dans cette expression que ξ_1 et r_1 ; il est donc inutile de faire intervenir l'azimut de V_1 par rapport à OX, qui ne figure pas dans l'expression de ξ_1 . On a en effet :

$$\begin{aligned} \xi_1 &= r_1 \cos \alpha, & d\omega_1 &= 2\pi r_1^2 \cos \alpha \, dr_1 \, d\alpha, \\ f_1 &= k_1 e^{-h_1 m_1 [r_1^2 - 2r_1 u_1 \cos \alpha + u_1^2]}. \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \frac{B_4(m\xi)}{4\pi M} &= \frac{\pi^2 k k_1}{4h^2 m^2} \int_0^\infty g^2 \varphi(g) \, dg \times \int_0^\infty [(2hmr_1g + 1)e^{-hm(r_1 + g)^2} \\ &\quad + (2hmr_1g - 1)e^{-hm(r_1 - g)^2}] \times e^{-hm_1(r_1^2 + u_1^2)} \, dr_1 \\ &\quad \times \int_0^\pi e^{2hm_1 r_1 u_1 \cos \alpha} \cos \alpha \sin \alpha \, d\alpha, \\ \frac{B_4(m\xi)}{4\pi M} &= \frac{\pi^2 k k_1}{4h^4 m^2 m_1^2 u_1^2} \int_0^\infty g^2 \varphi(g) \, dg \int_0^\infty [2hmr_1g + 1] e^{-hm(r_1 + g)^2} \\ &\quad + (2hmr_1g - 1) e^{-hm(r_1 - g)^2} [(2hm_1 r_1 u_1 + 1) e^{-hm_1(r_1 + u_1)^2} \\ &\quad + (2hm_1 r_1 u_1 - 1) e^{-hm_1(r_1 - u_1)^2}] \frac{dr_1}{r_1^2}. \end{aligned}$$

L'intégration par rapport à u_1 s'effectue en développant le produit des parenthèses et en utilisant la formule :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(ax^2 + 2bx + c)} dx = \frac{e^{\frac{b^2}{a} - c}}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \sqrt{\pi} \frac{e^{\frac{b^2}{a} - c}}{\sqrt{a}}$$

et en remarquant que :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(ax^2 + 2bx + c)} \frac{dx}{x^2} &= -2b \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(ax^2 + 2bx + c)} \frac{dx}{x} \\ &\quad - 2a \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(ax^2 + 2bx + c)} dx. \end{aligned}$$

Tous calculs faits, il reste après cette cinquième intégration, en remplaçant k et k_1 par leurs valeurs (3) :

$$\begin{aligned} mB_4(\xi) &= 2nn_1 \sqrt{\frac{\pi mm_1}{h(m+m_1)}} \frac{1}{u_1^2} \times \int_0^\infty \left[\left(2h \frac{mm_1}{m+m_1} g u_1' - 1 \right) e^{-\frac{hmm_1}{m+m_1} (g - u_1')^2} \right. \\ &\quad \left. + \left(2h \frac{mm_1}{m+m_1} g u_1' - 1 \right) e^{-\frac{hmm_1}{m+m_1} (g - u_2')^2} \right] g^2 \varphi(g) dg. \end{aligned}$$

Posant :

$$(18) \quad z = g \sqrt{\frac{hmm_1}{m+m_1}}, \quad \varepsilon = u_1' \sqrt{\frac{hmm_1}{m+m_1}},$$

on a :

$$\begin{aligned} mB_4(\xi) &= 2nn_1 \sqrt{\frac{\pi mm_1}{h(m+m_1)}} u_1' + \int_0^\infty \varphi(g) e^{-(z^2 + \varepsilon^2)} \\ &\quad [(2\varepsilon z - 1)e^{2\varepsilon z} + (2\varepsilon z + 1)e^{-2\varepsilon z}] \frac{z^2 dz}{\varepsilon^3}. \end{aligned}$$

Or il est facile de montrer que εz est toujours une très petite quantité, sauf pour les valeurs très grandes de la vitesse relative g , valeurs de g qui n'intéressent qu'un nombre de molécules extraordinairement faible, puisque l'exponentielle figurant dans la formule de répartition de Maxwell diminue extraordinairement vite quand on s'écarte de la vitesse quadratique moyenne.

On a, en effet :

$$\varepsilon z = g u_1' \frac{hmm_1}{m+m_1},$$

La valeur quadratique moyenne de g est telle que :

$$\begin{aligned} \frac{mm_1}{m+m_1} \overline{g^2} &= \frac{3}{2h}, \\ \varepsilon z &= u_1' \frac{2g}{2g^2}. \end{aligned}$$

Il faudrait donc que g atteigne l'énorme valeur :

$$g = \frac{2\bar{g}^2}{3u'_1}$$

pour que εz cesse d'être très petit. Donc on a le droit de remplacer la fonction de εz par son développement en série limité au premier terme, et d'écrire finalement, en tenant compte de ce que ε^2 est très petit par rapport à z^2 , leur rapport étant $\frac{u^2}{g^2}$:

$$(19) \quad B_4(m\xi) = \frac{32}{3} n n_1 \sqrt{\frac{\pi m m_1}{h(m+m_1)}} u'_1 \int \varphi(g) e^{-z^2} z^5 dz$$

avec les significations indiquées pour $\varphi(g)$ et pour z .

Cette expression donne bien pour l'échange de quantité de mouvement entre les molécules des deux gaz une expression proportionnelle à la vitesse relative d'ensemble u'_1 , comme cela doit avoir lieu, du moins lorsque, ainsi que nous l'avons admis à la fin du calcul, la vitesse u_1 est petite par rapport à la vitesse moyenne d'agitation moléculaire.

Il reste à effectuer une seule intégration qui exigera d'ordinaire un calcul graphique, analogue à celui que Maxwell dut effectuer dans le cas de la cinquième puissance de la distance.

Avant de passer aux applications de cette formule générale, vérifions d'abord qu'elle conduit exactement au calcul de Maxwell dans le cas traité par lui, et la concordance complète obtenue donne confiance dans son utilité générale, puisqu'elle permet de résoudre complètement le problème du déplacement relatif de deux gaz par diffusion l'un dans l'autre quand l'action entre leurs molécules est une fonction quelconque de la distance.

