



La thermodynamique et les théories cinétiques

H.A. Lorentz

► To cite this version:

H.A. Lorentz. La thermodynamique et les théories cinétiques. J. Phys. Theor. Appl., 1905, 4 (1), pp.533-560. 10.1051/jphystap:019050040053300 . jpa-00241031

HAL Id: jpa-00241031

<https://hal.science/jpa-00241031>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LA THERMODYNAMIQUE ET LES THÉORIES CINÉTIQUES ;

Par M. H. A. LORENTZ ⁽¹⁾.

En physique mathématique, on se sert de deux espèces de théories qui peuvent toutes les deux nous faire comprendre dans une certaine mesure ce qui se passe dans le monde matériel, et qui sont pourtant très différentes par leur nature et par le but qu'elles se proposent. Dans les théories de la première sorte, on cherche à pénétrer le mécanisme intime des phénomènes ; on s'efforce de se représenter le mouvement des molécules, des atomes, et, comme on doit ajouter de nos jours, des ions et des électrons ; on détermine les vitesses, les dimensions, les masses et les charges électriques de ces particules extrêmement petites.

Tout cela est étranger aux théories de la deuxième espèce. Les physiciens qui préfèrent ces dernières ne s'occupent que de grandeurs qui sont plus directement accessibles à nos observations, des températures, des quantités de chaleur, des courants électriques, etc. Après avoir mesuré ces grandeurs, on établit leurs relations mutuelles et on démontre que ces relations s'accordent avec certains principes généraux, parmi lesquels la loi de la conservation de l'énergie et la seconde loi de la thermodynamique sont les plus importants.

J'ai cru que vous me permettriez, dans cette conférence que j'aurai l'honneur de faire devant vous, de vous présenter quelques réflexions sur ces deux méthodes et de jeter un coup d'œil rapide sur la manière dont elles s'appliquent à un certain nombre de cas particuliers. Je prendrai mes exemples parmi ceux qui appartiennent à la théorie de la chaleur ; j'aurai donc à parler, d'une part, de la thermodynamique et plus spécialement de la seconde loi, du principe de Carnot-Clausius, et, d'autre part, des théories cinétiques, c'est-à-dire de celles qui sont basées sur la notion d'un mouvement moléculaire. Je vous prie cependant de prendre cette dernière expression dans un sens un peu général, car ce ne seront pas seulement les molécules, mais aussi les électrons que nous supposerons animés d'une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée.

(1) Conférence faite à la Société française de Physique, le 27 avril 1905.

Tout le monde est d'accord sur le rôle important que la thermodynamique, aussi bien que la théorie cinétique, a joué dans le développement de notre science. Il serait superflu d'en énumérer de nombreux exemples. Mais permettez-moi de vous rappeler quelques résultats. La thermodynamique nous a fait prédire l'influence de la pression sur le point de congélation de l'eau; elle fournit des règles pour les variations de température qui accompagnent les changements adiabatiques, par exemple l'allongement ou la contraction d'un fil métallique, et elle est devenue le fondement d'une science nouvelle, celle des équilibres moléculaires et chimiques.

Dans presque tout ce domaine, les théories cinétiques doivent, à l'heure qu'il est, se déclarer impuissantes. En revanche, la théorie cinétique des gaz nous a dévoilé la relation qui existe entre le coefficient du frottement intérieur et celui de la conductibilité calorifique; elle a démontré, avant qu'on ne l'eût observé, que ces coefficients sont indépendants de la densité, et, en s'appuyant sur le principe de Doppler, M. Michelson en a su tirer une explication de la largeur que présentent les raies spectrales, même des gaz les plus raréfiés.

Ces résultats montrent bien, à ce qu'il me semble, que les deux théories doivent être également bien fondées et nous portent à croire que, tout bien considéré, elles ne pourront dans aucun cas être réellement antagonistes ou irréconciliables. Il est donc permis d'admettre que tous les résultats qu'on tire de la thermodynamique pourront aussi être obtenus au moyen des théories cinétiques. Si nous pouvions nous faire une idée suffisamment exacte des mouvements et des forces moléculaires dans une masse d'eau, un morceau de glace ou un fil de cuivre, il serait possible d'arriver par leur étude à calculer le point de fusion sous une pression donnée et l'échauffement produit dans le fil par une contraction brusque. On peut même présumer que, pour accomplir tout cela, il ne sera pas nécessaire d'approfondir dans tous leurs détails les mouvements invisibles à l'intérieur des corps. Le principe de Carnot-Clausius doit correspondre à quelque propriété générale de ces mouvements; il suffira donc de connaître cette propriété ou, ce qui revient au même, de donner une déduction de la seconde loi de la thermodynamique basée sur la mécanique des systèmes moléculaires.

Malheureusement, malgré les efforts des physiciens, ce problème important, qu'on trouve traité dans le dernier chapitre de la *Thermo-*

dynamique de M. Poincaré, est loin d'avoir trouvé une solution entièrement satisfaisante. Pour vous en montrer la difficulté, je me permets de préciser un peu la question, en me bornant, pour simplifier, à la considération des états d'équilibre.

Si l'on détermine un état d'équilibre d'un système quelconque par un certain nombre de paramètres $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, et un changement infiniment petit de cet état par les différentielles $d\alpha, d\beta, d\gamma, \dots$, on pourra représenter la quantité de chaleur qu'il faut communiquer au système pour que ce changement s'accomplisse par une expression de la forme :

$$(1) \quad A d\alpha + B d\beta + C d\gamma + \dots,$$

dans laquelle les coefficients $A, B, C, \dots$, seront des fonctions des paramètres. Or, la loi dont il s'agit nous apprend qu'en divisant cette expression par la température absolue T , on obtiendra une différentielle exacte ; en d'autres termes, la température est un diviseur intégrant de l'expression qu'on trouve pour la quantité de chaleur.

Il est clair qu'avant d'aborder la démonstration de ce théorème il faudra prouver que la notion de température est applicable au système. Il faudra donc rendre compte des faits expérimentaux sur lesquels cette notion se fonde et dont il suffira de rappeler le suivant :

Si trois corps se trouvent dans des états tels qu'il n'y a aucun échange de chaleur lorsqu'on met le premier en contact avec le deuxième ou le troisième, ces deux derniers pourront également être mis en contact, sans que l'un cède ou enlève de la chaleur à l'autre.

Voilà une règle bien simple, dont nous devrions tout d'abord donner une déduction générale, en n'introduisant, bien entendu, que des hypothèses qui sont applicables à tous les corps, solides, fluides et gaz. Mais, malheureusement, il y a dans cela des difficultés très graves, que jusqu'à présent il a été impossible de surmonter. Ce n'est que pour quelques cas très simples que la théorie a pu conduire à cette loi de l'équilibre de température.

Il ne faut pas croire cependant qu'on n'ait fait aucun progrès vers le but de fonder la thermodynamique sur les principes de la mécanique. On doit à Helmholtz ⁽¹⁾ des recherches importantes sur une

⁽¹⁾ HELMHOLTZ, *Studien zur Statik monocyklischer Systeme* (*Sitzungsberichte der Akad. d. Wiss.*, Berlin, pp. 159, 311 ; 1884).

classe de systèmes dont les mouvements présentent une étroite analogie avec les phénomènes de la chaleur. Ces systèmes, qu'on appelle *monocycliques*, sont caractérisés par ceci, que leur mouvement peut être entièrement défini par une seule grandeur qui joue le rôle d'une vitesse; de plus, dans le cours du mouvement, les propriétés du système ne changent en aucune façon. Pour en avoir un exemple, concevons un tube annulaire R (fig. 1) entièrement rempli d'un fluide incompressible et dont la paroi peut prendre des dimensions et des formes très variées sous l'action des pressions du fluide intérieur et d'un système de forces extérieures F qu'on lui applique. Supposons qu'il n'y ait aucun frottement, ni dans le fluide, ni entre celui-ci et la paroi; alors, le fluide, une fois mis en mouvement dans le sens des flèches, ne cessera jamais de circuler.

