SUR LES CHOCS EXCEPTIONNELS DES MOLÉCULES GAZEUSES.

I. Étant donné une masse gazeuse en équilibre thermique, constituée par des molécules d'une espèce unique, dont les vitesses d'agitation sont réparties suivant la loi de Maxwell, nous nous proposons de calculer le nombre des chocs qui, par unité de temps et par unité de volume, s'effectuent, entre molécules, avec une *composante de vitesse normale aux sphères de choc* supérieure à une limite arbitrairement choisie.

II. Soit, selon les notations habituelles :

$$f d\omega$$

la probabilité pour qu'une molécule prise au hasard ait une vitesse comprise entre c et $c + dc$; $d\omega$ est le volume de l'élément parallélipipédique construit avec les différentielles des composantes de la vitesse c suivant trois directions rectangulaires.

L'équilibre isotherme exige, selon Maxwell, la relation :

$$f = ke^{-hmc^2}, \tag{1}$$

les constantes k et h satisfaisant aux conditions :

$$k = n\sqrt{\frac{h^3m^3}{\pi^3}}, \tag{2}$$

$$h = \frac{3}{4\alpha T}; \tag{3}$$

m est la masse d'une molécule;
n le nombre de molécules par unité de volume;
T la température absolue du gaz;
αT l'énergie cinétique moyenne de translation d'une molécule;
la constante universelle α est liée au nombre d'Avogadro N et à la constante R des gaz parfaits par la relation :

$$\alpha = \frac{3}{2}\frac{R}{N}$$

ou :

$$R = 8{,}32 . 10^7 \text{ ergs.}$$

III. Selon le mode de raisonnement habituel dans la théorie cinétique des gaz, admettons, pour conduire les calculs, que deux espèces de molécules, de masse m et m_1, sont présentes dans le gaz; soient f_1, $d\omega_1$, n_1, pour les molécules de masse m_1, les grandeurs analogues aux grandeurs f, $d\omega$, n relatives aux molécules de masse m.

Les conditions d'un choc entre une molécule m et une molécule m_1 peuvent être caractérisées par les deux paramètres b et ε, définis comme il suit[1] :

Sur la figure, M_1 est le centre de la molécule de masse m_1; la molécule de

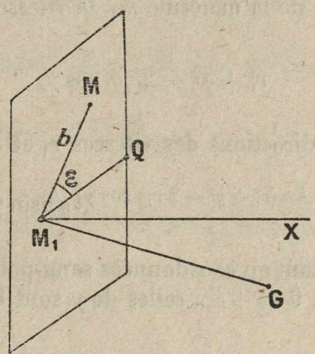

Fig. 75.

masse m se meut, avec la vitesse relative g, parallèlement à M_1G. M est le point de rencontre du centre de la molécule de masse m avec le plan P mené par M_1 perpendiculairement à M_1G. Le point M est situé à la distance b de M_1, et dans une direction faisant l'angle ε avec l'intersection M_1Q des plans P et GM_1X, M_1X étant une direction arbitraire, invariable.

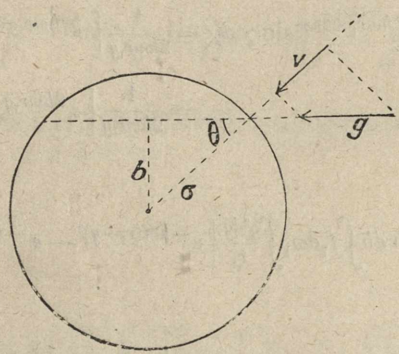

Fig. 76.

Le nombre des chocs des molécules, par unité de temps et par unité de volume, est :

$$\mathrm{V} = \int ff_1 gb\, d\omega\, d\omega_1 db\, d\varepsilon = 2\pi \int b\, db \int gff_1 d\omega\, d\omega_1.$$

(1) Nous adoptons la notation de Boltzmann, *Théorie des gaz,* traduction Gallotti, 1912, 1er volume, p. 111. — Voir aussi : P. Langevin, *Une formule fondamentale de théorie cinétique, Ann. de Ch. et de Phys.,* juin 1905.

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

Il importe de conduire des intégrations de façon à laisser en évidence dans la dernière intégrale à calculer le paramètre qui permettra de caractériser les chocs exceptionnels.