Pour retrouver le résultat de Maxwell, supposons une répulsion en raison inverse de la $n+1$ ^{me} puissance de la distance (ici $n=4$) :

$$\psi(r) = \frac{K}{r^{n+1}},$$

$$R = \frac{K}{nr^n},$$

d'où en posant :

$$b = \alpha \left[\frac{K(m+m_1)}{m m_1 g^2} \right]^{\frac{1}{n}}.$$

La formule (13), qui donne l'angle θ devient :

$$\theta = \int_0^{\rho_0} \frac{d\rho}{\sqrt{1-\rho^2 - \frac{2}{n} \left(\frac{\rho}{\alpha}\right)^n}} = \theta(\alpha).$$

D'où θ en fonction de α seulement. On aura :

$$\varphi(g) = \int_0^\infty \cos^2 \theta b \, db = \left[\frac{K(m+m_1)}{mm_1 g^2} \right]^{\frac{2}{n}} \int_0^\infty \cos^2 \theta \alpha \, d\alpha.$$

L'intégrale qui subsiste est une constante numérique, calculée graphiquement par Maxwell dans le cas $n = 4$ et dont il appelle A_1 le produit par 4π :

$$\varphi(g) = \left[\frac{K(m+m_1)}{mm_1 g^2} \right]^{\frac{2}{n}} \frac{A_1}{4\pi}.$$

Nous pourrions ici, de la même manière que Maxwell, calculer cette constante pour une valeur quelconque de n . Maxwell pose :

$$A_3 = A_1 \left[\frac{K}{mm_1(m+m_1)} \right]^{\frac{2}{n}},$$

d'où :

$$\varphi(g) = \left(\frac{m+m_1}{g} \right)^{\frac{4}{n}} \frac{A_3}{4\pi} = \frac{A_3}{4\pi} [h m m_1 (m+m_1)]^{\frac{2}{n}} z^{-\frac{4}{n}},$$

En substituant dans la formule générale :

$$B_4(m\xi) = \frac{8A_3}{3\pi} n n_1 \sqrt{\frac{\pi m m_1}{h(m+m_1)}} [h m m_1 (m+m_1)]^{\frac{2}{n}} u'_1 \int_0^\infty e^{-z^2} e^{5z - \frac{4}{n} z} dz.$$

Remarquons en passant que cette expression contient h avec la puissance $\frac{2}{n} - \frac{4}{n}$, et si quand la température, c'est-à-dire h varie, les gaz sont maintenus sous pression constante, les n et n_1 varient en raison inverse de la température absolue, c'est-à-dire proportionnellement à h . La valeur de $B_4(m\xi)$ est donc proportionnelle à $h^{\frac{3}{2} + \frac{2}{n}}$. Nous utiliserons plus loin ce résultat.

Faisant $n = 4$ pour retrouver le résultat de Maxwell, il vient :

$$B_4(m\xi) = \frac{8A_3}{3\sqrt{\pi}} \rho \rho_1 u'_1 \int_0^\infty e^{-z^2} z^4 dz,$$

ρ et ρ_1 étant les densités nm et $n_1 m_1$ des deux gaz. Or on a :

$$\int_0^\infty e^{-z^2} z^4 dz = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}.$$

Donc :

$$B_4(m\xi) = A_3 \rho \rho_1 u'_1 = A_3 \rho \rho_1 (u_1 - u),$$

ce qui est exactement le résultat obtenu par Maxwell (1).

(1) Voir BOLTZMANN, 1^{er} volume, p. 90.

Applications.

1° *Cas des chocs élastiques.* — L'application de la méthode des chemins moyens au problème de la diffusion de deux gaz l'un dans l'autre se heurte à des difficultés considérables; par exemple il résulterait du raisonnement auquel elle conduit qu'une différence de pression devrait s'établir spontanément dans une masse gazeuse non homogène mais de pression uniforme initialement. Ce résultat manifestement absurde a conduit M. O.-E. Meyer⁽¹⁾ à corriger les résultats par l'addition arbitraire d'un mouvement d'ensemble des deux gaz convenablement choisi, ajoutant ainsi une incertitude de plus à celles qui résultent des principes mêmes de la méthode purement statistique.

La formule donnée par M. Boltzmann pour le coefficient de diffusion devient, quand on suppose pour simplifier que les molécules d'espèce m sont rares par rapport aux molécules m_1 , pour le coefficient de diffusion des molécules m dans le gaz m_1 :

$$D_0 = \frac{c}{3\pi\sigma^2 n_1 \sqrt{\frac{m+m_1}{m}}},$$

où c est la vitesse moyenne des molécules de masse m et σ la somme des rayons des molécules m et m_1 .

On a, d'après la loi de répartition de Maxwell :

$$c = \frac{2}{\sqrt{\pi h m}}.$$

Donc :

$$(20) \quad D_0 = \frac{2}{3\pi\sigma^2 n_1 \sqrt{\pi h (m+m_1)}}.$$

Voyons ce que donne la formule générale. Le cas de diffusion simple suppose l'absence de forces extérieures X , et les déplacements relatifs d'ensemble assez lents pour qu'on puisse négliger dans l'équation de mouvement (9) les termes d'accélération, il vient :

$$\frac{\partial \varpi}{\partial x} = B_4(m\xi).$$

Pour calculer la fonction $\varphi(g)$ qui intervient dans B_1 , nous avons dans le cas du choc élastique :

$$\theta = \arcsin \frac{b}{\sigma},$$

avec :

$$\varphi(g) = \int_0^\infty \cos^2 \theta b \, db = \int_0^\infty \left(1 - \frac{b^2}{\sigma^2}\right) b \, db = \frac{\sigma^2}{4}.$$

Donc :

$$B_4(m\xi) = \frac{32}{3} n n_1 \sqrt{\frac{\pi m m_1}{h(m+m_1)}} (n_1 + u) \frac{\sigma^2}{4} \int_0^\infty e^{-z^2} z^3 dz,$$

$$B_4(m\xi) = \frac{8}{3} n n_1 \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi m m_1}{h(m+m_1)}} (u_1 - u) = A n n_1 (u_1 - u).$$

D'où pour l'équation de diffusion :

$$u - u_1 = - \frac{1}{A n n_1} \frac{\partial \varpi}{\partial x}.$$

Mais on a, d'après (6) :

$$\varpi = \frac{n}{2h}.$$

Donc :

$$u - u_1 = - \frac{1}{2\Lambda n_1 h} \frac{1}{\varpi} \frac{\partial \varpi}{\partial x}$$

qui, comparée à la formule servant de définition du coefficient de diffusion D :

$$u - u_1 = - \frac{D}{\varpi} \frac{\partial \varpi}{\partial x}$$

donne :

$$(21) \quad D = \frac{1}{2\Lambda n_1 h} = \boxed{\frac{3}{16\sigma^2 n_1 \sqrt{\frac{\pi h m m_1}{m+m_1}}}}.$$

En dehors du coefficient numérique, sans grande importance, les formules (20) et (21) diffèrent surtout par la substitution de $\frac{m m_1}{m+m_1}$ à $m+m_1$. L'écart sera surtout sensible lorsque les masses m et m_1 seront très différentes, le coefficient de diffusion fourni par la méthode dynamique étant beaucoup plus grand dans ce cas. On a, en effet :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{9\pi}{32} \left(x + \frac{1}{x} \right),$$

en posant :

$$x^2 = \frac{m}{m_1}.$$

Le minimum de ce rapport correspond à $x = 1$, c'est-à-dire à des masses m et m_1 égales ; il a pour valeur :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{9\pi}{16} = 1,767.$$

Donc, même dans ce cas, le coefficient fourni par la méthode de Clausius est beaucoup trop faible, et la différence s'exagère beaucoup quand x s'écarte de 1 dans un sens ou dans l'autre, pour augmenter indéfiniment avec l'écart entre les masses m et m_1 .