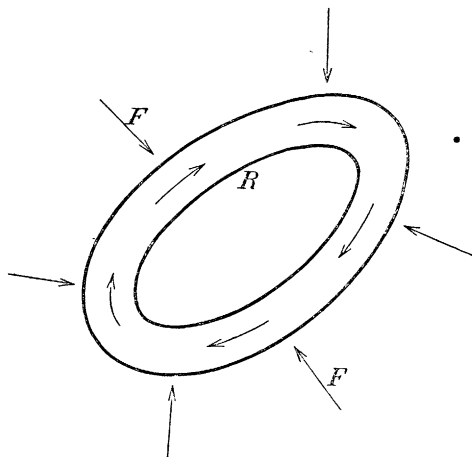


FIG. 1.

Je vais vous indiquer maintenant la ressemblance de ce système avec ceux qu'on étudie dans la théorie de la chaleur, avec une masse gazeuse, par exemple, enfermée dans un cylindre sous un piston mobile, et, pour simplifier, je donnerai au tube une forme circulaire telle que vous la voyez dans la fig. 2. Pour ne pas déranger cette symétrie, les forces extérieures doivent avoir la direction indiquée par les flèches F ou bien la direction opposée; elles doivent, en outre, être uniformément réparties sur toute la circonférence. Cela posé, on peut comparer la circulation du fluide aux mouvements

moléculaires dans le gaz, et les forces dont je viens de parler à la pression extérieure que nous exerçons sur le piston. En augmentant cette pression, vous pouvez faire descendre le piston; cela élèvera

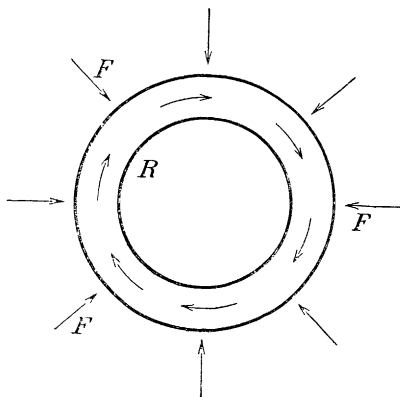


FIG. 2.

l'intensité du mouvement moléculaire. De même, lorsque, par un accroissement des forces F , vous donnez à notre anneau un diamètre plus petit, le fluide acquerra une plus grande vitesse.

Pour que l'analogie soit complète, il faut encore se figurer que, par quelque moyen, on peut agir directement sur la circulation du fluide, en l'accéléralant ou en la ralentissant par des forces dans la direction du courant ou dans le sens contraire. Le travail positif ou négatif de ces forces, disons le « travail cyclique », correspondra à une quantité de chaleur communiquée ou enlevée à la masse gazeuse.

Donnons maintenant à notre anneau un changement infiniment petit quelconque, consistant dans des variations simultanées du rayon et de la vitesse du mouvement interne. On peut alors calculer le travail cyclique et on peut démontrer que l'expression à laquelle on arrive devient une différentielle exacte après division par la valeur de l'énergie cinétique du fluide par unité de volume. Cela reste encore vrai dans le cas d'un tube de forme quelconque pour lequel la détermination de l'état exige un plus grand nombre de paramètres que pour le tube circulaire dont nous venons de parler.

Nous voilà donc bien près de la loi thermodynamique: nous n'avons plus qu'à arranger les choses de façon que l'énergie cinétique par unité de volume joue le rôle de la température. C'est ce

qu'on peut faire sans difficulté. Supposons que nous ayons un certain nombre de ces tubes annulaires et que, par quelque mécanisme qu'on pourrait bien inventer, nous puissions établir une liaison entre le mouvement du fluide dans deux tubes, cette liaison étant telle qu'elle exige l'égalité des vitesses dans les deux systèmes. Alors, si l'on fait *s'engrener*, pour ainsi dire, deux tubes pour lesquels l'énergie cinétique par unité de volume a la même valeur, leur état ne changera pas; l'énergie cinétique correspond donc bien à la température.

L'analogie que je viens de faire ressortir est certainement très curieuse, et il ne me semble pas douteux qu'avec cette théorie des systèmes monocycliques Helmholtz ait indiqué ce qui doit être le point essentiel dans une déduction mécanique de la loi thermodynamique. En effet, le mouvement moléculaire a précisément les deux propriétés que nous avons rencontrées dans le mouvement d'un système monocyclique. Son intensité peut à chaque instant être définie par une seule grandeur, par exemple par l'énergie cinétique totale du corps, et le mouvement peut continuer indéfiniment sans que cela produise le moindre changement dans l'état du système.

Mais, il faut bien le reconnaître, malgré tout cela il y a une profonde différence. Tandis que dans notre anneau le fluide se meut pour ainsi dire tout d'une pièce, les molécules des corps ont des mouvements extrêmement différents, non seulement par leur direction, mais aussi par leur vitesse. Il n'est pas permis d'appliquer immédiatement à ce mouvement irrégulier les résultats qu'on a trouvés pour le cas beaucoup moins compliqué des anneaux remplis de fluide. Les problèmes que présente un système composé d'innombrables particules demandent à être examinés séparément et par une méthode propre à ce genre de questions. Maxwell a déjà tracé la route à suivre ⁽¹⁾ en créant sa méthode statistique, qui, du reste, est très naturelle et se présente presque d'elle-même. Comme il est impossible de suivre dans la pensée les molécules individuelles, on est amené à les réunir en groupes tels que les molécules qui appartiennent au même groupe puissent être considérées comme ayant le même état de mouvement. On porte alors son attention sur le

⁽¹⁾ MAXWELL, *Phil. Mag.*, 4^e série, t. XIX, p. 49; 1860; t. XX, p. 21; 1860; t. XXXV, p. 429, 483; 1868.

nombre des molécules qui se trouvent dans un groupe déterminé et sur les changements de ce nombre d'un instant à l'autre, et on examine la part que les différents groupes ont dans les propriétés d'ensemble du système et dans les phénomènes qu'on peut observer.

Vous voyez que cela ressemble beaucoup à la statistique qu'on ferait d'une population, et vous pensez bien que l'on n'a pas à craindre que le nombre des individus, c'est-à-dire des molécules, soit trop petit pour permettre l'application des méthodes de la statistique : le nombre des molécules, même dans 1 millimètre cube d'un gaz, est tellement élevé qu'aucune population ne pourra jamais y atteindre.

La méthode statistique a été développée comme une branche de la mécanique dans le dernier livre de Gibbs : *Principes élémentaires de mécanique statistique*, et M. Boltzmann ⁽¹⁾ s'en est servi avec beaucoup de succès dans ses études sur la théorie moléculaire. Je mentionnerai un théorème très important qui a été ainsi, sinon rigoureusement démontré, du moins rendu très probable. *C'est que, pour une température donnée, toute particule individuelle quelle qu'elle soit, molécule, atome ou ion, qui prend part au mouvement moléculaire, a en moyenne, dans chaque corps, la même énergie cinétique, et que cette énergie est proportionnelle à la température absolue T, de sorte qu'elle peut être représentée par αT , où α est une constante universelle.*

C'est un résultat, ou, si vous voulez, une hypothèse dont nous aurons encore à nous servir, et vous retrouverez la constante α dans plusieurs de nos équations.

Quant à la déduction de la seconde loi de la thermodynamique, bien que nous en ayons le modèle dans la théorie des systèmes monocycliques et l'instrument nécessaire dans la méthode statistique, elle reste encore à faire. Aussi me permettez-vous de n'y plus insister.

