

BULLETIN INTERNATIONAL  
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES  
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER  
DER  
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN  
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

ANNÉE 1906.



 CRACOVIE  
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ  
1907.

sèche. 1 — brunissement du tissu du coeur, 2, 2, 2 taches brunes sous-épidermiques. Phot. en 1904.

Fig. 32. Grandes cavernes dans la pulpe des betteraves potagères. Phot. en 1904.

Fig. 33. Betteraves potagères fortement attaquées par la pourriture sèche. Cavernes ouvertes déjà à l'extérieur. Phot. en 1904.

Fig. 34. Excroissance sur la racine d'une betterave sucrière. — 1905.

Fig. 35. La même exeroissance coupée, pour montrer les cavernes internes et la destruction du tissu. Phot. en 1905.

16. M. MARIE SMOLUCHOWSKI. O średniej drodze cząsteczek gazu i o związku jej z teorią dyfuzji. (*Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d'un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion*). Mémoire présenté par M. Lad. Natanson, m. t.

§ 1. Une des notions fondamentales de la théorie cinétique des gaz est le chemin „libre“ moyen  $\lambda$  — c'est-à-dire la valeur moyenne de la distance parcourue en ligne droite par une molécule dans l'intervalle entre deux chocs consécutifs. Cette notion est due à Clausius et est liée avec la théorie que Clausius a donné et qui considère les molécules comme des sphères rigides. On sait que Maxwell, corrigeant le calcul de Clausius, a donné une formule exacte pour la détermination de cette grandeur en fonction des dimensions des molécules. Malgré de nombreuses tentatives on n'a pas encore réussi à établir une relation exacte entre la quantité  $\lambda$  et les phénomènes de la viscosité, de la conductibilité thermique et de la diffusion. Par conséquent les valeurs de  $\lambda$  données ordinairement, déduites au moyen d'une théorie inexacte, ne peuvent être considérées que comme des vagues approximations.

Quoi qu'il en soit, les mouvements „libres“ des molécules sont connus, au moins au point de vue qualitatif; mais il paraît qu'on n'a pas encore étudié les mouvements moléculaires résultant de la combinaison de plusieurs parcours libres, par l'action des chocs successifs; c'est un problème qui semble offrir un certain intérêt au point de vue théorique.

On peut attaquer ce problème par deux voies différentes: dans le premier cas (*a*) c'est la distance droite entre le point de départ et le lieu définitif que la molécule atteint dans un certain temps, en poursuivant son chemin en zigzag, dans le second cas (*b*) c'est la distance atteinte après un certain nombre de

collisions, qu'il s'agit de calculer. Ces deux problèmes donnent naissance aux deux notions suivantes: *a*) à la notion du chemin moyen parcouru dans un certain temps, *b*) à la notion de la distance moyenne parcourue jusqu'à la *n*-ième rencontre. Un cas spécial de la dernière serait (pour  $n = 1$ ) le chemin „libre“ moyen.

La supériorité de la notion (*a*) à (*b*) consiste dans ce qu'elle n'est pas astreinte à l'hypothèse des sphères rigides. La distance parcourue dans un temps donné est une grandeur bien définie aussi dans le

cas, où des forces intermoléculaires quelconques (p. ex.  $\frac{1}{r^{15}}$  d'après

Maxwell) entraînent les molécules sur des chemins de courbure continue. Mais l'évaluation de cette grandeur (*a*) est plus difficile que celle de la quantité (*b*). Même pour un temps plus court que la durée moyenne du mouvement libre, il faudrait tenir compte d'une certaine probabilité d'un, de deux, de trois, . . . chocs, et de la possibilité des chemins en zigzag, qui en résulteraient, ce qui provoque une extrême complication dans les calculs. Pour un temps comparativement long, au contraire, ces raisonnements deviennent plus simples, parce qu'alors la valeur de (*a*) coïncide avec la valeur correspondante de (*b*). Cela résulte des lois fondamentales de la probabilité, qui exigent dans notre cas que le nombre des collisions accidentelles *n* dans le temps *t* soit relativement d'autant plus rapproché du nombre moyen *N*, correspondant à ce temps, que celui-ci est plus grand. Par conséquent, les deux fonctions, désignant le même chemin, l'une en fonction de *t*, l'autre en fonction de *n*, deviennent identiques dans ce cas limite.

§ 2. Ce qui précède peut être illustré par un calcul très simple, en faisant la supposition (ce que nous accepterons aussi dans ce qui suit) que l'influence de la vitesse de la molécule sur son  $\lambda$  peut être négligée, ou ce qui revient au même, que les molécules ont toujours la même vitesse.

On sait alors que la probabilité d'un chemin *x* parcouru sans collision est:

$$p_0 = e^{-\frac{x}{\lambda}}, \quad (1)$$

la probabilité du mouvement libre pendant le temps *t* est donc

$$p_0 = e^{-\frac{vt}{\lambda}}. \quad (2)$$

On obtient la probabilité d'un mouvement tel que la molécule subisse une collision dans ce temps  $t$ , en multipliant la probabilité d'une collision dans le temps  $\Theta \dots \Theta + d\Theta$ , c'est-à-dire  $\frac{c}{\lambda} e^{-\frac{c\Theta}{\lambda}} d\Theta$ , par la probabilité d'un mouvement libre du moment  $\Theta$  jusqu'à  $t$ , c'est-à-dire  $e^{-\frac{c(t-\Theta)}{\lambda}}$ , et en intégrant cette expression d'après  $d\Theta$  entre les limites zéro et  $t$ :

$$(3) \quad p_1 = \int_0^t \frac{c}{\lambda} e^{-\frac{c\Theta}{\lambda}} d\Theta e^{-\frac{c(t-\Theta)}{\lambda}} = \frac{ct}{\lambda} e^{-\frac{ct}{\lambda}}.$$

D'une manière analogue on obtient la probabilité de deux collisions pendant  $t$ :

$$p_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{ct}{\lambda} \right)^2 e^{-\frac{ct}{\lambda}},$$

en général, la probabilité de  $n$  collisions:

$$(4) \quad p_n = \frac{1}{n!} \left( \frac{ct}{\lambda} \right)^n e^{-\frac{ct}{\lambda}},$$

La somme des  $p$  est égale à l'unité:  $\lim (p_1 + p_2 + \dots p_n) = 1$ , puisqu'il est certain qu'il y aura un nombre quelconque de collisions (y compris zéro) pendant le temps  $t$ . Des considérations analogues

s'appliquent aux intégrales  $\int_0^\infty \frac{c}{\lambda} p_k dt$ .

En désignant  $\frac{ct}{\lambda}$ , ce qui représente le nombre normal des chocs dans le temps  $t$ , par  $N$  et en développant  $n!$  d'après la formule d'approximation bien connue, on peut transformer (4) en:

$$(5) \quad p_n = \frac{1}{\sqrt{2n\pi}} \left\{ \frac{N}{n} e^{1 - \frac{N}{n}} \right\}^n,$$

ce qui donne la loi approximative de la distribution des chocs:

$$(6) \quad p_n = \frac{1}{\sqrt{2N\pi}} e^{-\frac{N\delta^2}{2}}$$

où l'on a posé  $\frac{N}{n} = 1 + \delta$ .

Il en résulte que la possibilité d'un écart  $\delta$  à partir d'un nombre normal  $N$  de collisions est d'autant moindre que le nombre  $N$  est plus grand.