IV. Si r_1 est la vitesse de la molécule m_1, la vitesse de la molécule m a pour carré :

$$r_1^2 + g^2 - 2r_1 g \cos\gamma,$$

γ désignant l'angle des directions des vitesses r_1 et g; et par suite :

$$f d\omega = k e^{-hm(r_1^2 + g^2 - 2r_1 g \cos\gamma)} g^2 \sin\gamma \, d\gamma \, d\beta \, dg,$$

$g^2 \sin\gamma \, d\gamma \, d\beta \, dg$ représentant en coordonnées semi-polaires l'élément de volume $d\omega$; les limites de g sont 0 et $+\infty$, celles de γ sont 0 et π, celles de β sont 0 et 2π. On a donc :

$$\nu = 2\pi \int b d b \int f_1 d\omega_1 \int k e^{-hm(r_1^2 + g^2 - 2r_1 g \cos\gamma)} g^3 \sin\gamma \, d\gamma \, d\beta \, dg$$

$$= 4\pi^2 k \int b d b \int f_1 d\omega_1 \int g^3 dg \, e^{-hm(r_1^2 + g^2)} \int_0^\pi e^{2hmr_1 g \cos\gamma} \sin\gamma \, d\gamma.$$

Or :

$$\int_0^\pi e^{2hmr_1 g \cos\gamma} \sin\gamma \, d\gamma = \frac{1}{2hmr_1 g} \left[e^{2hmr_1 g \cos\gamma} \right]_\pi^0$$

$$= \frac{1}{2hmr_1 g} \left[e^{2hmr_1 g} - e^{-2hmr_1 g} \right]$$

Par suite :

$$\nu = \frac{2\pi^2 k}{hm} \int b \, db \int f_1 d\omega_1 \int \frac{g^2 dg}{r_1} \left[e^{-hm(r_1 - g)^2} - e^{-hm(r_1 + g)^2} \right]$$

Mais :

$$f_1 = k e^{-hmr_1^2},$$

et :

$$d\omega_1 = 4\pi r_1^2 \, dr_1.$$

Donc :

$$\nu = \frac{2\pi^2 k}{hm} \int b \, db \int g^2 dg \int_0^\infty r_1 \, dr_1 e^{-hmr_1^2} \left[e^{-hm(r_1 - g)^2} - e^{-hm(r_1 + g)^2} \right],$$

On a évidemment, en désignant par R_1 la dernière intégrale :

$$R_1 = \int_0^{\infty} e^{-hmr_1^2} \left[e^{-hm(r_1+g)^2} - e^{-hm(r_1+g)^2} \right] r_1 dr_1$$

$$= \int_{-\infty}^{0} \text{(même argument différentiel).}$$

$$= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[e^{-hm(2r_1^2 - 2r_1 g + g^2)} - e^{-hm(2r_1^2 + 2r_1 g + g^2)} \right] r_1 dr_1$$

$$= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[e^{-2hm(r_1 - g)^2 \frac{hmg^2}{2}} r_1 dr_1 \right.$$

$$- \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2hm\left(r_1 + \frac{g}{2}\right)^2 - \frac{hmg^2}{2}} r_1 dr_1 .$$

Posons :

$$X = r_1 - \frac{g}{2}, \qquad Y = r_1 + \frac{g}{2},$$

et substituons ; il vient :

$$R_1 = \frac{1}{2} e^{-\frac{hmg^2}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2hmX^2} \left(X + \frac{g}{2} \right) dX$$

$$- \frac{1}{2} e^{-\frac{hmg^2}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2hmY^2} \left(Y - \frac{g}{2} \right) dY = \frac{g}{2} e^{-\frac{hmg^2}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2hmZ^2} dZ,$$

Z représentant, comme X et Y, une variable quelconque susceptible de prendre toutes les valeurs de $-\infty$ à $+\infty$.

En posant :

$$-t^2 = -2hmZ^2.$$

on a :

$$R_1 = \frac{g}{2} \frac{1}{\sqrt{2hm}} e^{-\frac{hmg^2}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} dz = \frac{g}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2hm}} e^{-\frac{hmg^2}{2}}.$$

Par suite :

$$v = \frac{2\pi^3 k^2}{hm} \sqrt{\frac{\pi}{2hm}} \int_0^{\sigma} b\, db \int^{\infty} g^3 e^{-\frac{hmg^2}{2}} dg,$$

σ désignant le rayon de la sphère de choc des molécules.

Introduisons dans l'expression de v la composante normale de la vitesse relative de choc. Si v est cette composante, si θ est l'angle de la vitesse relative avec la sphère de choc, on a :

$$b = \sin \sigma\theta,$$

$$g = \frac{v}{\cos\theta}.$$

Faisons le changement de variable indiqué par ces relations, en remarquant que le déterminant fonctionnel :

$$\frac{D(b_1 g)}{D(v_1 \theta)}$$

est égal à σ; il vient :

$$(4) \qquad \nu = \frac{2\pi^3 k^2 \sigma^2}{hm}\sqrt{\frac{\pi}{2hm}}\int_0^\infty \int^{\frac{\pi}{2}} v^3 \frac{\sin\theta}{\cos^3\theta}\, e^{\frac{-hmv^2}{2\cos^2\theta}}\, dv\, d\theta \text{ [1]}.$$

---

[1] A titre de vérification des calculs ci-dessus, effectuons les intégrations indiquées. On peut écrire

$$\nu = \frac{2\pi^3 k^2 \sigma^2}{hm}\sqrt{\frac{\pi}{2hm}}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\theta\, d\theta}{\cos^3\theta}\int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{hmv^2}{2\cos^2\theta}}\, dv.$$

En posant

$$\frac{hm}{2\cos^2\theta} = \lambda.$$

la valeur de la dernière intégrale est

$$\frac{1}{2\lambda^2} = \frac{2\cos^4\theta}{h^2 m^2}.$$

par suite

$$\nu = \frac{2\pi^3 k^2 \sigma^2}{h^3 m^3}\sqrt{\frac{\pi}{2hm}}\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\sin\theta\cos\theta\, d\theta = \frac{2\pi^3 k^2 \sigma^2}{h^3 m^3}\sqrt{\frac{\pi}{2hm}};$$

et en substituant à k la valeur $n\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^2}}$, on trouve

$$\nu = n^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{hm}},$$

qui est l'expression connue du nombre de chocs par unité de temps dans l'unité de volume renfermant n molécules de rayon de choc σ.