Passons plutôt aux problèmes spéciaux que je voudrais vous présenter. Si ces problèmes sont un peu décousus et si, en les discutant, je semble quelquefois perdre de vue mon sujet principal, qui est le rapport entre la thermodynamique et les théories cinétiques, j'espère que vous voudrez bien m'en excuser.

Considérons d'abord une masse gazeuse, enfermée dans un cylindre

(1) Voir BOLTZMANN, *Leçons sur la théorie des gaz*, traduites par A. Gallotti et H. Bénard; Paris, 1902-1903.

vertical C (fig. 3) et soumise à l'action de la pesanteur. Quel sera l'état stationnaire qui s'établira dans ce système?

La thermodynamique a sa réponse toute prête. Elle exige que la température soit la même à toutes les hauteurs, car, s'il en était autrement, vous pourriez facilement imaginer une expérience dans laquelle la chaleur serait transportée d'un corps froid à un corps chaud, contrairement au principe de Carnot-Clausius.

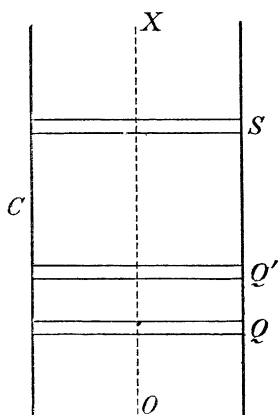


FIG. 3.

Voilà déjà un résultat qu'il semble difficile de concilier avec la théorie cinétique. En effet, au premier abord, on croirait pouvoir raisonner de la manière suivante : Une molécule qui descend aura, sous l'action de la pesanteur, un mouvement accéléré, une autre qui monte perdra en vitesse. Par conséquent, dans la partie inférieure de la colonne, on trouvera des vitesses plus grandes que dans la partie supérieure, c'est-à-dire que la température sera plus élevée à la base qu'au sommet de la colonne, puisque c'est la force vive moyenne qui détermine la température.

Heureusement, cette première difficulté peut être surmontée. Maxwell a montré ⁽¹⁾, il y a presque quarante ans, que, si l'on remplace ce raisonnement superficiel par un autre plus rigoureux, basé sur la méthode statistique, on doit en réalité conclure à l'égalité de la température dans toute la colonne.

(1) MAXWELL, *Phil. Mag.*, 4^e série, t. XXXV, p. 215; 1868.

Je vais vous indiquer la solution de Maxwell et en donner la vérification. Introduisons à cet effet trois axes de coordonnées perpendiculaires entre eux, dont le premier OX est dirigé vers en haut, et nommons ξ , η , ζ , les composantes de la vitesse d'une molécule suivant ces axes, et g l'accélération qui est produite par la pesanteur. Soit dx l'épaisseur d'une couche horizontale que nous appellerons Q, et qui est située à la hauteur x ; cette couche est regardée comme infiniment mince pour nos observations, ce qui n'empêche pas qu'elle ne contienne un nombre énorme de molécules. Parmi toutes ces particules il y en a un certain nombre pour lesquelles la première composante de la vitesse est comprise entre ξ et $\xi + d\xi$, la seconde entre η et $\eta + d\eta$, la troisième entre ζ et $\zeta + d\zeta$, les intervalles $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ étant extrêmement petits par rapport aux vitesses mêmes, mais suffisamment grands pour que le groupe de molécules qu'ils servent à déterminer soit encore très nombreux. Cela posé, on peut dire, selon Maxwell, que le nombre des molécules de ce groupe qui se trouvent à un certain moment dans la couche dx peut être représenté par l'expression :

$$(2) \quad A e^{-2ghx} e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta dx,$$

dans laquelle A et h sont des constantes.

Peut-être vous trouverez cela un peu compliqué; mais, si vous prenez en considération que cette expression renferme à elle seule toute la statistique des mouvements moléculaires et qu'elle permet d'indiquer précisément l'état du gaz à n'importe quelle hauteur, vous conviendrez que la formule est vraiment très simple.

Arrivons maintenant à la vérification. Grâce au facteur

$$e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

l'état représenté par l'expression (2) a la propriété de n'être pas dérangé par les chocs mutuels des molécules. Maxwell en a donné une démonstration que je ne reproduirai pas ici. Si je mentionne ce théorème, c'est pour avoir le droit de faire abstraction des chocs. J'aurai donc à faire voir, en admettant que chaque molécule peut librement poursuivre son chemin, que l'état n'est pas dérangé non plus par l'action de la pesanteur.

L'état du gaz sera évidemment stationnaire lorsque, dans une couche quelconque, on trouvera à chaque instant le même nombre

de particules animées d'une vitesse donnée; alors, bien que ce soient toujours de nouvelles molécules qui se trouvent dans une couche, les propriétés d'ensemble que seules on peut observer n'auront pas changé.

Soit maintenant t un intervalle de temps quelconque. Au commencement de cet intervalle, la couche dx contient un nombre de molécules donné par l'expression (2), pour lesquelles les composantes de la vitesse sont comprises entre les limites que j'ai indiquées. Mais ces molécules ne tarderont pas à quitter la couche considérée. Au bout du temps t , on les retrouve dans une couche Q' située à une hauteur que j'appellerai x' , et avec une vitesse dont les composantes peuvent être représentées par ξ' , η , ζ , la deuxième et la troisième composante n'ayant pas changé. On peut démontrer que l'épaisseur de la nouvelle couche peut être censée égale à l'épaisseur dx et que les écarts entre les valeurs extrêmes des composantes de la vitesse sont encore $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$. On voit ainsi que le nombre des molécules qui, après l'intervalle t , se trouvent dans la couche Q' , et dont les vitesses sont comprises entre ξ' et $\xi' + d\xi$, η et $\eta + d\eta$, ζ et $\zeta + d\zeta$, est donné par l'expression (2). D'un autre côté, si l'état est stationnaire et si, par conséquent, la formule (2) s'applique à tous les instants, c'est encore ce même nombre que l'on doit obtenir lorsqu'on remplace x par x' et ξ par ξ' . Il faut donc que l'on ait :

$$Ae^{-2ghx - h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = Ae^{-2ghx' - h(\xi'^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

On voit immédiatement que cela a lieu en effet, car, pour une molécule soumise à l'action de la pesanteur, les vitesses ξ et ξ' , dans le sens vertical, qu'elle possède aux hauteurs x et x' , satisfont à la relation :

$$2gx + \xi^2 = 2gx' + \xi'^2.$$

Regardons maintenant l'expression (2) d'un peu plus près. Elle contient deux facteurs dont le premier dépend seulement de x et le second de ξ , η , ζ . Cela veut dire que, lorsque x vient à changer, les nombres des molécules contenues dans les différents groupes qui se distinguent par leurs vitesses changeront tous dans le même rapport. Ainsi, si vous faites la statistique des molécules situées dans une couche Q et ensuite celle des molécules qui se trouvent dans une couche S , vous trouverez pour les différents groupes des nombres qui se distinguent par un facteur constant. C'est comme si l'on avait

affaire à deux populations et si à chaque nombre d'habitants d'un certain âge dans la première il correspondait dans la seconde un nombre deux fois plus grand d'habitants du même âge. L'âge moyen serait alors le même dans les deux cas. De la même manière vous pouvez conclure que la vitesse moyenne et l'énergie cinétique moyenne sont les mêmes à toutes les hauteurs ; la température ne varie donc pas d'une couche à l'autre.

Quant à la densité, elle est évidemment proportionnelle au facteur e^{-2ghv} . On peut démontrer que cela s'accorde avec la loi qu'on obtient dans la théorie ordinaire de l'équilibre d'une masse gazeuse : c'est la loi dont on se sert lorsqu'on veut mesurer la hauteur des montagnes par le baromètre.