§ 3. Dans ce qui suit, nous examinerons surtout ce cas limite d'un grand  $N$ , où les deux notions exposées plus haut se confondent. La question fondamentale peut être énoncée de la manière suivante: Observons les molécules, se déplaçant par suite de leurs mouvements, apparemment irréguliers, en zigzag, et demandons-nous quelle est la probabilité qu'une molécule atteigne dans un temps  $t$  un déplacement compris entre les coordonnées  $x, y, z, x + dx, y + dy, z + dz$ , par rapport à sa position initiale. Pour simplifier le calcul nous ferons la même supposition que ci-dessus:  $\alpha$ ) que  $\lambda$  est une quantité constante, et, en outre.  $\beta$ ) que la probabilité de la naissance d'un mouvement par suite de chaque collision est la même dans toutes les directions de l'espace.

Cette supposition  $\beta$ ) n'est exacte que dans le cas, où le centre de gravité des deux molécules est en repos; dans le cas contraire elle entraînera une certaine erreur, que nous discuterons plus loin. C'est la même inexactitude à laquelle nous avons fait allusion au commencement du § 1 et qui se retrouve, sous une forme plus ou moins apparente, dans tous les calculs de la théorie ordinaire des sphères rigides<sup>1)</sup>. C'est aussi ce que nos résultats auront de commun avec la théorie ordinaire: ils ne donneront pas des valeurs exactes, mais des indications qualitatives. Nous verrons cependant que quelques conclusions pourront tout de même être considérées comme exactes.

§ 4. Il sera utile de faire le calcul, d'abord en le simplifiant par la supposition que le chemin parcouru par chaque molécule soit toujours égal à  $\lambda$ . Dans ce cas chaque collision peut avoir lieu avec la même probabilité dans un point quelconque d'une sphère de rayon  $\lambda$ , construite autour du point, où la collision antérieure s'est faite. La probabilité que le lieu de la première collision soit compris entre les abscisses  $x \dots x + dx$  sera définie par le rapport entre l'aire de l'anneau  $y$  correspondant et la surface totale de la sphère:

$$p_1(x) dx = \frac{dx}{2\lambda} . \quad (7)$$

<sup>1)</sup> Voir, p. ex., Boltzmann: Gastheorie I, p. 95.

La probabilité d'un premier choc dans un point quelconque  $\xi$ , situé dans l'intervalle  $x + \lambda, x - \lambda$ , et d'un second choc dans  $x \dots x + dx$  sera:

$$(8) \quad p_2(x) dx = \frac{dx}{2\lambda} \int_{x-\lambda}^{x+\lambda} p_1(\xi) d\xi.$$

De même la probabilité d'un  $n$ -ième choc dans  $x \dots x + dx$ :

$$(9) \quad p_n(x) dx = \frac{dx}{2\lambda} \int_{x-\lambda}^{x+\lambda} p_{n-1}(\xi) d\xi.$$

L'évaluation des  $p$  successifs peut se faire aisément d'après cette formule, mais les résultats deviennent très compliqués pour des grands  $n$  à cause de la discontinuité de  $p_1$ .

On évite cette difficulté en transformant la fonction  $p_1$  par moyen de l'intégrale de Fourier:

$$(10) \quad p_1(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} p_1(a) \cos q(x-a) da = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin q\lambda}{q\lambda} \cos qx dq$$

d'où l'on tire

$$(11) \quad p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left( \frac{\sin q\lambda}{q\lambda} \right)^n \cos qx dx$$

ce qui pour des nombres  $n$  grands se transforme, en développant  $\frac{\sin z}{z} = 1 - \frac{z^2}{3!} + \frac{z^4}{5!} + \dots$  et en négligeant les termes d'ordre supérieur, en:

$$(12) \quad p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{n(q\lambda)^2}{6}} \cos qx dq = \sqrt{\frac{3}{2n\pi}} \frac{e^{-\frac{3x^2}{2n\lambda^2}}}{\lambda}$$

où l'on a employé la formule

$$\int_0^{\infty} \cos \alpha z e^{-\beta z^2} dz = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} e^{-\frac{\alpha^2}{4\beta}}$$

Il en résulte la probabilité que la molécule ait atteint un déplacement  $x \dots x + dx$  dans un temps  $t$  (égal à  $\frac{n\lambda}{c}$ ):

$$p_n(x) dx = \sqrt{\frac{3}{2\pi ct\lambda}} e^{-\frac{3x^2}{2ct\lambda}} dx. \quad (13)$$

On en déduit le chemin moyen parcouru dans ce temps, d'une façon analogue à (31):

$$\bar{r}_n = \sqrt{\frac{8n}{3\pi}} \lambda. \quad (14)$$

Remarquons encore que le carré moyen du chemin peut être obtenu aussi par une méthode directe très simple: le carré moyen de la distance  $r$  entre les points d'une sphère et un point donné est égal à la somme des carrés du rayon  $a$  de la sphère et de la distance  $b$  entre son centre et le point donné, puisque le terme dernier de l'expression  $r^2 = a^2 + b^2 + 2ab \cos \theta$  a la valeur moyenne zéro. Il en résulte que le carré moyen de la distance atteinte au moment du  $n$ -ième choc est égal à la somme des carrés des chemins libres précédents. c'est-à-dire:

$$r_n^2 = \lambda^2 n, \quad (15)$$

cette expression est valable pour un  $n$  quelconque.

§ 5. Essayons maintenant d'effectuer le calcul avec plus d'exactitude, en supprimant la supposition du § 4. On sait que les molécules n'ont pas toutes le même libre parcours  $\lambda$ . La probabilité d'en trouver une qui s'est éloignée d'une distance  $\rho$  du point de départ sera  $e^{-\frac{\rho}{\lambda}}$ . Il y aura  $e^{-\frac{\rho}{\lambda}} \frac{d\rho}{\lambda}$  chocs dans la couche sphérique d'é-

paisseur  $d\rho$ , dont une partie, définie par le rapport  $\frac{2\pi\rho dx}{4\pi\rho^2} = \frac{dx}{2\rho}$  sera comprise entre les abscisses  $x$  et  $x + dx$ ; ainsi la probabilité pour qu'une collision ait lieu dans la distance  $x \dots x + dx$ , sera en somme:

$$p_1(x) dx = \int_{\rho=x}^{\rho=\infty} \frac{e^{-\frac{\rho}{\lambda}}}{2\lambda\rho} d\rho dx = \frac{dx}{2\lambda} \int_x^{\infty} \frac{e^{-\frac{\rho}{\lambda}}}{\rho} \quad (16)$$

où pour des abscisses négatives doit être prise la valeur absolue

de  $x$ . La double valeur de l'intégrale de cette fonction entre les limites 0 et  $\infty$  doit être égale à l'unité, ce qui peut être vérifié aisément par intégration partielle. Donc, nous savons que  $p_1(z) dz$  sera la probabilité d'une première collision dans la couche  $z \dots z + dz$ , et que  $p_1(x-z) dz$  sera la probabilité d'une collision dans  $x \dots x + dx$  pour une molécule qui est sortie de  $z$ . Par conséquent la probabilité totale d'une première collision dans un point quelconque et d'une deuxième dans  $x \dots x + dx$  sera:

$$(17) \quad p_2 x(dx) = dx \int_{-\infty}^{+\infty} p_1(z) p_1(x-z) dz :$$

d'une manière analogue la probabilité d'une troisième collision dans  $x \dots x + dx$ :

$$p_3 x(dx) = dx \int_{-\infty}^{+\infty} p_2(z) p_1(x-z) dz$$

et, en général

$$(18) \quad p_n x(dx) = dx \int p_{n-1}(z) p_1(x-z) dz .$$

L'évaluation dans ces expressions ne peut pas être faite immédiatement par la méthode du § 4 à cause de la forme plus compliquée de  $q$ . Mais si on les transforme par intégration partielle:

$$\begin{aligned} \int p_{n-1}(z) p_1(x-z) dz &= p_1(x-z) \int p_{n-1}(z) dz + \\ &+ \int dz p'_1(x-z) \int p_{n-1}(z) dz \end{aligned}$$

et si l'on considère que  $p_1$  disparaît pour  $+\infty$  et  $-\infty$ , on obtient la formule:

$$(19) \quad p_n(x) = - \int_{-\infty}^{+\infty} dy p'_1(y) \int p_{n-1}(z) dz$$

où l'on a posé  $x - z = y$ , ce qui se prête à la substitution de  $p'_1(y)$  dérivé de (16):

$$(20) \quad p'_1(y) = - \frac{1}{2\lambda} \frac{e^{-\lambda y}}{y}$$

dans laquelle l'exposant contient la valeur absolue de  $y$ . Or, l'intégrale se divise en deux parties, entre les limites  $-\infty, 0$  et  $0, +\infty$ , qui peuvent être réunies, si l'on substitue la variable, avec signe inverse, dans la première. Ainsi on obtient la forme voulue:

$$p_n(x) = -\frac{1}{2\lambda} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y} \left[ \int_0^{x-y} - \int_0^{x+y} p_{n-1}(z) dz \right] dy. \quad (21)$$

