

ACADÉMIE DES SCIENCES

SÉANCE DU LUNDI 9 MARS 1908.

PRÉSIDENTE DE M. H. BECQUEREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

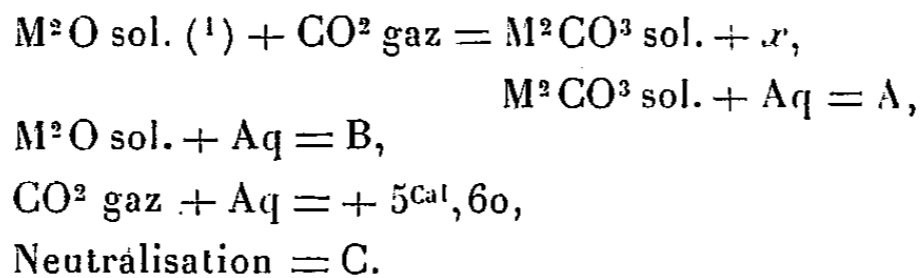
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les carbonates neutres alcalins et alcalino-terreux.*

Note de M. DE FORCRAND.

On connaît un assez grand nombre d'expériences relatives à la décomposition par la chaleur des carbonates neutres alcalins et alcalino-terreux; mais, jusqu'ici, il a été impossible de comparer les résultats de ces déterminations avec les données thermochimiques correspondantes, plusieurs nombres nécessaires pour les calculs n'étant pas connus. Je me suis proposé tout d'abord de combler ces quelques lacunes, puis de faire des comparaisons pour la série complète.

I. *Données thermochimiques.* — Les cycles sont les suivants :



La valeur de A est nulle pour Ca, Sr et Ba. Elle est connue pour Na² et K² : + 5^{Cal},62 et + 6^{Cal},54 (Berthelot). Je l'ai déterminée directement à + 15° pour Li² : + 3^{Cal},06; pour Rb² : + 8^{Cal},75, et pour Cs² : + 11^{Cal},84.

La chaleur de dissolution des oxydes anhydres est mieux connue aujourd'hui.

(¹) Ou MO pour les alcalino-terreux.

motrice de la pile du circuit récepteur peut être diminuée jusqu'à la force électromotrice d'un élément Leclanché et même d'un élément Daniell.

Ces différents effets ont été constatés avec des électrolytiques dont la pointe positive avait $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{20}$ de millimètre de diamètre.

J'ajoute une observation que j'ai faite il y a longtemps déjà. L'intensité du son au téléphone, pour une transmission donnée, est très notablement accrue, indépendamment de toute élévation de température ou de toute agitation, quand on introduit dans le circuit récepteur deux électrolytiques en série au lieu d'un seul. On augmente en même temps le voltage de la pile du circuit.

PHYSIQUE. — *Sur la théorie du mouvement brownien.*

Note de M. P. **LANGEVIN**, présentée par M. Mascart.

I. Le très grand intérêt théorique présenté par les phénomènes de mouvement brownien a été signalé par M. Gouy (1) : on doit à ce physicien d'avoir formulé nettement l'hypothèse qui voit dans ce mouvement continu des particules en suspension dans un fluide un écho de l'agitation thermique moléculaire, et de l'avoir justifiée expérimentalement, au moins de manière qualitative, en montrant la parfaite permanence du mouvement brownien et son indifférence aux actions extérieures lorsque celles-ci ne modifient pas la température du milieu.

Une vérification quantitative de la théorie a été rendue possible par M. Einstein (2), qui a donné récemment une formule permettant de prévoir quel est, au bout d'un temps donné τ , le carré moyen $\overline{\Delta_x^2}$ du déplacement Δ_x d'une particule sphérique dans une direction donnée x par suite du mouvement brownien dans un liquide, en fonction du rayon a de la particule, de la viscosité μ du liquide et de la température absolue T . Cette formule est

$$(1) \quad \overline{\Delta_x^2} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} \tau,$$

où R est la constante des gaz parfaits relative à une molécule-gramme et N

(1) GOUY, *Journ. de Phys.*, 2^e série, t. VII, 1888, p. 561; *Comptes rendus*, t. CIX, 1889, p. 102.

(2) A. EINSTEIN, *Ann. d. Physik*, 4^e série, t. XVII, 1905, p. 549; *Ann. d. Physik*, 4^e série, t. XIX, 1906, p. 371.

le nombre de molécules dans une molécule-gramme, nombre bien connu aujourd'hui et voisin de 8×10^{23} .

M. Smoluchowski (1) a tenté d'aborder le même problème par une méthode plus directe que celles employées par M. Einstein dans les deux démonstrations qu'il a données successivement de sa formule, et a obtenu pour $\overline{\Delta_x^2}$ une expression de même forme que (1), mais qui en diffère par le coefficient $\frac{64}{27}$.

II. J'ai pu constater tout d'abord qu'une application correcte de la méthode de M. Smoluchowski conduit à retrouver la formule de M. Einstein *exactement* et, de plus, qu'il est facile de donner, par une méthode toute différente, une démonstration infiniment plus simple.