Nous pourrions maintenant passer à des systèmes de plus en plus compliqués, en essayant toujours de nous en former des images conformes aux déductions thermodynamiques. Pour en avoir un exemple qui n'est pas sans un certain intérêt, nous pouvons supposer *que le gaz dont je viens de parler et que je désignerai, pour abréger, par la lettre M, puisse se décomposer en deux autres M₁ et M₂ par une dissociation aboutissant à un état d'équilibre*. En somme, on aura alors un mélange de trois gaz M, M₁, M₂, et le degré de dissociation, qui dépend de la densité, ne sera pas le même dans toute l'étendue de notre colonne verticale.

Pendant la thermodynamique exige que, malgré les variations des densités, l'équilibre subsiste simultanément dans toutes les couches horizontales. C'est de nouveau un résultat dont la théorie cinétique peut rendre compte.

Il suffit de se rappeler, ce qu'on démontre facilement, que la constante h dans notre formule (2) est proportionnelle au poids moléculaire du gaz, et de faire intervenir la loi de la dissociation bien connue de Guldberg et Waage.

En désignant par Δ , Δ_1 , Δ_2 les densités des trois gaz, nous pouvons exprimer cette loi par la formule :

$$(3) \quad \Delta = k\Delta_1\Delta_2,$$

où k est une constante et où l'on a supposé qu'une molécule du gaz M se décompose en une molécule de M₁ et une molécule de M₂. D'un autre côté, nous pouvons nommer h , h_1 et h_2 les constantes qui

entrent dans les formules de Maxwell, si on les applique aux trois corps; l'équilibre de chaque gaz considéré séparément exige alors que les densités varient d'une couche à l'autre dans les mêmes proportions que les grandeurs :

$$e^{-2ghx}, \quad e^{-2gh_1x}, \quad e^{-2gh_2x};$$

en d'autres termes, qu'elles peuvent être représentées par

$$\Delta = Ce^{-2ghx}, \quad \Delta_1 = C_1e^{-2gh_1x}, \quad \Delta_2 = C_2e^{-2gh_2x}.$$

Comme les coefficients h , h_1 , h_2 sont proportionnels aux poids moléculaires et que le poids moléculaire du gaz M est la somme de ceux de M_1 et de M_2 , on aura :

$$h = h_1 + h_2.$$

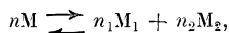
Transportons maintenant les valeurs de Δ , Δ_1 et Δ_2 dans l'équation (3); on peut diviser par le facteur e^{-2ghx} , qui est égal au produit de e^{-2gh_1x} et e^{-2gh_2x} , et notre égalité se réduit à :

$$C = kC_1C_2.$$

Comme la coordonnée x a disparu, l'équilibre peut bien exister dans toutes les couches à la fois ⁽¹⁾.

Jusqu'ici je n'ai parlé que de corps gazeux qui ont une densité tellement petite qu'ils obéissent aux lois de Boyle et de Gay-Lussac.

⁽¹⁾ Il est facile d'étendre le raisonnement précédent au cas où la réaction entre les trois gaz est représentée, dans la notation bien connue, par la formule :



n , n_1 , n_2 étant des nombres entiers quelconques. Alors, en raison de la proportionnalité des coefficients h , h_1 , h_2 et des poids moléculaires, on aura :

$$nh = n_1h_1 + n_2h_2,$$

tandis que la loi de Guldberg et Waage prend la forme

$$\Delta^n = k\Delta_1^{n_1}\Delta_2^{n_2}.$$

La condition d'équilibre

$$C^n = kC_1^{n_1}C_2^{n_2}$$

est de nouveau indépendante de la hauteur.

Les problèmes deviennent beaucoup plus difficiles lorsqu'on passe à des états de la matière plus denses. Aussi la formule si féconde par laquelle M. van der Waals a rendu compte de la continuité des états fluide et gazeux n'est-elle qu'approchée et, dans sa belle théorie des mélanges, ce physicien a-t-il dû se servir à la fois de raisonnements qui sont fondés sur la théorie moléculaire et d'autres qui appartiennent à la thermodynamique.

Pour vous donner un exemple d'un problème que la théorie cinétique n'est pas encore parvenue à résoudre, bien qu'il ne s'en faille pas de beaucoup, je dirai quelques mots de *l'équilibre d'une dissolution diluée assujettie à l'action de la pesanteur*.

Vous savez qu'on peut rattacher plusieurs propriétés d'une telle dissolution à la notion de la pression osmotique. Si nous nous servons de cette notion, nous trouverons facilement la règle qui régit les variations de la concentration dans le sens vertical.

Figurez-vous, à cet effet, que la dissolution est contenue dans un cylindre vertical qui est plongé dans le fluide dissolvant, disons dans l'eau, et dont les parois inférieures et supérieures sont semi-perméables. Selon la thermodynamique, il y aura certainement un état d'équilibre.

Appelons, dans cet état, p_1 et p_2 les pressions qui existent dans la dissolution aux bases inférieure et supérieure du cylindre, p'_1 et p'_2 les pressions qu'on trouve dans l'eau qui est en contact avec ces mêmes parois, O_1 et O_2 les pressions osmotiques à la base et au sommet de la colonne. On aura par définition :

$$p_1 - p'_1 = O_1, \quad p_2 - p'_2 = O_2.$$

Je supposerai que la section horizontale du cylindre soit égale à l'unité de surface et qu'on puisse négliger l'épaisseur des parois. Alors, si Q est le poids de la dissolution contenu dans le cylindre et Q' celui d'un volume égal d'eau, on trouve :

$$p_1 - p_2 = Q, \quad p'_1 - p'_2 = Q',$$

donc

$$(4) \quad O_1 - O_2 = Q - Q'.$$

C'est la règle cherchée, car elle nous fait connaître les différences des valeurs que la pression osmotique présente à des hauteurs différentes, et ces valeurs sont intimement liées aux concentrations.

Si l'on essaie maintenant de retrouver ce même résultat en se servant de la théorie moléculaire, on trouve que cela est, en effet, possible, pourvu qu'on admette *une* chose qu'on n'a pas encore pu démontrer rigoureusement⁽¹⁾. Si, dans un litre d'eau, vous dissolvez un peu de sel et si vous voulez que le mélange occupe encore le volume d'un litre, il faut d'abord enlever une petite quantité d'eau. On peut dire que cette petite quantité d'eau a été remplacée ou déplacée par le sel. Or, pour arriver à la formule (4), il faut admettre que, dans une dissolution qui est soumise à la pesanteur, les molécules du sel éprouvent dans leur ensemble, de la part des molécules de l'eau, une force égale et contraire au poids de l'eau déplacée.

Ce théorème, qui nous rappelle le principe d'Archimède, est d'une telle simplicité qu'on peut bien espérer pouvoir le démontrer par un raisonnement direct. Si l'on y réussit, on aura de nouveau établi l'accord avec la thermodynamique.

La conclusion qui se dégage de tous ces exemples me semble être la suivante : Bien que la thermodynamique doive rester pour longtemps notre guide le plus sûr dans le dédale des phénomènes, nous avons de bonnes raisons pour développer de plus en plus les théories cinétiques. Elles ne remplaceront pas de sitôt le principe de Carnot-Clausius, mais elles peuvent être très utiles pour élucider ce qu'on déduit des formules de la thermodynamique, qui en elles-mêmes ne parlent guère à l'imagination.

Je vous propose maintenant de continuer notre comparaison des deux manières de voir en nous plaçant dans un autre domaine de la physique.

Examinons d'abord *les phénomènes thermo-électriques*, c'est-à-dire : 1° la force électromotrice qui est produite dans un circuit composé de deux métaux par une différence des températures des contacts ; 2° le dégagement ou l'absorption de chaleur à ces contacts qui est connu sous le nom de l'effet Peltier, et 3° l'effet thermique dans un métal inégalement chauffé et parcouru par un courant électrique.