Afin de pouvoir employer cette équation à l'évaluation successive des  $p$ , transformons  $p_1$  dans (16) à l'aide de l'intégrale de Fourier (10):

$$\begin{aligned} p_1(z) &= \frac{1}{2\lambda\pi} \int_0^{\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} \cos q(z-a) \int_{|z|}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\rho}{\lambda}}}{\rho} d\rho da = \\ &= \frac{1}{2\pi\lambda} \int_0^{\infty} dq \int_0^{\infty} [\cos q(z-a) + \cos q(z+a)] \int_z^{\infty} \frac{e^{-\frac{\rho}{\lambda}}}{\rho} d\rho da \end{aligned}$$

ce qui donne, par intégration partielle d'après  $\alpha$ :

$$p_1(z) = \frac{1}{\pi\lambda} \int_0^{\infty} \frac{dq \cdot \cos qz}{q} \varphi(q) \quad (22)$$

où la fonction  $\varphi$  signifie:

$$\varphi(q) = \int_0^{\infty} \sin q\alpha \frac{e^{-\frac{\alpha}{\lambda}}}{\alpha} d\alpha. \quad (23)$$

En introduisant cette expression dans (21), on obtient:

$$\begin{aligned} p_2(x) &= -\frac{1}{2\lambda^2\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y} dy \int_0^{\infty} \frac{dq}{q^2} \varphi(q) \left[ \sin q(x-y) - \sin q(x+y) \right] \\ &= \frac{1}{\lambda^2\pi} \int_0^{\infty} dq \cos qx \left[ \frac{\varphi(q)}{q} \right]^2 \end{aligned} \quad (24)$$

et dans le cas général:

$$(25) \quad p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \frac{\varphi(q)}{q\lambda} \right]^n \cos qx \, dq.$$

Cette équation se simplifie par le développement de  $\sin q\alpha$ ,

$$(26) \quad \varphi(q) = q\lambda \left[ 1 - \frac{(q\lambda)^2}{3} + \frac{(q\lambda)^4}{5} - \dots \right] = \operatorname{arctg}(q\lambda)$$

et par l'omission des termes d'ordre supérieur et devient tout-à-fait analogue pour des grands nombres  $n$  à l'équation (12):

$$(27) \quad p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{nq^2\lambda^2}{3}} \cos qx \, dq = \frac{1}{2\lambda} \sqrt{\frac{3}{\pi n}} e^{-\frac{3x^2}{4n\lambda^2}}$$

Done, la probabilité pour qu'une molécule subisse un déplacement  $x \dots x + dx$ , dans le temps  $t$  (grand en comparaison avec le temps du mouvement libre) est:

$$(28) \quad p_n(x) dx = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{\beta^2 x^2}{t}} dx$$

où  $\beta$  signifie le coefficient  $\sqrt{\frac{3t}{4n\lambda^2}} = \sqrt{\frac{3}{4c\lambda}}$ , et, en général, la probabilité d'un déplacement caractérisé par les composantes  $x, y, z$  sera:

$$(29) \quad p_n(x, y, z) dx dy dz = \left[ \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} \right]^3 e^{-\frac{\beta^2 (x^2 + y^2 + z^2)}{t}} dx dy dz.$$

Le déplacement moyen en  $x$  (positif ou négatif) sera donc:

$$(30) \quad \bar{x} = \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{t}{\pi}}$$

la distance moyenne radiale:

$$(31) \quad \bar{r} = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{t}{\pi}} = \frac{4\lambda}{\sqrt{3\pi}} \sqrt{n} = 4 \sqrt{\frac{c\lambda t}{3\pi}}$$

et le carré moyen de la distance:

$$(32) \quad \bar{r}^2 = \frac{3}{2\beta^2 t} = 2n\lambda^2.$$

§ 6. On observera que le raisonnement n'est pas changé, si les grandeurs  $\lambda$ ,  $c$ ,  $n$  se rapportent à une molécule qui se trouve mélangée à des molécules d'un gaz différent. La nature de ce gaz n'aura d'influence que sur la grandeur absolue de  $\lambda$ . Par conséquent nous pouvons directement appliquer ces résultats à la théorie de la diffusion d'un gaz dans un autre, dans le cas, où la petitesse des différences de concentration permet de regarder  $\lambda$  comme constant.

Supposons que la concentration (c'est-à-dire le nombre relatif des molécules d'une espèce) soit déterminée dans un certain moment initial par la fonction  $f_0(x)$ . Alors chaque couche  $dx$  du mélange peut être regardée comme une source d'où les molécules, en nombre proportionnel à  $f_0(x) dx$ , se dissipent d'après la loi (28). Donc, après un temps  $t$ , on aura dans un point  $X$ , la concentration:

$$f(X, t) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} f_0(x) e^{-\frac{\beta^2 (X-x)^2}{t}} dx. \quad (33)$$

C'est précisément la formule que nous fournit la théorie classique de la diffusion comme solution particulière de l'équation différentielle de la diffusion dans les conditions initiales admises, si l'on pose le coefficient de diffusion

$$D = \frac{1}{4\beta^2} = \frac{c\lambda}{3}. \quad (34)$$

Nous retrouvons ainsi dans (34) un résultat bien connu de la théorie cinétique des gaz<sup>1)</sup>. Mais la méthode directe exposée plus haut est supérieure aux calculs usuels dans ce qu'elle conduit à l'interprétation physique du résultat (33) qu'on obtient à l'ordinaire par des raisonnements mathématiques indirects, en suivant le détour qu'implique l'usage de l'équation différentielle de la diffusion.

Par des considérations tout-à-fait analogues on obtient, dans le cas de trois dimensions, la solution générale du problème de la diffusion dans des conditions initiales données, en partant de la formule (29): La concentration dans le point donné sera, au moment  $t$ :

$$f(r, t) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\beta}{\sqrt{t}} \right)^3 \int_0^\infty \psi(r) e^{-\frac{\beta^2 r^2}{t}} r^2 dr. \quad (35)$$

<sup>1)</sup> Voir, p. ex., Boltzmann: Gastheorie I, p. 90.

où  $\psi(r)$  est la valeur moyenne de la concentration initiale sur la surface d'une sphère à rayon  $r$ <sup>1)</sup>.

§ 7. Remarquons que le calcul simplifié du § 4 donne un résultat analogue, avec cette différence seulement, que le coefficient de la diffusion aurait la moitié de la valeur déduite plus haut. Ceci est en accord parfait avec le résultat qu'on déduit de la théorie ordinaire en tenant compte des mêmes hypothèses. Car dans le nombre des molécules touchant un plan donné seules les molécules compteront qui se trouvent dans une couche  $\lambda$ , si  $\lambda$  est le chemin parcouru par chacune d'elles; la valeur moyenne de leur chemin jusqu'à l'intersection avec le plan ne sera que  $\frac{\lambda}{2}$ , tandis qu'elle devrait être égale au chemin libre moyen  $\lambda$ , d'après l'analyse exacte.