La formule correcte qui, *quelle que soit la concentration relative*, donne le coefficient de diffusion des gaz l'un dans l'autre est donc, dans le cas des chocs élastiques, pour le gaz m dans le gaz m_1 .

$$D = \frac{3}{16\sigma^2 n_1 \sqrt{\frac{\pi h m m_1}{m + m_1}}},$$

Une formule tout à fait analogue à celle-ci peut se déduire des résultats obtenus par Maxwell dans un de ses premiers Mémoires sur la théorie cinétique ⁽¹⁾ où il fait pour la première fois intervenir les conditions dynamiques du choc entre des sphères élastiques pour compléter les raisonnements purement statistiques de la méthode des libres parcours. Il aboutit à une évaluation de la force qui s'exerce entre les molécules de deux gaz mélangés, c'est-à-dire l'échange de quantité de mouvement que j'ai désignée par $B_4(m\xi)$. La formule à laquelle ses résultats conduisent peut s'écrire, avec les notations employées ici :

$$B_4(m\xi) = 2n n_1 \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi m m_1}{h(m + m_1)}} (u_1 - u).$$

D'où pour le coefficient de diffusion :

$$D = \frac{1}{4\sigma^2 n_1 \sqrt{\frac{\pi h m m_1}{m + m_1}}},$$

s'écartant simplement de la valeur exacte dans le rapport $\frac{4}{3}$. Encore cet écart numérique tient-il à ce que Maxwell suppose des vitesses égales à toutes les molécules de même espèce. Il est bien évident que le raisonnement employé par Maxwell est rigoureux, puisqu'il fait intervenir les conditions dynamiques du choc et conduirait au résultat correct si l'on tenait compte, comme je l'ai fait dans le cas d'une loi d'action quelconque, de la loi de répartition des vitesses.

Influence de la température.

La formule précédente indique, pour la variation du coefficient de diffusion avec la température sous pression constante, la proportionnalité à $T^{\frac{3}{2}}$, n variant comme h en raison inverse de T .

(1) MAXWELL, *Phil. Mag.*, 4^e série, t. XIX, 1860, p. 19 : *Id.*, 4^e série, t. XX, 1860, p. 21 ; *Scientific papers*, vol. I, 1890, p. 398.

C'est la même loi de variation que pour une loi d'action en raison inverse d'une puissance très élevée de la distance. Nous avons vu en effet que, dans le cas d'une action en raison inverse de la $n + 1^{\text{me}}$ puissance de la distance, la quantité $B_4(m\xi)$ varie, pour une pression totale constante du mélange gazeux, comme $h^{\frac{3}{2} + \frac{2}{n}}$ c'est-à-dire que D proportionnel à l'inverse de B_4 varie comme :

$$T^{\frac{3}{2} + \frac{2}{n}},$$

qui donne T^2 pour n très grand. Pour la loi de la cinquième puissance $n = 4$ et l'on trouve avec Maxwell la proportionnalité à T^2 tandis que l'expérience semble donner la variation comme une puissance de T comprise entre $\frac{3}{2}$ et 2, c'est-à-dire à une valeur de n supérieure à 4, voisine de 8. Il est peu probable cependant que la loi d'action rendant le mieux compte des faits sera la loi simple de proportionnalité inverse d'une puissance de la distance. La formule générale (19) permettra d'étudier facilement cette loi, puisqu'elle rend possible le calcul pour une loi d'action complètement arbitraire en fonction de la distance. On trouvera dans le travail suivant un exemple d'application au calcul des mobilités des ions gazeux, et les conséquences qu'on en peut tirer au point de vue de leur grosseur comparée à celle des molécules.

La méthode d'intégration qui a permis de résoudre le problème de la diffusion de deux gaz l'un dans l'autre ne paraît pas applicable, au moins immédiatement, au calcul du frottement ultérieur ou de la conductibilité calorifique d'un gaz.

La différence tient à ceci que dans le cas de la diffusion les écarts à partir de la loi de distribution des vitesses de Maxwell n'ont pas d'importance essentielle; cela ressort en particulier de ce fait que la formule générale obtenue ici en négligeant ces écarts se confond, dans le cas particulier traité par Maxwell, avec la formule établie par lui sans faire cette simplification. Au contraire, ces écarts jouent le rôle essentiel dans les autres phénomènes; c'est parce que les vitesses ne sont pas uniformément réparties autour de la vitesse d'ensemble qu'une tranche d'un gaz peut, dans le cas du frottement intérieur, échanger des quantités de mouvement égales et de *signes contraires* à travers ses deux faces, ou qu'elle peut, dans le cas de la conductibilité, *recevoir* d'un côté et *fournir* de l'autre des quantités égales de chaleur. Il est donc indispensable ici qu'une théorie dynamique tienne compte de ces écarts, et la difficulté des calculs se trouve par là singulièrement accrue.

Mobilités et grosseurs des ions.

J'ai donné la démonstration d'une formule qui généralise les résultats de la méthode dynamique introduite par Maxwell en théorie cinétique des gaz et appliquée par lui au cas particulièrement simple où les molécules se reposent en raison inverse de la cinquième puissance de la distance. J'ai montré qu'on peut, dans le cas d'une loi d'action quelconque, calculer l'échange de

quantité de mouvement entre deux gaz mélangés par l'intermédiaire des chocs moléculaires au moyen de la formule :

$$B_4(m\xi) = \frac{32}{3} nn_1 \sqrt{\frac{\pi mm_1}{h(m+m_1)}} (u_1 - u) \int_0^\infty \varphi(g) e^{-z^2} z^5 dz.$$

Je me propose d'appliquer maintenant cette formule au calcul de la mobilité sous l'action d'un champ électrique d'un centre électrisé de grosseur finie, présent dans un gaz dont il attire les molécules électriquement neutres, en vertu du pouvoir inducteur spécifique de celles-ci qui les fait se déplacer dans le champ électrique non uniforme produit par le centre électrisé.

J'ai montré ⁽¹⁾ que le nombre des ions étant, dans tous les cas expérimentaux, extraordinairement faible par rapport à celui des molécules neutres, il n'y a pas lieu de tenir compte des chocs mutuels entre les ions pour calculer leur mobilité; ces chocs mutuels interviennent nécessairement au contraire dans l'étude de la recombinaison entre les ions de signes contraires.