Ces divers effets sont liés entre eux par des formules thermo-

(1) LORENTZ, *Sur la théorie moléculaire des dissolutions diluées* (*Archives néerlandaises*, XXV, p. 107 ; 1892).

dynamiques que Clausius ⁽¹⁾ et lord Kelvin ⁽²⁾ ont été les premiers à développer. Lord Kelvin a même pu prédire ainsi le dernier des trois phénomènes. Il a conclu de ses équations qu'un courant électrique, qui est dirigé des parties chaudes vers les parties froides du métal, doit produire dans quelques métaux un développement et dans d'autres une absorption de chaleur, ces effets étant renversés dans tous les cas lorsqu'on renverse la direction du courant. L'expérience ne tarda pas à confirmer cette prévision de la manière la plus éclatante.

La théorie cinétique est longtemps restée en arrière, et ce n'est que dans les dernières années que M. Riecke ⁽³⁾ et M. Drude ⁽⁴⁾ ont fait à ce sujet une heureuse application de la théorie des électrons. Je vous la présenterai avec une certaine simplification que je vais d'abord justifier.

De nombreuses recherches ont montré que la masse des électrons négatifs qui constituent les rayons cathodiques et les rayons β du radium est très inférieure à celle d'un atome d'hydrogène; elle n'en est que la millième ou la deux-millième partie, de sorte qu'on peut dire que ces particules, qui sont lancées par le radium avec des vitesses énormes, sont les plus petites dont nous ayons connaissance. Au contraire, pour les électrons positifs, qui sont également émis par le radium dans les rayons α , et qu'on retrouve dans certains phénomènes de décharge électrique, on leur a toujours trouvé une masse qui est de l'ordre de grandeur de celle des atomes eux-mêmes.

Ces résultats nous conduisent à admettre que les charges positives sont toujours liées aux atomes pondérables, et nous supposons que cela soit vrai aussi pour les métaux et que ce ne soient que les électrons négatifs qui, en se déplaçant dans les espaces intermoléculaires, transportent l'électricité d'un point à l'autre.

Il est vrai que cette conception mène à des difficultés, notamment lorsqu'on veut expliquer l'influence d'un champ magnétique sur le mouvement de l'électricité dans les métaux, mais je ne m'y arrêterai pas. Peu importe du reste que notre hypothèse ne soit pas tout à fait

(1) CLAUSIUS, *Pogg. Ann.*, XC, p. 513; 1853; — *Die mechanische Wärmetheorie*, 2^e édition, Braunschweig, t. II, p. 170; 1879.

(2) W. THOMSON, *Edinburgh Roy. Soc. Trans.*, XXI; 1854.

(3) RIECKE, *Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme* (*Ann. der Physik u. Chemie*, LXVI, pp. 353, 345, 1199; 1898).

(4) DRUDE, *Zur Elektronentheorie der Metalle* (*Ann. der Physik*, I, p. 366; 1900; — III, p. 369; 1900).

conforme à la réalité ; pour notre but, il suffirait même de considérer un métal fictif ; nous pourrions donc nous borner à une seule espèce d'électrons libres.

Figurons-nous maintenant que ces particules prennent part au mouvement calorifique dont les atomes pondérables sont animés ; alors le système des électrons entre les atomes d'un métal devient un peu comparable à un gaz qui serait enfermé dans un corps poreux. Quant à la vitesse moyenne des électrons, elle doit être très élevée, si nous voulons que l'énergie actuelle moyenne ait la même valeur αT que celle d'une molécule gazeuse. Comme la masse d'un corpuscule peut être estimée à la 2000^e partie de celle d'un atome d'hydrogène, c'est-à-dire à la 4000^e partie de la masse d'une molécule de ce gaz, la vitesse d'agitation doit être plus de 60 fois plus grande que celle des molécules d'hydrogène à la même température. Cela nous donne, pour la température de 0° C., une vitesse de plus de 100 kilomètres par seconde.

Il ne faut pas croire cependant qu'avec cette vitesse énorme les électrons puissent parcourir de grandes distances en ligne droite.

En réalité, de même que les molécules d'un gaz auxquelles nous venons de les comparer, ils auront un mouvement en zigzag. Après un trajet très court, ils trouvent leur chemin barré par un atome métallique, et ils ont ainsi à subir des chocs innombrables qui les rejettent tantôt dans une direction, tantôt dans l'autre.

On peut supposer que le nombre des électrons libres par unité de volume a , dans un métal donné et à une température donnée, une valeur déterminée, cette valeur variant d'un métal à l'autre et étant pour chaque corps une fonction de la température. Cette hypothèse est très naturelle lorsqu'on imagine que les électrons mobiles ont été mis en liberté par une espèce de dissociation. En effet, le degré de cette dissociation dépendra sans doute de la température.

Avec ces données, il n'est pas bien difficile de construire une théorie de la thermo-électricité ⁽¹⁾. On peut en premier lieu expliquer la différence de potentiel qui existe entre deux morceaux de métaux différents A et B, qui se trouvent en contact, et cela d'une manière très intéressante. Supposons, pour fixer les idées, que le métal B contienne un plus grand nombre d'électrons libres que le métal A.

⁽¹⁾ LORENTZ, *The motion of electrons in metallic bodies* (*Proceedings Acad. of Sc. Amsterdam*, pp. 438, 583, 684; 1904-1905).

Alors, grâce à leur mouvement calorifique, un certain nombre de ces électrons se transportera à travers la surface de séparation du métal B vers le métal A. On peut presque dire qu'il y aura évaporation de l'électricité négative dans le premier corps et condensation dans le second. C'est comme si l'on avait placé dans une même enceinte deux sels hydratés à tensions de vapeur différentes.

Cependant, dans le cas des deux métaux, il y a une cause qui, au bout d'un temps très court, mettra fin au processus de distillation. On comprend que, dès que quelques-uns des électrons mobiles se sont portés vers le métal A, ce corps aura reçu par cela même une certaine charge négative, qui est naturellement accompagnée d'une charge positive de B. Les forces électriques qui sont exercées par ces charges s'opposeront au transport de nouveaux électrons et finiront par le faire cesser entièrement. Il y aura donc bientôt un état d'équilibre et on peut démontrer que cet état est caractérisé par une différence de potentiel qui est entièrement déterminée par les nombres N_a et N_b d'électrons que les deux métaux contiennent par unité de volume.

Il faut ajouter qu'une différence de potentiel pourrait aussi être produite par des forces moléculaires s'exerçant à de très petites distances entre les atomes pondérables et les électrons. Si, par exemple, ces derniers étaient plus fortement attirés par le métal A que par B, il en résulterait également une élévation du potentiel de B et un abaissement de celui de A. Seulement, comme ces forces moléculaires ne peuvent jamais donner lieu à un courant dans un circuit fermé, nous pouvons nous dispenser de les prendre en considération.

Voici maintenant comment on peut calculer la force électromotrice qui est mise en jeu dans un circuit thermo-électrique.

Il faut, à cet effet, avoir égard à ce que les nombres N_a et N_b sont des fonctions de la température. Il en résulte non seulement que la différence de potentiel n'est pas la même aux deux contacts, parce qu'ils ont des températures différentes, mais encore que, dans les parties homogènes du circuit, le mouvement calorifique tendra aussi à faire marcher les électrons dans une direction déterminée. En combinant ces divers effets, on arrive à une formule que je me permettrai de placer devant vos yeux. Si l'on représente par T' et T'' les températures des deux contacts et si la force électromotrice cherchée F est considérée comme positive lorsqu'elle fait naître un

courant qui va au travers du premier contact de A vers B, on a :

$$F = \frac{2\alpha}{3e} \int_T^{T'} \log \text{nat} \frac{N_b}{N_a} dT.$$

Ici, N_a et N_b ont la signification indiquée, α est la constante universelle dont nous avons déjà parlé, et e n'est autre chose que la charge électrique d'un électron. Si l'on admet avec beaucoup de physiciens que cette charge est égale à celle d'un atome d'hydrogène dans les électrolytes, on peut calculer le rapport $\frac{\alpha}{e}$. On trouve ainsi que le coefficient qui précède l'intégrale a la valeur 8700, si tout est exprimé en unités électro-magnétiques. Donc, si l'on a mesuré F en valeur absolue, on pourra conclure aux valeurs du rapport $\frac{N_b}{N_a}$. Pour deux métaux qui se trouvent aux extrémités de la série thermo-électrique, comme le bismuth et l'antimoine, on obtient pour ce rapport une valeur voisine de 4; la direction du courant montre que c'est le bismuth qui doit être le moins riche en électrons mobiles.