Nous avons dit que les résultats du § 5 ne seront non plus entièrement exacts, à cause de l'introduction des suppositions simplificatrices du § 3; ceci est un défaut commun à nos calculs et à la théorie ordinaire de ces phénomènes. On a essayé, il est vrai, d'en dégager la théorie ordinaire, en tenant compte de ce que les chocs moléculaires tendent en moyenne à favoriser la direction du mouvement primitif (persistance de vitesse). M. Jeans<sup>2)</sup> a trouvé, en effet, que la vitesse après une collision aura, en moyenne, une composante dans la direction du mouvement primaire, égale à 0.406 de la vitesse de celui-ci. Cependant, il n'essaye pas de déduire l'effet exact de plusieurs chocs consécutifs; il se borne à un raisonnement tout-à-fait approximatif. Il est probable, que le résultat indiqué par M. Jeans qui se ramène à multiplier  $\lambda$  par le coefficient 1.684, est plus rapproché de la vérité que le calcul usuel, et on pourrait introduire ce coefficient dans nos formules avec la même justification.

Il est facile de comprendre comment il faudrait conduire le calcul rigoureux sans simplifications, en suivant notre méthode, mais les difficultés d'intégration paraissent presque insurmontables. La forme de l'équation (25) devrait subir une modification pour des petits nombres  $n$ ; mais l'influence de la vitesse primaire sera vite effacé par les chocs consécutifs, en sorte que les chemins parcourus p. ex-

<sup>1)</sup> Voir, p. ex., Riemann-Weber: Partielle Differentialgleichungen 2, p. 125.

On pourrait parvenir, évidemment, aux relations (28—32) aussi par la méthode inverse, en partant de la théorie ordinaire de diffusion, vu sa coïncidence avec nos résultats.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 8, p. 670 (1904).

pendant dix collisions peuvent être considérés comme tout-à-fait indépendants.

Par conséquent, il ne faudra changer dans (28) pour des nombres grands  $n$ , que le coefficient numérique de  $\beta$ .

Il est probable que la persistance des vitesses est plus considérable encore dans les liquides, et c'est pourquoi la formule (34) ne pourrait être appliquée dans ce cas qu'à une évaluation vague de l'ordre de grandeur, ou plutôt de la limite supérieure de  $\lambda$ .

17. Mme RADWAŃSKA MARIE. *Przednie serca limfatyczne żaby. (Die vorderen Lymphherzen des Frosches). (Sur les coeurs lymphatiques antérieurs de la grenouille)*. Mémoire présenté par M. H. Hoyer m. c.

Alle Autoren bis auf Wieliky, welche sich mit der Anatomie und der Physiologie der Lymphherzen bei Fröschen beschäftigt haben, geben an, daß nur ein Paar vordere und ein Paar hintere Lymphherzen bei Fröschen existieren. Der erste welcher eine größere Anzahl von Lymphherzen beim Frosch festgestellt hat, ist Wieliky<sup>1)</sup>. Derselbe macht über die vorderen Lymphherzen keine weiteren Angaben, dagegen beschreibt er bei Froschlarven 4—5, bei erwachsenen Fröschen je 3 hintere Lymphherzen auf jeder Seite. Die Angaben von Wieliky bezüglich der hinteren Lymphherzen wurden alsdann von Prof Hoyer bestätigt und zugleich berichtet. Hoyer<sup>2)</sup> fand nämlich bei erwachsenen Fröschen 4 Paar hintere Lymphherzen und spricht die Vermutung aus, daß die größere Anzahl der Lymphherzen der Frösche wahrscheinlich ein Rest der zahlreichen Lymphherzen der Urodelen darstelle. Es wäre ja auch recht wohl denkbar, daß von den 14—20 Lymphherzen, welche bei Urodelen die Seitenteile des Thorax jederseits einnehmen, bei Anuren mehrere und zwar die mittleren schwinden, so daß nur die vorderen und hinteren Lymphherzen jeder Reihe bestehen bleiben.

<sup>1)</sup> Wieliky W.: Weitere Untersuchungen über die Lymphherzen und die Lymphgefäße einiger Amphibien. Supplem. zum 59. Bande der Denkschriften d. k. Ak. d. Wiss. Petersburg 1888. (russisch). Ausführlicher Bericht darüber in Hoffmann Schwalbes Jahresbericht 1889. S. 235—238.

<sup>2)</sup> H. Hoyer: Über die Lymphherzen der Frösche. Cracovie 1904. Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie.

gleich. Diese Ergebnisse stehen wiederum im Widerspruch mit den von J. Stoklasa erhaltenen Resultaten, da er eben in der Reinkultur von *Azotobacter* eine sehr intensive Wasserstoffbildung konstatierte. In den Versuchen, welche 2 Wochen dauerten, fand er in einem Falle die Menge von Wasserstoff 28 mg pro 3131.7 mg Kohlendioxyd, in einem anderen Fall — 30 mg pro 4920 mg Kohlensäure. Aus diesen Zahlen kann man leicht berechnen, daß auf je 5—7 cem Kohlensäure 1 cem Wasserstoff gebildet wurde.

In den hier geschilderten Versuchen mit Reinkultur von *Azotobacter* wurden 81.59 und 151 cem Kohlensäure konstatiert und dabei keine Spur von Wasserstoff. In den Rohkulturen dagegen bildete sich 1 cem Wasserstoff — in einem unseren Versuche auf je 7.7 cem, in dem anderen auf je 11 cem ausgeatmete CO<sub>2</sub>.

Es sei jedoch zum Schluß hervorgehoben, daß in unseren Versuchen mit Reinkulturen von *Azotobacter* keine bedeutenden Stickstoffmengen gebunden waren, und dies ist die einzige Ursache, warum wir noch zögern, den Ergebnissen von J. Stoklasa entschieden zu widersprechen.

Im Juli 1906.

---

36. M. MARIE SMOLUCHOWSKI, *Zarys teoryi kinetycznej ruchu Browna i roztworów mętnych. (Essai d'une théorie cinétique du mouvement Brownien et des milieux troubles)*. Mémoire présenté par M. Lad. Natanson m. t.

§ 1. Les mouvements tremblants, bien connus aux microscopistes qu'exécutent des particules très petites suspendues dans les liquides, en poursuivant des chemins capricieux en zigzag, ont été l'objet de nombreuses recherches depuis l'année 1827, où le botaniste Brown les avait signalés le premier; cependant, on n'a pas encore réussi à les expliquer d'une façon satisfaisante, et aucune des nombreuses théories proposées jusqu'à ce jour n'est admise généralement.

Cette incertitude est due, en partie, à l'inexactitude des données expérimentales, puisqu'on s'est borné, en général, à des observations qualitatives et à des descriptions vagues, mais d'autre part, et surtout, elle est due à des raisonnements théoriques erronés et à l'inexistence d'une théorie mathématique exacte. C'est pourquoi j'ai entre-

pris, il y a quelques années, de donner une analyse détaillée de la théorie cinétique du phénomène en question, qui me paraissait la plus vraisemblable. Je n'en ai pas encore publié les résultats, car je désirais les vérifier d'abord par une étude expérimentale étendue. Cependant, la discussion de ce sujet a été reprise dans deux travaux de M. Einstein <sup>1)</sup>, où l'auteur étudie le déplacement que des petites particules devraient subir, grâce à leur mouvement moléculaire, ce qui l'amène à la conclusion que ce phénomène est de nature cinétique. Les conclusions de M. Einstein, quoique dérivées d'un raisonnement tout à fait différent, sont presque identiques avec une partie de celles auxquelles je suis arrivé moi-même; mais je crois que ma méthode fait mieux comprendre le mécanisme intime du phénomène et qu'elle est à l'abri de quelques objections qu'on pourrait élever contre celle de M. Einstein. C'est pourquoi je me suis décidé d'en donner un exposé dans ce qui suit; j'espère de contribuer ainsi à l'explication de ces phénomènes, si intéressants et importants au point de vue théorique.