Si K représente le pouvoir inducteur spécifique du gaz, considéré sous la pression ϖ , contenant n molécules par unité de volume, j'ai montré ⁽²⁾ que l'attraction d'une molécule par un ion de charge e à la distance r est sensiblement :

$$f = \frac{K-1}{2\pi n} \frac{e^2}{r^5},$$

et correspond à une énergie potentielle :

$$R = -\frac{K-1}{8\pi n} \frac{e^2}{r^4}.$$

Si de plus nous supposons à l'ion de masse m_1 une grosseur finie, telle que la somme de son rayon et de celui d'une molécule soit σ , nous aurons à tenir compte dans le choc d'un ion contre une molécule de l'incurvation dans la trajectoire relative par suite de l'attraction, puis de la réflexion qui se produit au moment du choc quand la distance des centres devient égale à σ .

Il est nécessaire de passer par le calcul de $B_4(m\xi)$ pour obtenir la mobilité des ions. Si nous négligeons les effets d'accélération et de diffusion, l'équation (10) devient :

$$\rho_1 X_1 = B_4(m\xi) = \frac{32}{3} nn_1 \sqrt{\frac{\pi mm_1}{h(m+m_1)}} (u_1 - u) \int_0^\infty \varphi(g) e^{-z^2} z^5 dz.$$

$\rho_1 X_1$ est la force extérieure qui agit sur les n_1 ions contenus dans l'unité de volume du gaz. Si H est le champ électrique, e la charge d'un ion, on a :

$$\rho_1 X_1 = n_1 eH,$$

(1) P. LANGEVIN, *Ann. Chim. Phys.*, t. XXVIII, 1903, p. 322.

(2) P. LANGEVIN, *Ann. Chim. Phys.*, t. XXVIII, 1903, p. 317.

et la mobilité k_1 des ions considérés, c'est-à-dire le coefficient de proportionnalité au champ électrique de la vitesse relative $u_1 - u$ des ions par rapport au gaz, est donnée par :

$$k_1 = \frac{e}{A},$$

avec :

$$A = \frac{32}{3} n \sqrt{\frac{\pi m m_1}{h(m+m_1)}} \int_0^\infty \varphi(g) e^{-z^2} z^5 dz.$$

Il nous faut calculer cette quantité A en déterminant d'abord pour chaque valeur de z , c'est-à-dire de g , la fonction définie par :

$$\varphi(g) = \int_0^\infty \cos^2 \theta b db.$$

L'angle θ est donné par la formule (13) :

$$\theta = \int_0^{\rho_1} \frac{d\rho}{\sqrt{1 - \rho^2 + \frac{2R}{Mg^2}}},$$

ρ_1 étant égale à la plus petite racine positive ρ_0 de la quantité sous radical, si le choc élastique n'a pas lieu, c'est-à-dire d'après :

$$\rho = \frac{b}{r}, \quad \text{si} \quad \rho_0 < \frac{b}{\sigma},$$

et ρ_1 prenant la valeur $\frac{b}{\sigma}$ dans le cas contraire, puisque r : distance des centres, ne peut être inférieure à σ .

Or on a, avec les conventions faites :

$$\frac{2R}{Mg^2} = \frac{(K-1) h c^2 \rho^4}{4 \pi n z^2 b^4} = \frac{K-1}{8 \pi \omega} \frac{e^2 \rho^4}{z^2 b^4}.$$

Posant :

$$(22) \quad \mu^2 = \frac{K-1}{8 \pi \omega} \frac{e^2}{\sigma^4}, \quad b^2 = \frac{2 \mu \sigma^2}{z} \beta^2 = \frac{2}{z} \sqrt{\frac{K-1}{8 \pi \omega}} \frac{e^2}{z} \beta^2,$$

$$\theta = \int_0^{\rho_1} \frac{d\rho}{\sqrt{1 - \rho^2 + \frac{\rho^4}{4 \beta^4}}}.$$

Avec deux cas à distinguer suivant que le choc élastique a lieu ou non, c'est-à-dire suivant la valeur de ρ_0 , racine du radical par rapport à :

$$(23) \quad \frac{b}{\sigma} = \beta \sqrt{\frac{2\mu}{z}}.$$

Changeons la variable ρ en posant :

$$\rho = y\sqrt{2\beta^2},$$

d'où :

$$\theta = \sqrt{2\beta^2} \int_0^{y_1} \frac{dy}{\sqrt{1 - 2\beta^2 y^2 + y^4}},$$

y_1 étant égal à la plus petite racine du radical si elle existe et est inférieure à $\sqrt{\frac{\mu}{z}}$; y_1 étant égal à $\sqrt{\frac{\mu}{z}}$ dans le cas contraire qui correspond au choc élastique.

Nous aurons pour le calcul de l'intégrale θ deux méthodes différentes suivant que la quantité sous le radical a ses racines réelles ou imaginaires, c'est-à-dire suivant que :

$$\beta > 1 \quad \text{ou} \quad \beta < 1.$$

Dans le premier cas, le calcul de θ se ramène aux fonctions elliptiques et peut s'effectuer au moyen des Tables de Legendre qui donnent les valeurs de :

$$F_{\psi}(\varphi) = \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \sin^2 \psi \sin^2 \varphi}}$$

pour toutes les valeurs de φ et de ψ , en particulier les valeurs de la fonction complète :

$$F'_{\psi} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \sin^2 \psi \sin^2 \varphi}}.$$

1° Si le choc élastique n'a pas lieu, on aura en posant :

$$2\beta^2 = \sin \psi + \frac{1}{\sin \psi}, \quad y = \sqrt{\sin \psi} \sin \varphi,$$

$$\theta = \sqrt{1 + \sin^2 \psi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \sin^2 \psi \sin^2 \varphi}} = \sqrt{1 + \sin^2 \psi} F'_{\psi};$$

2° Si le choc élastique a lieu, la valeur limite φ_1 de φ est donnée par :

$$\sqrt{\sin \psi} \sin \varphi_1 = y_1 = \sqrt{\frac{\mu}{z}},$$

$$\varphi_1 = \arcsin \sqrt{\frac{\mu}{z \sin \psi}}.$$

Donc :

$$\begin{aligned}\theta &= \sqrt{1 + \sin^2 \psi} \int_0^{\arcsin \sqrt{\frac{\mu}{z \sin \psi}}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \sin^2 \psi \sin^2 \varphi}} \\ &= \sqrt{1 + \sin^2 \psi} F_{\psi} \left(\arcsin \sqrt{\frac{\mu}{z \sin \psi}} \right).\end{aligned}$$