La route qu'il nous faut suivre pour expliquer les effets thermiques d'un courant est maintenant toute tracée. On calculera, pour un élément du circuit, le travail des forces qui agissent sur les électrons en vertu des différences de potentiel, et on aura égard en même temps à l'énergie des particules qui entrent dans cet élément et qui en sortent. En fin de compte, on trouve des formules assez simples pour l'effet Peltier et l'effet Thomson. Je puis m'abstenir de les citer. Il suffira de dire, et c'est ce qui nous intéresse spécialement aujourd'hui, qu'elles s'accordent complètement avec les résultats de Clausius et de lord Kelvin.

Voilà de nouveau un accord très remarquable entre les deux théories que nous voulions comparer. Il l'est d'autant plus qu'à vrai dire nous n'avions pas le droit de nous y attendre. En effet, d'après la théorie des électrons, les phénomènes thermo-électriques sont intimement liés à la conduction de chaleur qui a lieu dans le circuit, tandis que, dans la théorie thermodynamique, il faut précisément faire abstraction de cette conduction, qui est un phénomène irréversible. Si, en nous basant sur la mécanique moléculaire, nous voulons essayer une déduction de la seconde loi de Clausius, nous aurons à montrer pourquoi, dans l'application de cette loi à la thermo-électri-

cité, il est permis de négliger la conduction de la chaleur, bien qu'elle doive être regardée comme un phénomène essentiel.

Le dernier problème dont je me permets de vous entretenir appartient également à un domaine où la théorie des électrons et la thermodynamique se rencontrent. Je veux parler de *la théorie du rayonnement de la chaleur*. Vous savez que cette théorie a été inaugurée par les recherches célèbres de Kirchhoff et qu'on possède maintenant trois lois très importantes, celles de Kirchhoff, de Boltzmann et de Wien.

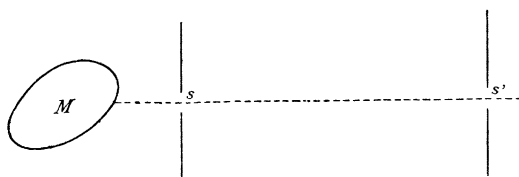


FIG. 4.

Dans ces lois, il s'agit du rapport entre le pouvoir émissif E d'un corps quelconque et son pouvoir absorbant A . Figurons-nous, pour nous rappeler le sens dans lequel Kirchhoff emploie ces termes, que devant le corps M (fig. 4) nous avons posé deux écrans dans lesquels on a pratiqué des ouvertures très étroites s et s' . Une certaine partie du rayonnement total du corps M aura lieu à travers ces ouvertures, et on peut décomposer cette partie en des rayons de différentes longueurs d'onde.

Cela posé, considérons l'intensité du rayonnement, c'est-à-dire la quantité d'énergie émise par unité de temps, en tant qu'elle appartient aux rayons dont la longueur d'onde est comprise entre les valeurs λ et $\lambda + d\lambda$. On voit facilement qu'elle est proportionnelle aux aires s et s' des ouvertures et inversement proportionnelle au carré de leur distance r . De plus, elle est proportionnelle à $d\lambda$. Elle peut donc être représentée par :

$$\frac{Ess'}{r^2} d\lambda,$$

où le facteur E sera, pour un corps donné, une fonction déterminée de la température et de la longueur d'onde λ .

Pour définir le pouvoir absorbant A , nous supposerons qu'un fais-

ceau de rayons dont la longueur d'onde a de nouveau la valeur λ soit dirigé sur le corps M à travers les ouvertures s et s' . Nous entendrons par A la fraction qui nous indique quelle partie de l'énergie incidente est retenue par le corps, et c'est le rapport :

$$\frac{E}{A},$$

dont nous aurons maintenant à parler.

La première de nos trois lois, celle de Kirchhoff ⁽¹⁾, nous enseigne que cette grandeur est indépendante de la nature du corps M. Il s'ensuit que le pouvoir émissif E aura une valeur d'autant plus élevée que l'absorption est plus forte. La plus grande valeur de E doit se trouver avec les corps qui absorbent la totalité des rayons incidents ; ce sont les corps parfaitement noirs ou, comme je dirai plus simplement, les corps noirs. Pour ceux-ci on aura $A = 1$; donc, si l'on désigne par E_n leur pouvoir émissif, on aura pour tous les autres corps :

$$\frac{E}{A} = E_n.$$

On peut donc dire que nous avons à étudier l'émission d'un corps noir comme fonction de la température et de la longueur d'onde.

Du reste, cette grandeur E_n ou $\frac{E}{A}$ admet une troisième signification, qui est très curieuse. Concevons une enceinte fermée de toutes parts dont la paroi soit parfaitement noire et soit maintenue à la température T , l'espace intérieur étant vide, je veux dire occupé par l'éther. Cet espace est alors traversé par des rayons innombrables qui s'entrecroisent dans toutes les directions, et il est par cela même le siège d'une certaine énergie. Soit D l'énergie par unité de volume, en d'autres termes la densité de l'énergie, en tant qu'elle est due aux rayons dont la longueur d'onde est comprise entre λ et $\lambda + d\lambda$. On peut démontrer que la valeur numérique de cette grandeur ne se distingue que par un facteur constant de celle de E_n ; en effet, on a :

$$D = \frac{4\pi}{c} E_n d\lambda,$$

où c représente la vitesse de la lumière.

(1) KIRCHHOFF, *Ueber das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht* (Pogg. Ann., CIX, p. 275; 1860).

Avant d'aller plus loin, il faut encore noter une chose. C'est que l'état de rayonnement qui existe à l'intérieur de notre enceinte y pourrait également être excité, si les rayons ne provenaient pas des parois L elles-mêmes (*fig. 5*), mais d'un corps noir M placé quelque part dans l'espace intérieur à l'enceinte; seulement, dans ce cas, il faudrait admettre que les parois elles-mêmes fussent parfaitement réfléchissantes. Alors, sans y ajouter de nouvelle énergie, elles ser-

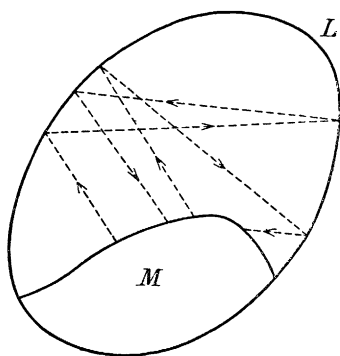


FIG. 5.

viront à répandre le rayonnement dans tout l'espace intérieur; chaque rayon parcourra cet espace jusqu'à ce qu'il rencontre le corps M lui-même, qui l'absorbera.

Enfin, et c'est le plus remarquable de tout, ce même état de rayonnement, caractérisé par la densité D de l'énergie, existera si le corps M n'est pas noir, mais quelconque, pourvu que, pour toutes les longueurs d'onde, il ait un certain pouvoir émissif, si petit qu'il soit. C'est une conséquence que Kirchhoff a déjà tirée de sa loi.