Je donne aussi une analyse des faits expérimentaux connus et des théories proposées, d'où résultent des indications très nettes. Je crois, en faveur de la théorie cinétique. J'ajoute enfin quelques remarques sur la théorie des milieux troubles.

## I.

§ 2. Les conclusions qu'on peut tirer des recherches expérimentales sur ce sujet, sont surtout de nature négative, c'est-à-dire qu'elles excluent des explications diverses qui semblent possibles *a priori*. Il paraît, qu'on peut considérer comme établis les faits suivants <sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Drude Ann. 17 p. 549 (1905), 19 p. 371 (1906).

<sup>2)</sup> Voici la liste des travaux consultés, dont les auteurs sont mentionnés dans ce qui suit: Brown: Pogg. Ann. 14 p. 294 (1828); Cantoni: Nuovo Cimento 27 p. 156 (1867); Rendic. I. Lomb. 1 p. 56 (1868), 22 p. 152 (1889); Dancer: Proc. Manch. Soc. 9 p. 82 (1869); Felix Exner: Drude Ann. 2 p. 843 (1900); Sigmund Exner: Wien. Sitzungsber. 56 p. 116 (1867); Gouy: J. d. Phys. 7 p. 561 (1888), Comptes Rend. 109 p. 102 (1889); Jevons: Proc. Manch. Soc. 9 p. 78 (1869); Kolacek: Beibl. 14 p. (1889); Maltézos: Compt. Rend. 121 p. 303 (1895), Ann. Chim. Phys. 1 p. 559 (1894); Meade Bache: Proc. Amer. Phil. Soc. 33 (1894), Chem. News 71 p. 47 (1895); Mensbrugge: Pogg. Ann. 138 p. 323 (1869); Muncke: Pogg. Ann. 17 p. 159 (1829); Nägeli: Münch. Sitzsber.

### La généralité du phénomène de Brown.

On a examiné (surtout Brown, Wiener, Cantoni, Gouy) un nombre énorme de substances, les plus diverses, pulvérisées, et on a trouvé que toutes manifestent le mouvement, si leurs particules sont assez petites; de la même manière se comportent aussi des gouttelettes microscopiques de liquides et des bulles de gaz (p. ex. dans le contenu liquide des cavités dans certains minéraux). M. Gouy dit: „Le point le plus important est la généralité du phénomène; des milliers de particules ont été examinées et dans aucun cas on n'a vu une particule en suspension qui n'offrît pas le mouvement habituel“.

Le mouvement est d'autant plus animé que les particules sont plus petites, il est à peine perceptible pour une grandeur de 0.004 mm, mais il est très rapide pour des particules à la limite de la visibilité.

Wiener donne les nombres approximatifs:  $v = 0.0023 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$  et  $v = 0.0005 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$  pour les diamètres  $s = 0.0010$  mm et  $s = 0.0016$  mm. Exner, qui seul a fait une recherche quantitative étendue, donne:  $v = 0.0027, 0.0033, 0.0038 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$  pour  $s = 0.0013, 0.0009, 0.0004$  mm (dans l'eau, à température 23°).

Quant à l'influence de la substance des particules, les auteurs ne sont pas d'accord entre eux. Gouy et Jevons maintiennent que des particules de grandeur égale, mais de substance quelconque, solide, liquide ou gazeuse, sont douées des mouvements peu différents, tandis que d'autres, surtout M. Cantoni, constatent aussi une influence de leur composition chimique (Ag plus actif que Fe, Pt > Pb etc.).

Il semble possible, toutefois, que les observations de Cantoni se réduisent au fait connu que certaines substances peuvent être pulvérisées plus facilement que d'autres, et que la structure cristalline ou fibreuse de certains corps peut empêcher la formation des

1879 p. 389; Quincke: Naturf. Vers. Düsseldorf 1898 p. 28, Beibl. 23 p. 934 (1898); Regnaud: J. de pharm (3) 34 p. 141 (1857); Fr. Schultze: Pogg. Ann. 129 p. 366 (1866); Spring: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas p. 204 (1900); Wiener: Pogg. Ann. 118 p. 79 (1863).

particules sphériques, qui se prêtent le mieux à ces observations. En tout cas, la substance des particules n'importe que très peu.

Il n'y a pas de doute, au contraire, quant à l'influence du milieu liquide. Les mouvements sont les plus intenses dans l'eau et dans les liquides de fluidité semblable, ils sont moins prononcés dans les liquides plus visqueux et à peine perceptibles dans les liquides sirupeux, comme huile, glycérine, acide sulfurique. A une température de 50°, cependant, où la viscosité de la glycérine est beaucoup moindre, les mouvements sont plus distincts (S. Exner). M. Cantoni trouve que l'alcool et surtout la benzine et l'éther sont moins actifs que l'eau, tandis que d'après M. Munkel l'alcool serait plus actif.

§ 3. La généralité du phénomène est liée avec son

Invariabilité. C'est un fait accentué presque par tous les observateurs que les particules continuent toujours de se mouvoir de la même manière, pourvu qu'elles soient suspendues dans le liquide; le mouvement disparaît d'ordinaire lorsqu'elles sont disposées sur le fond ou sur les parois du vaisseau. C'est pourquoi les mouvements des substances à densité presque égale à l'unité peuvent être poursuivis plus longtemps que des substances lourdes, qui s'y déposent vite. C'est aussi ce qui explique l'arrêt apparent, causé par l'addition des sels (Jevoſ), qui produit, comme on le sait, la floculation et la sédimentation des particules (Maltézos, Gouy, Spring).

M. Cantoni ne pouvait constater aucun changement du mouvement en observant des liquides inclus entre des plaques de verre, dans de la paraffine, pendant toute une année<sup>1</sup>).

§ 4. Une propriété très caractéristique est l'indépendance de ces mouvements des conditions extérieures. On a essayé l'influence des agents les plus divers sans succès. Le phénomène ne change pas, si l'on couvre le liquide avec une plaque de verre, pour empêcher l'évaporation (Wiener, Cantoni, Gouy et d'autres), ou si l'on le met dans un endroit tranquille, à l'abri des ébranlements (S. Exner, Gouy), ou dans un bain à tempé-

<sup>1</sup>) L'addition de la gélatine arrête le mouvement, ce qui s'explique par la viscosité, ou plutôt par la structure de la gélatine (Wabenstruktur, Bütschli). Des causes analogues (membranes d'écume) pouvaient affecter quelques phénomènes semblables, observés par M. Quincke.

rature constante (Gouy). On peut le maintenir pendant des mois dans l'obscurité (Meade Bache), ou le soumettre à l'ébullition pendant une heure (Maltézos). on peut empêcher l'accès des rayons calorifiques, on peut changer la couleur de la lumière incidente ou son intensité dans des limites de 1 : 1000 (Gouy), tout cela n'a pas d'effet appréciable. Une illumination intense n'agit que par l'élévation graduelle de la température, et c'est le seul agent qui accélère le mouvement — effet marqué surtout dans les liquides de grande viscosité (S. Exner). M. F. Exner a fait quelques mesures de l'influence de la température pour l'eau dont nous empruntons les résultats:  $v = 0.0032 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$  pour  $20^\circ$ , et  $v = 0.0051 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$  pour  $71^\circ$ .