Dans le second cas, si les racines y_0 sont imaginaires, le choc élastique aura toujours lieu, puisqu'en son absence l'ion et la molécule supposés réduits à leur centre se rapprocheraient indéfiniment. On aura toujours :

$$\theta = \sqrt{2} \beta^2 \int_0^{\sqrt{\frac{\mu}{z}}} \frac{dy}{\sqrt{1 - 2\beta^2 y^2 + y^4}}.$$

J'ai calculé pour les diverses valeurs de β comprises entre 0 et 1 et les valeurs de $\sqrt{\frac{\mu}{z}}$ comprises entre les mêmes limites les valeurs de l'intégrale. Quand $\sqrt{\frac{\mu}{z}}$ est plus grand que 1, on peut utiliser le résultat des mêmes calculs, puisqu'on a, comme il est facile de le vérifier :

$$\int_0^{\sqrt{\frac{z}{\mu}}} \frac{dy}{\sqrt{1 - 2\beta^2 y^2 + y^4}} = 2 \int_0^1 - \int_0^{\sqrt{\frac{\mu}{z}}},$$

$\sqrt{\frac{z}{\mu}}$ étant inférieur à l'unité quand $\sqrt{\frac{\mu}{z}}$ lui est supérieur.

Dans le cas des racines réelles, l'existence du choc élastique dépend de la valeur de $\sqrt{\frac{\mu}{z}}$ par rapport à la plus petite racine de l'équation :

$$1 - 2\beta^2 y^2 + y^4 = 0$$

qui est :

$$y_0 = \sqrt{\sin \psi};$$

cette quantité est toujours < 1 , donc le choc élastique aura lieu pour toutes les valeurs de ψ si :

$$\frac{\mu}{z} > 1,$$

Au contraire, si :

$$\frac{\mu}{z} < 1.$$

posant :

$$\frac{\mu}{z} = \sin \varepsilon,$$

le choc élastique n'aura pas lieu si $\psi < \varepsilon$ et aura lieu si $\psi > \varepsilon$.

On aura donc le tableau de calcul suivant :

$$\frac{\mu}{z} = \sin \varepsilon < 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta < 1, \theta = \sqrt{2} \beta^2 \int_0^{\sqrt{\frac{\mu}{z}}} \frac{dy}{\sqrt{1 - 2\beta^2 y^2 + y^4}}; \\ \beta = \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\sin \psi + \frac{1}{\sin \psi} \right) > 1 \\ \psi < \varepsilon, \theta = \sqrt{1 + \sin^2 \psi} F' \psi, \\ \psi > \varepsilon, \theta = \sqrt{1 + \sin^2 \psi} F \psi \left(\arcsin \sqrt{\frac{\sin \varepsilon}{\sin \psi}} \right); \end{array} \right.$$

$$\frac{\mu}{z} > 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta < 1, \\ \theta = \sqrt{2} \beta^2 \left[2 \int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{1 - 2\beta^2 y^2 + y^4}} - \int_0^{\sqrt{\frac{z}{\mu}}} \frac{dy}{\sqrt{1 - 2\beta^2 y^2 + y^4}} \right] \\ \beta = \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\sin \psi + \frac{1}{\sin \psi} \right) > 1, \quad \theta = \sqrt{1 + \sin^2 \psi} F' \psi. \end{array} \right.$$

Pour un ion et des molécules de dimensions données σ est déterminé, donc μ d'après (22) :

$$\mu^2 = \frac{K - 1}{8\pi\omega} \frac{e^2}{\sigma^4}.$$

Dans ces conditions, à chaque valeur de la vitesse relative g correspond une valeur de z d'après (18) :

$$z = g \sqrt{\frac{hmm_1}{m + m_1}},$$

et par conséquent une valeur de $\frac{\mu}{z}$.

Faisant ensuite varier β de 0 à ∞ on aura les valeurs de θ pour les diverses trajectoires qui correspondent à une même valeur de la vitesse relative.

Les figures (4), (5) et (6) donnent la forme de ces trajectoires pour des valeurs très différentes de $\frac{\mu}{z}$.

Supposons tout d'abord une faible valeur de la vitesse relative, telle par exemple que $\sqrt{\frac{\mu}{z}} = 2$, ce qui correspond à une *vitesse relative réduite* $\frac{\mu}{z} = 4$; les attractions jouent alors un rôle important et les trajectoires relatives sont for-

tement incurvées (fig. 70); on les a tracées pour diverses valeurs de β dont chacune correspond d'après (23) à une *distance initiale réduite* :

$$\frac{b}{\sigma} = \beta \sqrt{\frac{2\mu}{z}}$$

Supposons par exemple l'ion immobile; la trajectoire relative donne le

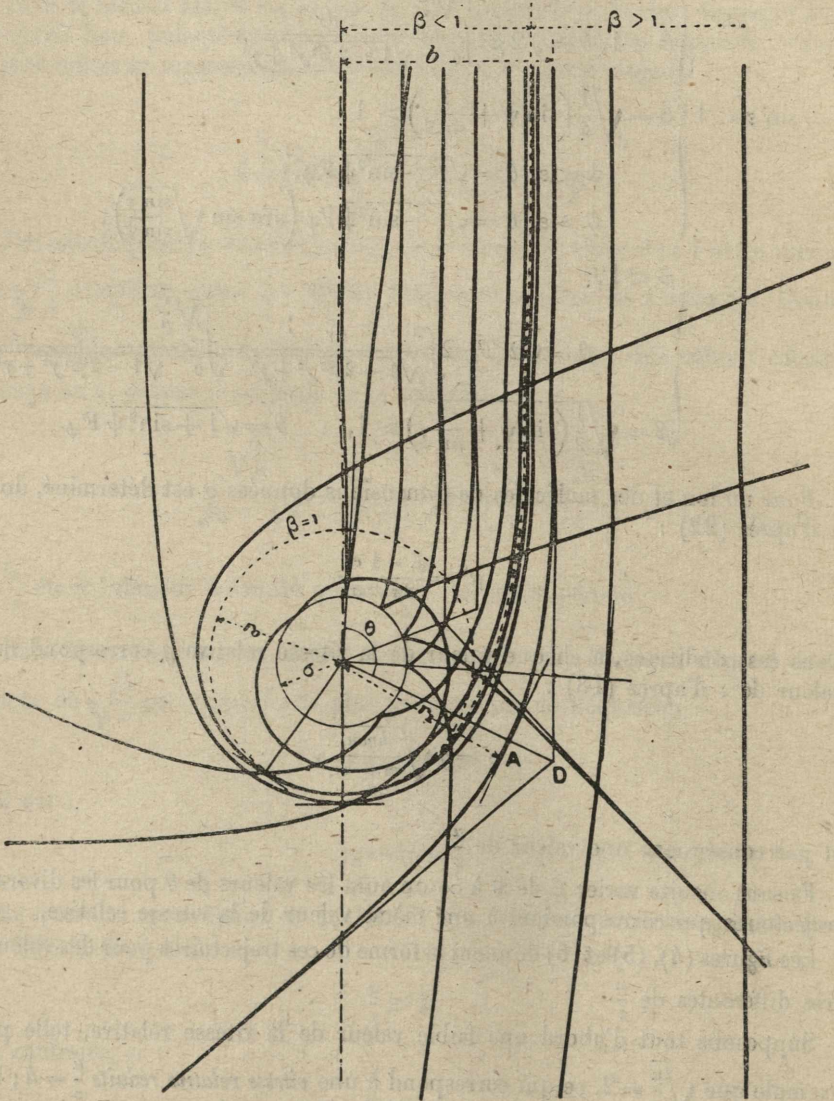


Fig. 70.

mouvement de la molécule supposée réduite à un point, l'ion ayant alors pour rayon la somme σ des rayons réels ; le cercle de rayon σ est tracé en traits pleins.