Pour chaque température T , on peut tracer une courbe qui représente E_n en fonction de la longueur d'onde, ou, comme on peut dire aussi, qui nous donne la distribution de l'énergie dans le spectre d'un corps noir. Comme l'énergie doit être très petite pour les deux extrémités du spectre, on peut présumer que la ligne aura une forme telle que vous le voyez dans la *fig. 6*. Du reste, c'est la forme qui a été trouvée expérimentalement; j'oubliais encore de vous dire que, au point de vue expérimental, le problème a été complètement résolu.

Après cette introduction, nous pouvons maintenant en venir aux

lois de Boltzmann et de Wien. Par un raisonnement thermodynamique assez subtil, le premier de ces physiciens ⁽¹⁾ a reconnu que l'aire totale comprise entre la courbe et l'axe des λ , c'est-à-dire l'énergie totale émise par un corps noir, est proportionnelle à la quatrième puissance de la température.

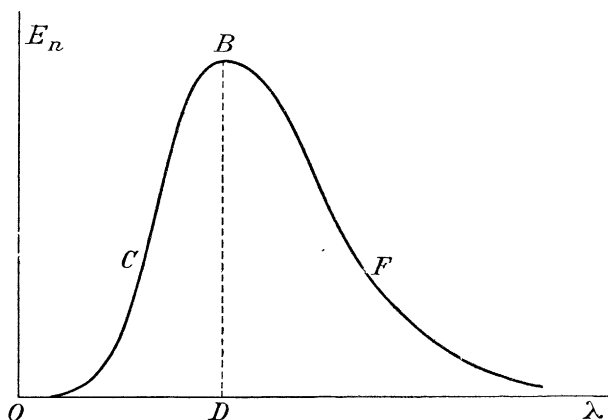


FIG. 6.

Plus tard, M. Wien ⁽²⁾ a trouvé par des considérations non moins ingénieuses que, si l'on connaît la courbe pour une température T , on peut en déduire par une transformation bien simple celle qui correspond à une autre température T' . Il faut à cet effet changer toutes les abscisses dans le rapport de T' à T et toutes les ordonnées dans celui de T^3 à T'^3 . On voit immédiatement que cela implique la loi de Boltzmann. Notons aussi que, d'après ce résultat de M. Wien, la longueur d'onde pour laquelle l'énergie est maxima et que je représenterai par λ_m (c'est la distance OD dans notre figure) doit être, comme toutes les abscisses, inversement proportionnelle à la température. Plus on élève la température, plus les petites longueurs d'onde se présenteront dans le rayonnement.

Je ne vous donnerai pas la preuve des deux lois, qui d'ailleurs ont été pleinement confirmées par les expériences. Je crois pouvoir dire

⁽¹⁾ BOLTZMANN, *Ableitung des Stefan'schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie* (*Ann. der Physik u. Chemie*, XXII, p. 291 ; 1884).

⁽²⁾ W. WIEN, *Sitzungsberichte der Akad. d. Wiss.*, Berlin, p. 53 ; 1893.

que la preuve elle-même est à l'abri de toute objection et que tous les raisonnements qu'on a dû faire intervenir sont bien fondés.

On a utilisé par exemple dans cette démonstration un théorème, qu'on déduit de la théorie électromagnétique de la lumière, d'après lequel des rayons exercent une certaine pression sur les corps qu'ils frappent. De plus, dans les raisonnements de M. Wien, il est question de la modification qui est apportée à la longueur d'onde lorsque les rayons sont réfléchis par un miroir qui se trouve en mouvement. Cette modification est déterminée par le principe bien connu de Doppler. Or, personne ne voudra mettre en doute, ni ce principe, ni l'existence de la pression exercée par le rayonnement, qui d'ailleurs a été établie expérimentalement par M. Lebedev et par MM. Nichols et Hull.

Quelle est maintenant vis-à-vis de ces résultats la position de la théorie cinétique? Rien ne lui est plus facile que d'expliquer dans ses traits généraux l'émission et l'absorption de la lumière et de la chaleur. En effet, la dynamique des électrons nous apprend qu'une particule chargée devient le centre d'un rayonnement dès qu'elle subit un changement de vitesse. Cela doit évidemment avoir lieu dans tout corps pondérable qui contient des électrons mobiles, soit que ces corpuscules exécutent des vibrations plus ou moins régulières, soit qu'ils se trouvent animés d'une agitation irrégulière, comparable à celle des molécules d'un corps chaud. D'un autre côté, les électrons peuvent être mis en mouvement ou leur mouvement peut être modifié par les forces électriques existant dans un faisceau de rayons qui les frappe; ce faisceau leur cédera une certaine quantité d'énergie qui pourra alors prendre la forme que nous appelons chaleur. Voilà l'absorption.

Cependant, vous le comprenez déjà, on ne saurait en rester là, et la théorie cinétique doit s'imposer une tâche plus difficile. Il ne suffira même pas qu'elle nous montre le mécanisme qui est à la base des lois de Boltzmann et de Wien; elle devra aussi nous faire connaître la forme de la fonction qui est représentée par notre figure, et la signification physique des deux paramètres qui déterminent les dimensions de la courbe pour une température donnée. On peut prendre pour ces paramètres, d'une part, l'aire totale, c'est-à-dire l'émission totale d'un corps noir, et, d'autre part, la longueur

d'onde λ_m qui est représentée par OD, celle pour laquelle l'émission est la plus forte.

Ce qui rend cette question particulièrement intéressante, c'est que les deux paramètres doivent être indépendants des propriétés spéciales des corps. Choisissons un corps quelconque, un morceau de métal ou un cristal de quartz. Si nous en connaissions la structure et si nous pouvions avoir raison de toutes les difficultés mathématiques, nous serions en état de calculer l'émission E et l'absorption A pour une longueur d'onde et une température arbitrairement choisies. Les résultats dépendraient des propriétés du corps considéré; ils ne seraient pas les mêmes pour le métal et pour le quartz. Pourtant les valeurs du rapport $\frac{E}{A}$ que nous trouverions pour les deux corps seraient les mêmes, nous n'en pouvons douter.

Or, comme l'une de ces valeurs est déterminée par les propriétés du métal et l'autre par celles du quartz, il faut nécessairement que ces deux substances différentes aient quelque chose de commun. Il appartient à la théorie cinétique de nous révéler en quoi consiste ce quelque chose.

Je dois mentionner ici une théorie du rayonnement très importante qu'on doit à M. Planck ⁽¹⁾. Ce savant a en effet trouvé pour la distribution de l'énergie dans le spectre d'un corps noir une formule qui s'accorde d'une manière satisfaisante avec les observations. Toutefois cette théorie sort trop du cadre de cette conférence pour que je puisse m'y arrêter.

La théorie cinétique n'a fait que le premier pas vers la solution de notre problème. En m'appuyant ⁽²⁾ sur les idées fondamentales de la théorie des électrons et sur les principes dont nous nous sommes déjà servis lorsque nous parlions de la thermo-électricité, j'ai calculé le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant d'une mince plaque de métal, en supposant la direction des rayons perpendiculaire à la plaque; mais je n'ai pu faire ces calculs que pour des longueurs d'onde très grandes. J'ai trouvé pour le pouvoir émissif :

$$E = \frac{4\pi c^2}{3\lambda^4} Ne^2 u l \Delta,$$

(1) PLANCK. *Ueber irreversible Strahlungsvorgänge* (*Ann. der Physik*, I, p. 69; 1900); — *Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum* (*Ibid.*, IV, p. 553; 1901); — *Ueber die Elementarquanten der Materie und der Elektrizität* (*Ibid.*, IV, p. 564; 1901).