Le nombre des chocs qui s'effectuent avec une vitesse normale supérieure à v est donc :

$$= \frac{2\pi^3 k^2 \sigma^2}{hm} \sqrt{\frac{\pi}{2hm}} \int_0^{+\infty} v^3 dv \int^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\theta}{\cos^3\theta} e^{-\frac{hmv^2}{2\cos^2\theta}} d\theta.$$

La dernière intégration est immédiate en prenant pour variable $\frac{hmv^2}{2\cos^2\theta}$; il vient :

$$\Gamma = \frac{2\pi^3 k^2 \sigma^2}{h^2 m^2} \sqrt{\frac{\pi}{2hm}} \int_0^{\infty} v e^{-\frac{hmv^2}{2}} dv.$$

Le calcul s'achève en prenant comme variable auxiliaire $\frac{hmv^2}{2}$. Finalement,

$$\Gamma = \frac{2\pi^3 k^2 \sigma^2}{h^3 m^3} \sqrt{\frac{\pi}{2hm}} e^{-\frac{hmv^2}{2}},$$

d'où :

(5) $$\Gamma = n^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{hm}} e^{-\frac{hmv^2}{2}}.$$

On voit que le nombre des chocs qui s'effectuent avec une composante normale de vitesse supérieure à v est la fraction $e^{-\frac{hmv^2}{2}}$ *du nombre total de chocs par unité de temps dans l'unité de volume :*

(6) $$\Gamma = \nu . e^{-\frac{hmv^2}{2}}$$

V. Supposons identiques les molécules de masses m_1 et les molécules de masse m; le rayon σ de la sphère de choc est alors lié à la viscosité η du gaz par la relation :

$$\eta = \frac{1}{3\pi\sigma^2} \sqrt{\frac{m}{h}}.$$

On a d'autre part, en appelant ϖ la pression du gaz :

$$n = 2\omega h.$$

La formule (5) peut donc s'écrire :

(7) $$\Gamma = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\varpi^2 h}{\eta} e^{-\frac{hmv^2}{2}}.$$

où :

$$h = \frac{N}{2RT}.$$

VI. On sait que, quelques précautions que l'on prenne pour se mettre à l'abri de toute production d'ions à l'intérieur d'un récipient clos, l'air enfermé dans ce récipient, sous la pression atmosphérique et aux températures ordinaires, possède toujours une certaine conductibilité. Il résulte d'une étude récente de M. A.-B. Chauveau [1] que, d'après les observations de Simpson et Wright, cette conductibilité résiduelle est attribuable à une production de 4 ions par seconde et par centimètre cube de gaz.

Nous avons entrepris les calculs ci-dessus pour voir si les chocs exceptionnels envisagés, en les supposant assez intenses pour dissocier les molécules, peuvent rendre compte de cette ionisation résiduelle.

Calculons donc quelle valeur il nous faudrait donner à $\frac{mv^2}{2}$ dans la formule (7) pour que Γ fût égal à 4, lorsque $T = 300$ et $\varpi = 106'$. En prenant $\eta = 2.10^{-4}$, on trouve :

$$h = 12{,}5 . 10^{12}.$$

et :

$$\frac{mv^2}{2}\ 3{,}7 . 10^{-12}\,\text{ergs}.$$

Ce nombre d'ergs est assez voisin, comme ordre de grandeur, de l'énergie nécessaire à un corpuscule pour ioniser une molécule.

D'autre part la formule (7) montre que le nombre des chocs exceptionnels tend vers zéro avec la pression ; il en est de même de l'ionisation résiduelle en vase clos.

Mais si la température s'élève d'une dizaine de degrés, la formule théorique exigerait que le nombre des chocs exceptionnels passât de 4 unités à 30 000 unités.

On ne peut donc pas rendre compte de l'*ionisation spontanée* en vase clos par les chocs exceptionnels des molécules.

On aboutit à des conclusions tout à fait analogues si l'on suppose que la probabilité qu'un choc soit suivi d'ionisation est déterminée par d'autres conditions mécaniques de choc que la vitesse relative normale.

(Manuscrit reçu le 29 avril 1913.)

---

[1] *Le Radium*, fascicules de janvier et février 1913.

IV. THÉORIE ÉLECTROMAGNÉTIQUE ET ÉLECTRONS