Pour une valeur suffisamment grande de β , le choc élastique n'a pas lieu,

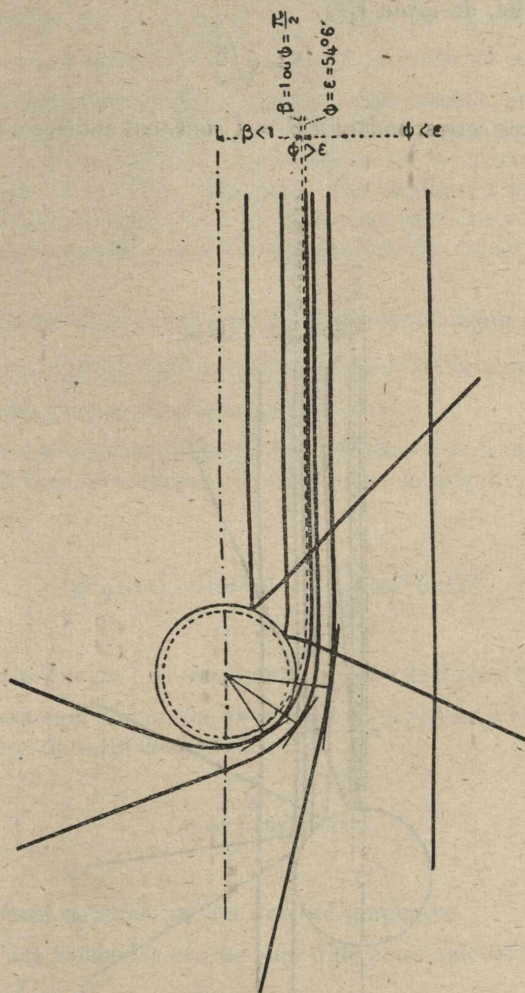


Fig. 71.

la trajectoire est simplement incurvée et se compose de deux portions symétriques séparées par le périhélie A dont la position est déterminée par la valeur θ que donne le Tableau précédent et par la valeur correspondante r_1 de la distance au centre d'attraction :

$$\frac{r_1}{\sigma} = \sqrt{\frac{\mu}{z \sin \psi}}$$

Pour la valeur considérée de $\frac{\mu}{z} > 1$, le choc élastique n'a lieu pour aucune valeur de β supérieure à l'unité.

Pour $\beta = 1$ ou $\psi = \frac{\pi}{2}$, la molécule tournera autour de l'ion suivant un cercle, tracé en pointillé, de rayon r_0

$$\frac{r_0}{\sigma} = \sqrt{\frac{\mu}{z}}$$

Les trajectoires correspondant à $\beta > 1$ sont tout entières à l'extérieur de ce cercle.

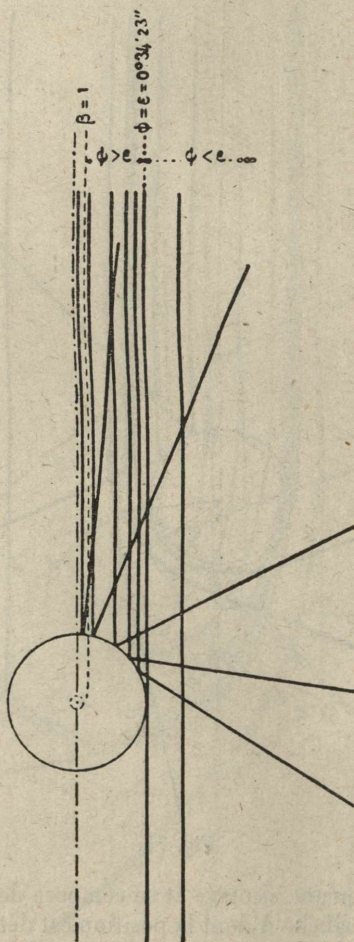


Fig. 72.

Pour $\beta < 1$, la molécule pénètre à l'intérieur du cercle et, si le choc élastique n'avait pas lieu, se rapprocherait indéfiniment du centre d'attraction. Le choc

élastique produit une réflexion qui donne à la trajectoire une seconde partie symétrique de la première par rapport au rayon qui passe par le point du choc.

Quand la vitesse relative augmente, $\frac{\mu}{z}$ diminue, les trajectoires sont moins incurvées, et le choc élastique prend plus d'importance que l'attraction au point de vue de l'échange des quantités de mouvement. La figure 71 correspond à $\frac{\mu}{z} = 0,9$. Le cercle pointillé devient intérieur au cercle de rayon σ , de sorte qu'une molécule peut subir le choc élastique, même lorsque, en l'absence de ce choc, elle ne se serait pas approchée indéfiniment du centre d'attraction, ce qui oblige, comme l'indique le Tableau, à décomposer ici la variation de β en trois régions : la région $\beta < 1$ pour laquelle le choc élastique a lieu dans tous les cas, puis une deuxième région ($\psi > \varepsilon$) où le choc élastique a lieu avant que la molécule atteigne le périhélie, et enfin une troisième ($\psi < \varepsilon$) où le choc élastique n'a plus lieu.

Enfin, si la vitesse devient très grande, comme dans la figure 72 où $\frac{\mu}{z} = 0,01$, $\sqrt{\frac{\mu}{z}} = 0,1$, le choc élastique joue le rôle essentiel et l'incurvation des trajectoires sous l'action attractive n'est plus sensible.

Pour calculer maintenant l'échange total de quantité de mouvement entre les deux gaz, il faut pour chaque vitesse calculer la quantité $\varphi(g)$.

Or on a (16) :

$$\varphi(g) = \int \cos^2 \theta b db = \frac{\mu \sigma^2}{z} \int \cos^2 \theta d\beta^2.$$

Pour chaque valeur de $\frac{\mu}{z}$ on calculera les valeurs de θ pour toutes les valeurs de β et l'on construira une courbe en portant β^2 en abscisses et $\cos^2 \theta$ en ordonnées. La surface de cette courbe est :

$$y = \int \cos^2 \theta d\beta^2,$$

cette surface étant mesurée par un procédé graphique.