§ 5. Les faits exposés dans le paragraphe précédent conduisent à abandonner toutes les théories qui présument des sources extérieures d'énergie, surtout l'hypothèse qui s'impose d'abord, que le phénomène Brownien est provoqué par les courants de convection, engendrés par les inégalités de la température au sein du liquide. Des considérations simples, concernant le mécanisme de tels courants, contredisent d'ailleurs cette explication. A la température de  $40^\circ \text{C}$ . les mouvements devraient cesser complètement dans l'eau, tandis qu'ils subsistent, en réalité, avec presque la même vitesse, jusqu'à zéro (Meade Bache). Si l'espace rempli par le liquide est réduit, au moyen d'un couvre-objet, à un dixième de millimètre (p. ex. Gouy), les courants devraient être ralentis énormément, mais on n'observe aucun changement du mouvement. D'après un simple calcul approximatif une chute de  $10.000^\circ$  degrés par centimètre serait nécessaire dans ce cas à la production d'un courant correspondant aux vitesses mesurées du § 2. On aura de tels courants, en général, dans des vaisseaux à dimensions plus grandes, mais leur mouvement d'ensemble, de translation régulière, peut être distingué aisément, au microscope, du tremblement irrégulier exercé par chaque particule indépendamment des autres qui constitue le mouvement Brownien.

Remarquons enfin que les différences maxima de température autour d'une particule sphérique, exposée à l'insolation directe et absorbant tout le rayonnement à sa surface, ne sont qu'une fraction du coefficient  $\frac{ca}{k}$  ( $c =$  rayonnement solaire,  $a =$  rayon de la sphère,

$k$  = conductibilité calorique), qui pour  $a = 10^{-4}$  cm,  $k = 10^{-3}$  (l'eau), est égal à  $\frac{1}{300}^{\circ}$ . Cela suffit, avec ce qui a été dit plus haut, à réfuter la théorie de M. Regnaud, d'après laquelle le mouvement serait dû aux courants engendrés autour de chaque particule, par suite de l'absorption des rayons à sa surface.

L'indépendance des mouvements de l'intensité du rayonnement incident prouve aussi l'impossibilité des hypothèses de M. Kolaček et de M. Quincke. La première suppose une analogie avec le mouvement du radiomètre, l'autre une analogie avec certains phénomènes de mouvement capillaire périodique, étudiés par M. Quincke. On hésitera, d'ailleurs, à admettre une analogie entre ces mouvements capillaires, qui sont un phénomène tout à fait exceptionnel, observé avec certains liquides (huile et solution de savon, alcool et solution de sels, etc.) et le mouvement Brownien, phénomène régulier et indépendant des substances employées; il serait difficile d'ailleurs de comprendre pourquoi et de quelle manière se ferait l'extension périodique (*periodische Ausbreitung*) des couches plus chaudes sur les couches plus froides, à la surface des particules, qui d'après M. Quincke, produirait ces mouvements.

On ne peut pas nier, naturellement, qu'un rayonnement assez intense pourrait engendrer un mouvement thermique, ou même radiométrique, mais celui-ci serait d'une autre nature que le mouvement Brownien.

§ 6. Restent à considérer les théories qui supposent des sources intérieures d'énergie. Il faut exclure, d'abord, l'hypothèse de l'existence de forces répulsives entre les particules (Meade Bache), ou de forces électriques semblables (Jeavons), puisque celles-ci pourraient produire un certain groupement de particules, mais non pas un mouvement continu; d'ailleurs l'existence de ces forces ne serait qu'un nouveau problème à résoudre.

L'hypothèse, d'après laquelle le phénomène Brownien se réduirait à un phénomène purement capillaire, doit être abandonnée. Maltezos regarde des impuretés accidentelles comme la cause première, dérangeant l'équilibre capillaire; et des idées semblables ont été émises par M. Mensbrugge (analogie avec le mouvement du camphre sur l'eau). Comment expliquerait-on que l'addition d'impuretés n'a aucun effet sur le mouvement, et que des corps absolument insolubles (diamant, graphite, métaux), se meuvent comme tous les autres? qu'ils ne cessent jamais de le faire, tandis qu'avec le

temps les différences initiales devraient tendre à disparaître. Les bulles de gaz microscopiques qui sont enfermées dans les minéraux n'auraient-elles pas encore atteint l'état d'équilibre capillaire? Et pourtant elles se meuvent.

## II.

### § 7. Procédons à l'examen des théories cinétiques.

L'observation directe du mouvement, au microscope, produit l'impression d'un mouvement moléculaire. Ce ne sont pas des vibrations, ni des simples mouvements progressifs, c'est plutôt un tremblement, ou comme M. Gouy s'exprime: un fourmilloinement. Les particules poursuivent des zigzags irréguliers, dans toutes les directions de l'espace, comme si elles étaient poussées par des collisions accidentelles avec les molécules; en somme, le progrès est très lent, malgré leur activité fiévreuse. Beaucoup de physiciens ont considéré ce phénomène comme une preuve évidente des théories cinétiques. Il y a deux manières de l'interpréter à ce point de vue. D'après M. Wiener et M. Gouy les particules indiquent les mouvements au sein du liquide, qui sont coordonnés dans des espaces de l'ordre d'un espace de (0.001 mm<sup>3</sup>). C'est probablement ce que M. S. Exner avait en vue, en parlant de petits courants qui poussent ces corps. Nous reviendrons sur cette théorie plus tard (§ 19), ainsi qu'à l'objection soulevée par M. Maltézos, que l'hypothèse du parallélisme des mouvements dans l'espace de (0.001 mm<sup>3</sup>) n'est nullement prouvée et qu'elle est incompatible avec leur indépendance pour des distances plus grandes.

Nous étudierons ici l'explication cinétique la plus simple: nous admettrons que ce qu'on voit constitue l'effet des collisions accidentelles des particules avec les molécules du liquide. Une objection considérée souvent comme décisive contre cette théorie a été faite par Nägeli. Il montre que la vitesse, transmise à une particule sphérique de diamètre 0.003 mm par la collision avec une molécule d'hydrogène, n'est que  $2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$ , ce qui ne serait pas visible au microscope, et il prétend que les chocs, agissant de tous les côtés, s'annuleraient et ne donneraient aucun résultat perceptible.

§ 8. Cette conclusion est assimilable à l'erreur que commettrait une personne qui poursuit un jeu de hasard, si elle s'attendait à n'avoir

jamais de perte ou de gain plus considérable que l'enjeu simple. On sait qu'en général les chances ne se balancent pas exactement et que le montant de la somme perdue ou gagnée s'élève avec le nombre des coups. Il sera utile d'illustrer cette remarque par un calcul simple, basé sur la supposition de chances égales pour les coups favorables (+) et défavorables (-), dont le nombre total soit  $n$ . En considérant toutes les combinaisons possibles, on trouve la probabilité pour  $m$  coups (+) et  $n-m$  coups (-), c'est-à-dire pour une somme ( $2m-n$ ) positive:

$$\frac{n!}{2^n m! (n-m)!}$$

D'où résulte la valeur moyenne de la déviation, positive ou négative:

$$v = 2 \sum_{m=\frac{n}{2}}^n \binom{n}{m} \frac{2m-n}{2^n},$$

si nous supposons, pour simplifier, un nombre  $n$  pair.

Cette expression se transforme, en vertu du théorème binomial, et devient

$$(1) \quad v = \frac{n}{2^n} \binom{n}{\frac{n}{2}},$$

ce qui pour des nombres  $n$  grands se réduit approximativement à

$$(2) \quad v = \sqrt{\frac{2n}{\pi}}$$

Il en résulte, que la vitesse transmise à la particule  $M$  (étant en repos) par une collision directe avec une molécule  $m$ , douée d'une vitesse  $c$ , ne sera que  $C = \frac{mc}{M}$ , ce qui est de l'ordre de grandeur calculé par Nägeli, et la valeur moyenne absolue de la composante dans une direction fixe  $X$  sera plus petite encore. Mais il faut considérer que la particule  $M$  subira plus de  $10^{16}$  collisions par seconde dans un gaz et  $10^{20}$  collisions dans un liquide, dont l'effet s'annulera en général; mais il y aura toujours un excès, positif ou négatif, de  $10^8$  ou  $10^{10}$  collisions, et par conséquent la particule  $M$  atteindrait une vitesse de  $10-10^3 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$  dans la direction, positive ou négative, des  $X$ .