(2) LORENTZ, *On the emission and absorption by metals of rays of heat of great wave-lengths* (*Proceedings Acad. of Sc. Amsterdam*, p. 666; 1902-1903).

et pour le pouvoir absorbant :

$$A = \frac{\pi c}{\alpha T} N e^2 u l \Delta.$$

Dans ces formules, e est la charge d'un électron exprimée en unités électromagnétiques, N le nombre des électrons par unité de volume, l la longueur moyenne de la distance sur laquelle ils se déplacent entre deux chocs successifs avec les atomes du métal, u la vitesse moyenne de leur mouvement calorifique, c la vitesse de la lumière dans l'éther et Δ l'épaisseur de la plaque. Comme dans nos formules précédentes, on a représenté par λ la longueur d'onde, par T la température absolue et par α la constante universelle que nous avons déjà rencontrée.

Or, si l'on divise la première expression par la seconde, les grandeurs N , l et Δ , qui varient d'une plaque de métal à l'autre, disparaissent, et on obtient pour le rapport $\frac{E}{A}$, qui doit être égal au pouvoir émissif d'un corps noir, la valeur :

$$E_n = \frac{E}{A} = \frac{4}{3} \frac{c \alpha T}{\lambda^4}.$$

Elle est indépendante des propriétés spéciales d'un corps, comme la loi de Kirchhoff l'exige. En même temps, nous avons trouvé la forme de la fonction E_n , mais il ne faut pas oublier que ce n'est que la partie extrême du côté droit de la courbe qu'on peut déterminer de cette manière.

Par une heureuse coïncidence, le résultat s'accorde avec la formule de M. Planck et aussi, ce qui mérite surtout l'attention, avec la loi de Wien. Si vous remplacez T par T' et que vous multipliez en même temps λ par $\frac{T}{T'}$, E_n sera multiplié par $\frac{T'^3}{T^3}$.

Une autre preuve qu'avec cette théorie et celle de Planck on se trouve dans la bonne voie, est fournie par la valeur de α qu'on peut en tirer lorsqu'on la compare avec les mesures de l'émission des corps noirs, ou plutôt par ce qu'on déduit de cette valeur. Le coefficient α étant déterminé, on connaît en valeur absolue l'énergie cinétique qu'une molécule gazeuse possède en moyenne à une température donnée. Ensuite, puisque l'énergie totale des molécules d'un gaz peut être déduite de la pression, on peut calculer successivement le

nombre des molécules et la masse de chacune d'elles, puis celle d'un atome d'hydrogène et des autres atomes, et enfin, en combinant les résultats avec l'équivalent électrochimique de l'hydrogène, la charge d'un ion de ce corps en unités absolues. D'après les idées modernes, la valeur de cette charge est en même temps celle de la charge d'un électron.

Je ne citerai pas tous les résultats de ces calculs qui ont été faits par M. Planck. Il suffira de mentionner qu'on trouve pour la masse d'un atome d'hydrogène :

$$1,3 \times 10^{-21} \text{ grammes,}$$

et pour la charge d'un ion de ce corps :

$$1,3 \times 10^{-20} \text{ unités électromagnétiques.}$$

On peut comparer le premier résultat au nombre donné par M. van der Waals en 1873, qui est 10^{-21} , et le second à la valeur qui résulte des recherches de M. J.-J. Thomson sur la charge d'un ion gazeux. Dans ses dernières mesures de 1903, ce physicien a trouvé pour cette charge exprimée en unités électrostatiques $3,4 \times 10^{-10}$, *soit $1,1 \times 10^{-20}$ unités électromagnétiques. Vous trouverez sans doute que l'accord est pleinement satisfaisant.

Malheureusement on ne peut pas dire dans cette théorie du rayonnement que ce n'est que le premier pas qui coûte. Ce qui reste à faire est beaucoup plus difficile. Il ressort de ce qui précède que l'énergie des molécules, représentée dans nos formules par la constante universelle α , détermine l'un des deux paramètres de notre courbe; mais il m'a été impossible de découvrir ce qui détermine le second paramètre, la valeur de la longueur d'onde λ_m . Probablement elle dépendra des propriétés des électrons, et seront-ce après tout ces propriétés qui sont à la base de l'unité que présentent les corps les plus divers dans ces questions du rayonnement. Mais il faut avouer que nous n'en savons presque rien. Il est même impossible, à l'heure qu'il est, d'expliquer nettement pourquoi, en chauffant un corps, on déplace le rayonnement vers le côté des petites longueurs d'onde, ou, pour m'exprimer plus simplement, pourquoi les corps deviennent lumineux à une certaine température.

Je terminerai par une déduction théorique⁽¹⁾ qui me semble pré-

⁽¹⁾ LORENTZ, *The theory of radiation and the second law of thermodynamics* (*Proceedings Acad. of Sc. Amsterdam*, p. 436; 1900-1901).

senter quelque intérêt. Dans les cas, et il y en a grand nombre, où il est impossible d'approfondir entièrement le mécanisme des phénomènes, on peut souvent, pour trouver au moins quelque chose, tirer parti d'un artifice qui consiste dans la comparaison de deux systèmes « semblables » ; j'entends par là que les valeurs des grandeurs géométriques ou physiques dans le premier système ne se distinguent des valeurs correspondantes dans le second que par un facteur qui est le même pour les quantités de la même espèce, par exemple pour toutes les longueurs, pour toutes les vitesses, pour toutes les masses, etc., mais qui peut varier d'une espèce à l'autre.

En se servant de cette méthode, on peut démontrer le théorème suivant : si un corps pondérable M , ayant une température T et entouré de tous côtés de parois parfaitement réfléchissantes, produit dans l'éther à l'intérieur de ces parois un rayonnement dans lequel la densité de l'énergie a une certaine valeur A , on peut toujours concevoir un deuxième corps M' dont les molécules ont en moyenne la même force vive et qui, malgré cela, produit dans l'éther une densité de l'énergie qui n'est que la huitième partie de la densité A . Il suffit à cet effet de doubler toutes les dimensions linéaires, les diamètres des molécules, des atomes et des électrons, ainsi que leurs distances mutuelles, sans rien changer aux masses, en augmentant en même temps les charges électriques dans le rapport de 1 à $\sqrt{2}$.

Si l'on ne se soucie pas des électrons et des rayons qu'ils émettent, c'est-à-dire si l'on ne sort pas des théories moléculaires ordinaires, il n'y a aucune raison de croire que le second corps M' ne pourrait pas exister. Mais, dans la théorie dont il s'agit actuellement, il n'en est plus ainsi ; il est impossible que les deux corps M et M' aient à la fois une existence réelle.

Ces deux corps auraient en effet la même température, puisque l'énergie moyenne de leurs molécules est égale. Il y aurait donc contradiction entre la loi si solidement établie de Kirchhoff et ce fait que la densité de l'énergie dans l'éther serait différente dans les deux cas. Probablement, la raison pour laquelle M et M' ne peuvent exister tous les deux doit être cherchée dans l'identité des électrons qui existent dans toute la matière pondérable qu'on trouve dans la nature ; en détruisant cette identité, nous avons construit un corps fictif qui ne se trouve pas dans la nature et qui ne pourra jamais être réalisé.

La conclusion que nous avons tirée de la considération de systèmes semblables provoque une dernière remarque au sujet de la

seconde loi de la thermodynamique. En étudiant les théories moléculaires ordinaires, nous avons eu l'impression que cette loi est applicable à tous les systèmes, sans aucune exception. Ensuite, dans notre discussion des phénomènes thermo-électriques, nous avons trouvé qu'elle peut être employée même dans un cas où on n'avait pas le droit de s'y attendre. Maintenant, au contraire, les phénomènes du rayonnement nous ont montré que le principe de Carnot-Clausius ne peut pas être vrai pour tous les systèmes imaginables ; il ne pourrait être maintenu si les deux corps que j'ai appelés M et M' pouvaient exister à la fois.

En résumé, vous voyez qu'un examen un peu attentif des théories soulève bien des questions qui ont pour nous une grande importance, si nous désirons connaître le fond même des lois que nous appliquons et les limites de leur applicabilité. Espérons que le mathématicien qui répondra à ces questions ne se fera pas trop longtemps attendre.