En traçant une semblable courbe pour différentes valeurs de $\frac{\mu}{z}$, on aura y en fonction de $\frac{\mu}{z}$ ou de z si μ est donné :

$$\varphi(g) = \mu \sigma^2 \frac{y}{z}.$$

D'où :

$$A = \frac{32}{3} n \sqrt{\frac{\pi m m_1}{h(m+m_1)}} \mu \sigma^2 \int_0^\infty y e^{-z^2} z^4 dz,$$

et enfin la mobilité, en posant :

$$Y = f(\mu) = \int_0^{\infty} y e^{-z^2} z^4 dz,$$

$$k = \frac{e}{A} = \frac{3}{16Y \sqrt{(K-1)} \rho} \sqrt{\frac{m+m_1}{m_1}}.$$

A chaque valeur de μ , c'est-à-dire à chaque grosseur de l'ion, puisque :

$$\mu = \sqrt{\frac{(K-1) e^2}{8\pi\omega\sigma^4}},$$

correspond une valeur de Y et, par suite, de k_1 . La courbe (fig. 73) représente

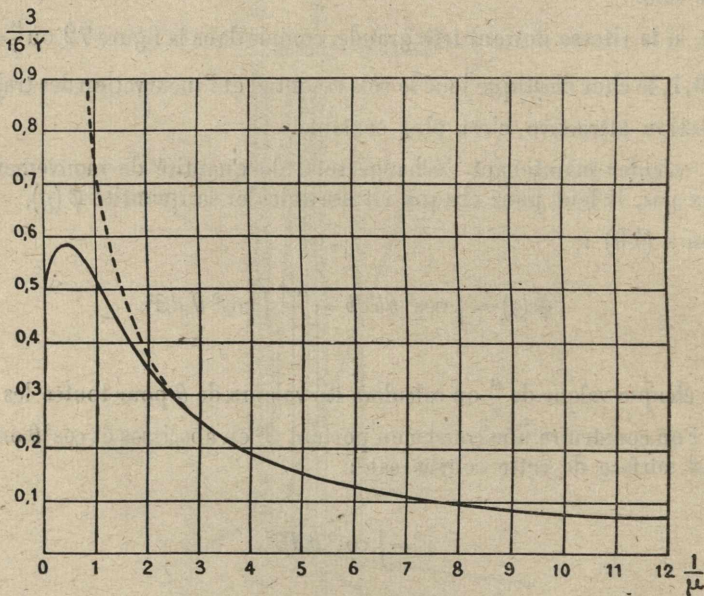


Fig. 73.

le résultat de tous ces calculs, c'est-à-dire donne en ordonnées $\frac{3}{16Y}$ en portant en abscisses :

$$\frac{1}{\mu} = \sqrt{\frac{8\pi\omega}{(K-1) e^2} \sigma^2}.$$

On peut vérifier les résultats de ce calcul en remarquant que, pour de petites valeurs de μ , $\frac{\mu}{z}$ est très petit dans toute l'étendue des valeurs intéressantes de z , c'est-à-dire que les chocs élastiques jouent le rôle essentiel, l'attraction élec-

trique devenant extrêmement faible. Dans ce cas, on a, comme pour les chocs élastiques purs,

$$\int \cos^2 \theta b db = \frac{\sigma^2}{4};$$

donc :

$$\gamma = \int \cos^2 \theta d\beta^2 = \frac{z}{4\mu};$$

d'où :

$$Y = \int_0^\infty \gamma e^{-z^2} z^4 dz = \frac{1}{4\mu} \int_0^\infty e^{-z^2} z^5 dz = \frac{1}{4\mu}.$$

D'où :

$$\frac{3}{16Y} = \frac{3\mu}{4} = \frac{3}{4 \times \frac{1}{\mu}}.$$

Quand au contraire μ est très grand, Y prend alors une valeur limite Y_0 dont la valeur correspond à l'ordonnée à l'origine de la courbe I; on a sensiblement :

$$\frac{3}{16Y_0} = 0,505.$$

Ce cas extrême correspond à une influence négligeable des chocs élastiques, c'est-à-dire au déplacement dans un gaz d'une particule électrisée de dimensions extrêmement petites, dont le déplacement à l'intérieur du gaz est gêné principalement par son attraction pour les molécules.

On aurait, pour la mobilité correspondante :

$$k_0 = \frac{0,505}{\sqrt{(K-1)\rho}} \sqrt{\frac{m+m_1}{m_1}}.$$

Cette expression de la mobilité limite, dans le cas où l'attraction du centre électrisé pour les molécules neutres joue le rôle essentiel, présente cette particularité de ne pas contenir la charge e du centre. Ceci tient à ce que les actions sur les molécules, qui tendent à gêner le déplacement, rendent $B_4(m\xi)$ proportionnel à cette charge, tandis que la force motrice dans un champ électrique donné lui est aussi proportionnelle.

Il est remarquable que la mobilité ainsi obtenue, en tenant compte seulement des attractions entre l'ion et les molécules, et nullement des chocs élastiques, a des valeurs calculées qui sont tout à fait de l'ordre de grandeur des mobilités expérimentales. Dans l'air sec à la pression atmosphérique, M. Zeleny⁽¹⁾ donne, pour les ions positifs :

$$k_1 = 408$$

(1) J. ZELENY, *Phil Trans.*, A., t. CXCIV, 1904, p. 193.

et pour les négatifs :

$$k_2 = 560,$$

en unités électrostatiques C. G. S.

Or, si l'on prend pour l'air :

$$K - 1 = 6 \times 10^{-4}, \quad \rho = 1,3 \times 10^{-3},$$

et si l'on suppose la masse d'un ion égale à celle d'une molécule $m = m_1$, il vient :

$$k_0 = \frac{0,505 \times 1,414}{\sqrt{7,8 \times 10^{-7}}} = 800 \text{ environ,}$$

k_0 étant cependant notablement plus fort que k_1 et k_2 , les chocs sont nécessaires pour expliquer la différence : *la seule attraction des ions par les molécules neutres ne suffit pas pour expliquer leur faible mobilité.*