§ 9. Cela prouve que l'objection de Nägeli n'est pas justifiée, mais le résultat final, d'autre part, n'est pas exact. Car:  $\alpha$ ) la valeur absolue du changement de la vitesse  $C$  ne sera pas la même pour chaque collision, elle dépendra de la valeur absolue de  $C$ ;  $\beta$ ) la probabilité des collisions retardantes sera plus grande que celle des collisions accélérantes, pour des grandes vitesses  $C$ . Ces deux facteurs s'opposent à une augmentation illimitée de la vitesse  $C$ ; le résultat final, qu'on peut prévoir immédiatement d'après les principes connus de la théorie cinétique des gaz, est que l'énergie cinétique moyenne du mouvement de translation de  $M$  deviendra égale à l'énergie cinétique moyenne des molécules  $m$  du liquide. Car l'égalisation de cette valeur est précisément la condition caractéristique, d'après les théorèmes de Maxwell et Boltzmann, de l'équilibre thermique des corps<sup>1)</sup>. La même conclusion résulte, d'ailleurs, de ce que les particules  $M$  jouent le rôle de molécules (très polyatomiques) d'une substance dissoute dans le milieu, et qu'elles auront la même énergie cinétique par conséquent qu'une molécule d'un gaz à la température du milieu. Donc, on peut calculer la vitesse moyenne  $C$  d'après la formule ordinaire de la théorie des gaz:

$$C = c \sqrt{\frac{m}{M}} \quad (3)$$

ce qui pour un diamètre de  $M$ :  $2R = 0.001$  mm et une densité égale à celle de l'eau, donne  $C = 0.4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ . Mais, comment réconcilier ce résultat

avec les expériences, qui ont donné (§ 2) une valeur de  $3.1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$  ?

Cette contradiction, signalée par M. F. Exner, paraît à première vue un obstacle sérieux à la théorie cinétique. Or, l'explication est très simple. Il serait impossible de suivre le mouvement d'une telle particule, si elle était douée d'une vitesse de  $0.4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ , ce qui correspond à  $2 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$ , dans un microscope à grossissement 500.

Ce, que nous voyons, n'est que la position moyenne de la particule, poussée  $10^{20}$  fois par seconde, avec cette vitesse, chaque fois

<sup>1)</sup> Voir p. ex. Boltzmann: Gastheorie II p. 102; aussi Jäger: Wiener Sitzsber. 110 p. 1141 (1901).

dans une direction différente. Son centre décrira un chemin à zigzags capricieux, composé de morceaux droits de longueur beaucoup plus petite même que les dimensions des particules; son déplacement n'est visible que lorsque la somme géométrique de ces morceaux s'élève à une valeur appréciable<sup>1)</sup>. En outre, il faut introduire une correction de moindre importance, à savoir: ce n'est pas le mouvement dans l'espace, mais sa projection dans un plan que nous observons. Les vitesses réelles, par conséquent, seront plus grandes en raison de  $\frac{4}{\pi}$  (en moyenne) que les vitesses mesurées.

### III.

§ 10. Essayons maintenant de pousser plus loin l'analyse d'un tel mouvement en lui donnant une forme qui se prête au traitement mathématique.

D'après ce qui a été dit plus haut, il est évident que la valeur absolue de  $C$  oscillera toujours autour de la valeur moyenne, donnée par (3), et ne s'en éloignera que rarement, tandis que la direction du mouvement changera continuellement. On peut donc considérer la vitesse comme approximativement constante, mais sa direction comme variable. Des lois de la collision des corps sphériques on déduit aisément la conclusion que la composante de vitesse, normale à la direction du mouvement primitif  $C$ , transmise à  $M$  par chaque collision, est en moyenne:  $\frac{3}{4} \frac{mc}{M}$ , c'est-à-dire que la direction du mouvement de  $M$  change de l'angle

$$(4) \quad \varepsilon = \frac{3}{4} \frac{mc}{MC} = \frac{3}{4} \frac{C}{c}.$$

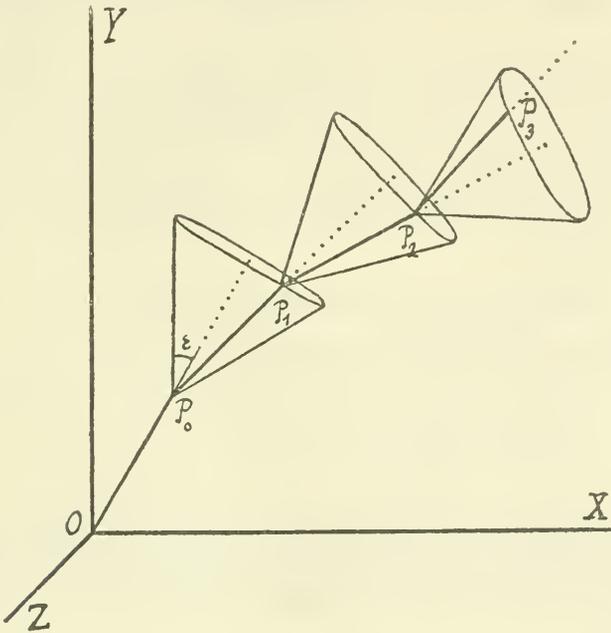
Comme nous supposons  $\frac{m}{M}$  très petit, et par conséquent aussi  $\frac{C}{c}$  petit, il en résulte que le cas envisagé est opposé à celui des collisions des molécules gazeuses entre elles. Car dans la théorie des gaz, on admet la supposition, inexacte d'ailleurs, que pour le mou-

<sup>1)</sup> M. Exner et M. Wiener eux-mêmes remarquent qu'ils ne pouvaient pas tenir compte des zigzags très petits, mais ils n'apprécient pas l'importance de ce fait.

vement après une collision toutes les directions de l'espace sont également probables tandis qu'ici, au contraire, nous voyons une tendance extrême à maintenir la direction du mouvement primitif (persistance de vitesse)<sup>1)</sup>.

Maintenant, il faut distinguer deux cas: 1) le rayon  $R$  des particules est petit ou 2) il est grand par rapport au parcours libre  $\lambda$  des molécules du milieu.

Nous étudierons d'abord le premier cas qui est plus simple, puisqu'on peut négliger alors la réaction du mouvement de la sphère



$M$  sur la distribution des vitesses des molécules environnantes. Alors leurs collisions avec  $M$  seront des événements indépendants, accidentels, et la courbure du chemin de  $M$  aura lieu, avec la même probabilité, dans un plan quelconque mené par la direction du mouvement instantané de  $M$ .

§ 11. Le problème en question se réduit par conséquent, à ce qui suit. Soient  $P_0 P_1 P_2 \dots$  (voir fig. 1) les points où se trouve

<sup>1)</sup> Smoluchowski, Ce Bulletin 1906 p. 212; Jeans Phil. Mag. 8 p. 670 (1904).

le centre de la particule  $M$ , aux moments des collisions successives, qui changent, chaque fois, la direction de son mouvement de l'angle  $\varepsilon$ .

Supposons les longueurs  $OP_0, P_0P_1, P_1P_2, \dots$  égales entre elles (c'est ce qu'on peut appeler le vrai parcours libre  $l$  du corps  $M$ ) et supposons égales les probabilités du mouvement dans toutes les génératrices du cône  $\varepsilon$ , formé autour de la direction du mouvement précédent, dans ces points.