Le point de départ est toujours le même : le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique entre les divers degrés de liberté d'un système en équilibre thermique exige qu'une particule en suspension dans un fluide quelconque possède, dans la direction x , une énergie cinétique moyenne $\frac{RT}{2N}$ égale à celle d'une molécule gazeuse de nature quelconque, dans une direction donnée, à la même température. Si $\xi = \frac{dx}{dt}$ est la vitesse à un instant donné de la particule dans la direction considérée, on a donc pour la moyenne étendue à un grand nombre de particules identiques de masse m

$$(2) \quad m \overline{\xi^2} = \frac{RT}{N}.$$

Une particule comme celle que nous considérons, grande par rapport à la distance moyenne des molécules du liquide, et se mouvant par rapport à celui-ci avec la vitesse ξ subit une résistance visqueuse égale à $-6\pi\mu a\xi$ d'après la formule de Stokes. En réalité, cette valeur n'est qu'une moyenne, et en raison de l'irrégularité des chocs des molécules environnantes, l'action du fluide sur la particule oscille autour de la valeur précédente, de sorte que l'équation du mouvement est, dans la direction x ,

$$(3) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} = -6\pi\mu a \frac{dx}{dt} + X.$$

Sur la force complémentaire X nous savons qu'elle est indifféremment positive et négative, et sa grandeur est telle qu'elle maintient l'agitation de la particule que, sans elle, la résistance visqueuse finirait par arrêter.

L'équation (3), multipliée par x , peut s'écrire

$$(4) \quad \frac{m}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - m \xi^2 = -3\pi\mu a \frac{dx^2}{dt} + Xx.$$

(1) M. VON SMOLUCHOWSKI, *Ann. d. Physik*, 4^e série, t. XXI, 1906, p. 756.

Si nous considérons un grand nombre de particules identiques et prenons la moyenne des équations (4) écrites pour chacune d'elles, la valeur moyenne du terme Xx est évidemment nulle à cause de l'irrégularité des actions complémentaires X , et il vient, en posant $z = \frac{dx^2}{dt}$,

$$\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} + 3\pi\mu a z = \frac{RT}{N}.$$

La solution générale

$$z = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} + C e^{-\frac{6\pi\mu a}{m}t}$$

prend la valeur constante du premier terme en *régime permanent* au bout d'un temps de l'ordre $\frac{m}{6\pi\mu a}$ ou 10^{-8} seconde environ pour les particules sur lesquelles le mouvement brownien est observable.

On a donc, en régime permanent d'agitation,

$$\frac{d\bar{x}^2}{dt} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a},$$

d'où, pour un intervalle de temps τ ,

$$\bar{x}^2 - x_0^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} \tau.$$

Le déplacement Δ_x d'une particule est donné par

$$x = x_0 + \Delta_x,$$

et, comme ces déplacements sont indifféremment positifs et négatifs,

$$\overline{\Delta_x^2} = \bar{x}^2 - x_0^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} \tau;$$

d'où la formule (1).

III. Un premier essai de vérification expérimentale vient d'être fait par M. T. Svedberg (1), dont les résultats ne s'écartent de ceux fournis par la formule (1) que dans le rapport de 1 à 4 environ et s'approchent davantage de ceux calculés par la formule de M. Smoluchowski.

Les deux démonstrations nouvelles que j'ai obtenues de la formule de M. Einstein, en suivant pour l'une d'elles la marche amorcée par M. Smoluchowski, me paraissent écarter définitivement la modification proposée par ce dernier.

(1) T. SVEDBERG, *Studien zur Lehre von den kolloïden Lösungen*. Upsala, 1907.

D'ailleurs, le fait que M. Svedberg ne mesure pas réellement la quantité $\bar{\Delta}_x^2$ qui figure dans la formule et l'incertitude sur le diamètre réel des granules ultramicroscopiques qu'il a observés appellent de nouvelles mesures faites de préférence sur des granules microscopiques de dimensions plus faciles à connaître exactement, et pour lesquels l'application de la formule de Stokes, qui néglige les effets d'inertie du liquide, est certainement plus légitime.

ACOUSTIQUE. — *Flammes sonores renforçant plusieurs sons.*

Note de M. G. ATHANASIADIS, présentée par M. Lippmann.

Tubes à flammes à deux sons. — I. L'harmonica chimique peut donner en même temps deux ou plusieurs sons à cause de la coexistence de différents mouvements vibratoires de la flamme. Pour cela, nous introduisons une flamme manométrique dans un tube de verre et, en réglant la hauteur de la flamme et la longueur du tube de verre, nous pouvons entendre ensemble le son propre de la flamme (qui est de la même hauteur que celui du tuyau) et le son de l'harmonica chimique.

Pour y arriver, la flamme rendant le son du tuyau, il faut abaisser le tube de la flamme jusqu'au moment où le son de l'harmonica commence à se produire. Nous réglons alors la hauteur de la flamme de manière à faire coexister les deux sons et nous pouvons changer à volonté leurs intensités relatives.

La coexistence des deux sons ainsi que l'intensité relative peuvent être montrées par le miroir tournant et surtout avec une flamme d'acétylène, avec laquelle les images obtenues sont bien distinctes (1). L'expérience réussit avec une flamme de gaz, mais mieux encore avec une flamme d'hydrogène ou d'acétylène. (Dans un tube de longueur 86^{cm} et 3^{cm},4 de diamètre, qui donne le son sol_2 , nous faisons entrer une flamme d'acétylène, produisant le son sol_3 du tuyau sonore.)

Il est possible de faire coexister trois ou plusieurs sons. Il suffit pour cela de donner à la flamme simultanément les vibrations qui proviennent des capsules manométriques de deux ou de plusieurs tuyaux sonores.

II. Si l'on souffle un courant d'air ou d'un autre gaz (oxygène ou acide carbonique) par un second tube de verre dont l'orifice (d'un diamètre de 1^{mm}-2^{mm}) est situé plus bas que l'orifice du tube de la flamme, le son de l'harmonica s'éteint, mais il se reproduit quand nous interrompons le cou-

(1) Les images des flammes peuvent être projetées sur un écran au moyen d'une lentille et d'un miroir tournant ou d'un miroir concave oscillant.