Cherchons à déduire de nos résultats la grosseur probable des ions ; désignons par x le rapport inconnu du diamètre de l'ion à celui d'une molécule pris égal à s . On aura :

$$\sigma = s \frac{x+1}{2},$$

$$\mu = \frac{c}{s^2} \sqrt{\frac{2(K-1)}{\pi\omega}} \frac{1}{(x+1)^2},$$

μ et, par suite, $\frac{3}{16Y}$, au moyen de la courbe I, peuvent être calculés en fonction de x si l'on prend :

$$e = 3,4 \times 10^{-10}, \quad s = 3 \times 10^{-8}, \quad K - 1 = 6 \times 10^{-4}, \quad \omega = 10^6$$

avec :

$$\frac{m + m_1}{m_1} = 1 + \frac{1}{x^3}.$$

On déduit de là :

$$k = \frac{3}{16Y\sqrt{(K-1)}\rho} \sqrt{\frac{m + m_1}{m_1}} = \frac{3}{16Y\sqrt{(K-1)}\rho} \sqrt{1 + \frac{1}{x^3}}$$

en fonction de x . On peut donc construire une courbe en portant x en abscisses et la valeur théorique de k en ordonnées. On voit d'après cette courbe (fig. 74) que les valeurs expérimentales de M. Zeleny correspondent sensiblement aux valeurs $x = 2$ pour les ions négatifs et $x = 3$ pour les positifs, comme si les ions négatifs étaient formés d'une seule couche de molécules autour d'un centre électrisé de dimensions négligeables et les positifs, d'une seule couche de molécules autour d'un centre électrisé de la grosseur d'une molécule. Ceci est d'accord avec ce que l'on sait sur la petitesse du centre négatif des ions gazeux, probablement identique au corpuscule cathodique.

Sans attacher autrement d'importance à ce résultat, il me semble que de la discussion précédente ressort la nécessité de supposer à l'ion gazeux aux températures ordinaires une grosseur supérieure à celle des molécules. Un calcul approximatif, analogue aux précédents, m'a montré que la loi d'attraction plus

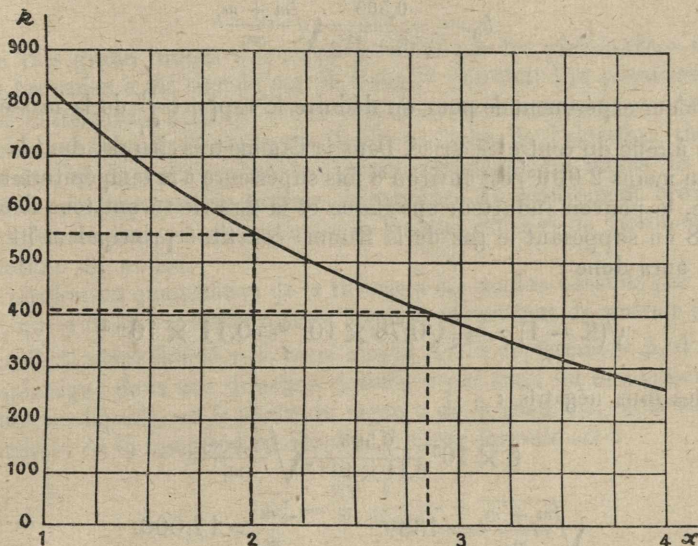


Fig 74.

précise que j'ai donnée⁽¹⁾ entre un centre électrisé et une sphère diélectrique ne suffit pas à modifier sensiblement la valeur limite k_0 obtenue en ne tenant pas compte des chocs, ou la valeur obtenue quand l'ion a la grosseur d'une molécule. L'agglomération paraît bien nécessaire. J'ai donné les raisons qui rendent tout à fait vraisemblable le résultat précédent, raisons basées sur la grandeur de l'attraction d'un ion pour une molécule au contact immédiat.

Mais il est vraisemblable, pour ces mêmes raisons, que l'agglomération doit cesser d'exister aux températures plus élevées où l'agitation thermique des molécules ne leur permet pas de rester liées à un centre électrisé. Ces centres doivent donc à eux seuls constituer les ions dans les flammes, et il est intéressant de voir ce que la formule obtenue pour k_0 permet de calculer comme grosseur de ces centres électrisés d'après les mobilités mesurées dans les flammes.

Les divers expérimentateurs⁽²⁾ s'accordent pour donner aux charges négatives une mobilité considérable, qui peut atteindre 6×10^5 dans une flamme de gaz, tandis que les positifs, beaucoup moins mobiles, atteignent seulement

(1) P. LANGEVIN, *loc. cit.*, p. 317, en note.

(2) H.-A. WILSON, *Phil. Trans.*, t. CXCII, 1899, p. 499. — E. MARX, *Annalen der Phys.*, t. II, 1900, p. 768. — F. MOREAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*

2×10^4 . Si, en raison de la petitesse du centre électrisé par rapport à l'agglomération qui constitue les ions à la température ordinaire, nous négligeons l'effet des chocs élastiques pour ne tenir compte que des attractions, nous donnerons dans la relation :

$$k_0 = \frac{0,505}{\sqrt{(K-1)\rho}} \sqrt{\frac{m+m_1}{m_1}}$$

à k_0 la valeur expérimentale pour en déduire le rapport $\frac{m}{m_1}$ de la masse d'une molécule à celle du centre électrisé. Dans la flamme très chaude, dont la température (au moins $2\ 000^\circ$) est environ 8 fois supérieure à la température absolue ordinaire, le pouvoir inducteur spécifique et la densité seront tous deux divisés par 8 en supposant le gaz de la flamme constitué principalement par de l'air. On aura donc :

$$\sqrt{(K-1)\rho} = \frac{1}{8} \sqrt{0,78 \times 10^{-6}} = 0,11 \times 10^{-3}.$$

Pour les ions négatifs :

$$6 \times 10^5 \frac{0,505}{0,11 \times 10^{-3}} \sqrt{\frac{m+m_1}{m_1}},$$

$$\sqrt{\frac{m+m_1}{m_1}} = 133. \quad \frac{m}{m_1} > 17.000.$$

Le centre électrisé qui constitue l'ion négatif dans la flamme a donc une masse 17 000 fois moindre que celle des molécules dans l'air, c'est-à-dire de l'ordre du millième de l'atome d'hydrogène.

Il est remarquable de retrouver exactement ainsi l'ordre de grandeur du corpuscule cathodique auquel les ions négatifs des flammes sont probablement identiques.

Si nous prenons au contraire les centres positifs, il vient :

$$2 \times 10^4 = \frac{0,505}{0,11 \times 10^{-3}} \sqrt{\frac{m+m_1}{m_1}},$$

$$\frac{m+m_1}{m_1} = 16,$$

le centre positif, 16 fois plus petit que la molécule moyenne dans l'air, est donc de l'ordre des atomes d'hydrogène, conformément aux résultats fournis par les mesures relatives aux rayons de Goldstein ou aux rayons α des corps radioactifs.

Il semble par conséquent possible de pousser très loin les conséquences de l'hypothèse qui attribue la conductibilité des gaz à la présence de centres électrisés. On voit qu'une théorie dynamique, tenant compte des actions mutuelles entre les centres électrisés et les molécules du gaz, se montre en complet accord avec les conceptions relatives à la nature des ions, à la température ordinaire ou aux températures élevées.