Ce que nous cherchons, c'est la valeur moyenne du carré de la distance  $A_n = OP_n$ , si la longueur  $l$ , le nombre  $n$  et l'angle  $\varepsilon$  sont donnés.

Construisons d'abord une sphère, à rayon égal à l'unité, et de son centre  $O$  traçons des droites parallèles à  $OP_0, P_0P_1, P_1P_2, \dots$  qui y auront les points d'intersection  $Q_0, Q_1, Q_2, \dots$ . Désignons les angles  $XOQ_0, XOQ_1, \dots$  par  $\alpha_0, \alpha_1, \dots$  les angles entre les plans  $XOQ_0$  et  $Q_0OQ_1$ , entre  $XOQ_1$  et  $Q_1OQ_2$ , etc., par  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$

Il en résulte:

$$\cos \alpha_n = \cos \alpha_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \alpha_{n-1} \sin \varepsilon \cos \varphi_n$$

et par un procédé analogue, par rapport aux axes  $Y, Z$ :

$$\cos \beta_n = \cos \beta_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \beta_{n-1} \sin \varepsilon \cos \psi_n$$

$$\cos \gamma_n = \cos \gamma_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \gamma_{n-1} \sin \varepsilon \cos \chi_n$$

Remarquons que les angles  $\varphi_n, \psi_n, \chi_n$  ne diffèrent entre eux que par des quantités constantes, lorsqu'on déplace la droite  $OQ_n$  sur la surface du cône, construit autour de  $OQ_{n-1}$ , afin de lui donner toutes les directions de probabilité égale. On aura donc  $d\varphi_n = d\psi_n = d\chi_n$ .

La même opération nous donne les valeurs également probables de  $\alpha_n$ , d'où résulte la valeur moyenne:

$$(5) \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \alpha_n d\varphi = \cos \alpha_{n-1} \cos \varepsilon.$$

Revenons à la question proposée. La définition de  $A_n$  donne:

$$(6) \quad \overline{A_n^2} = \frac{l^2}{(2\pi)^n} \int \{ [\cos \alpha_0 + \cos \alpha_1 + \dots + \cos \alpha_n]^2 + [\cos \beta_0 + \cos \beta_1 + \dots + \cos \beta_n]^2 + [\cos \gamma_0 + \dots + \cos \gamma_n]^2 \} d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_n.$$

L'intégrale signifie une intégration successive d'après  $d\varphi_n, d\varphi_{n-1}, \dots, d\varphi_1$  dans les limites 0 et  $2\pi$ ; désignons la par  $I_n$ .

En séparant  $\cos \alpha_n, \cos \beta_n, \cos \gamma_n$  du reste des expressions dans les parenthèses, et en y appliquant (5) et les deux autres équations analogues on obtient:

$$I_n = I_{n-1} + 1 + 2 \cos \varepsilon \int \{ [\cos \alpha_0 + \dots \cos \alpha_{n-1}] \cos \alpha_{n-1} + \\ + [\cos \beta_0 + \dots \cos \beta_{n-1}] \cos \beta_{n-1} + \dots \} d\varphi_1 \dots d\varphi_{n-1}$$

où l'intégrale, que nous désignerons par  $C_{n-1}$ , peut être évaluée par un développement successif d'après:

$$C_{n-1} = 1 + \cos \varepsilon C_{n-2}.$$

On aura donc la formule:

$$I_n = I_{n-1} + 1 + 2 \cos \varepsilon \frac{1 - \cos^n \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} \quad (7)$$

et enfin, le résultat final:

$$I_n = n + \frac{1 + \cos \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} + \frac{1 - 2 \cos \varepsilon - \cos^2 \varepsilon + 2 \cos^{n+2} \varepsilon}{(1 - \cos \varepsilon)^2}. \quad (8)$$

Comme  $\varepsilon$  est un angle très petit, on peut mettre  $\cos \varepsilon = 1 - \delta$ , ce qui donne:

$$I_n = \frac{2n}{\delta} + 1 - n - 2 \frac{(1 - \delta)^2 - (1 - \delta)^{n+2}}{\delta^2}. \quad (9)$$

§ 12. Il faut distinguer, maintenant, les cas suivants:

1) Si  $n$  est un nombre grand, mais pas si grand que le produit  $n\delta$  puisse être comparable à l'unité, on aura approximativement:

$$I_n = n^2; \text{ ou } \bar{\Lambda}_n = nl; \quad (10)$$

donc la distance  $\Lambda_n$  sera égale, tout simplement, à la longueur du chemin. La courbure du chemin est négligeable, on peut le regarder comme droit.

2) Si le nombre  $n$  est plus grand, il faut tenir compte d'une correction:

$$\bar{\Lambda} = nl \left( 1 - \frac{n\delta}{6} \right). \quad (11)$$

Le raccourcissement de la distance par suite de la courbure entre en compte.

3) Si  $n\delta$  est de l'ordre de l'unité, cette expression n'est plus applicable; il faut recourir à la formule (9).

4) Enfin, si le nombre de collisions  $n$  est si grand, que  $n\delta$  dépasse l'unité de beaucoup (ce qui est une condition remplie dans tous les cas qui se prêtent à l'observation), le résultat se simplifie encore, par suite de:  $\lim \cos^n \varepsilon = \lim (1-\delta)^n = \lim e^{-n\delta} = 0$ , et nous aurons le résultat final <sup>1)</sup>:

$$(12) \quad \bar{A} = l\sqrt{\frac{2n}{\delta}}.$$

Donc, la distance ne croît pas en raison du nombre de morceaux composants, mais en raison de sa racine carrée, c'est un résultat analogue à l'équation (2) du § 8 et à la formule (15) du mémoire cité, qui donne les distances moyennes parcourues par les molécules d'un gaz:  $\bar{A}_n = \lambda\sqrt{n}$ . En effet, ces deux résultats sont connexes; car supposons que nous définissons la longueur du chemin qui ne peut plus être considéré comme droit ou dont la courbure est prononcée, par la condition  $n\delta = 2$ , c'est-à-dire qu'on peut imaginer un changement complet de direction, ayant lieu après chaque  $n = \frac{2}{\delta}$ -ième collision; dans ce cas, en effet, l'application de la formule citée à un chemin composé de  $\frac{n\delta}{2}$  morceaux indépendants, dont chacun a la longueur  $\frac{2l}{\delta}$ , donne un résultat identique à (12). Les particules  $M$ , par conséquent, se comportent comme des molécules gazeuses, douées d'un chemin libre  $\frac{2l}{\delta}$ . Cette grandeur peut être appelée parcours libre apparent.

La substitution de l'expression

$$(13) \quad \delta = \frac{\varepsilon^2}{2} = \frac{9}{32} \left( \frac{mc}{MC} \right)^2 = \frac{9}{32} \frac{m}{M}$$

<sup>1)</sup> Ce que nous avons trouvé n'est pas la distance moyenne, mais la racine du carré moyen de la distance, qui sera plus grande de la distance moyenne en proportion de  $\sqrt{\frac{5\pi}{8}} = 1.085$ , d'après les formules (14) et (15) de mon mémoire dans *Bullet. Int. Acad. Cracovie* 1906, p. 202. Mais nous pouvons négliger cette différence, car il ne s'agit ici que de l'ordre de ces grandeurs.

dérivée de (3) et de (4), donne :

$$A = l \sqrt{\frac{32 Mn}{9 m}} \quad (14)$$

ou, en considérant que la longueur des morceaux composants  $l$  est égale à la vitesse  $C = c \sqrt{\frac{m}{M}}$ , divisée par le nombre de collisions  $n$ , subies par seconde :

$$A = \frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{c}{\sqrt{n}}. \quad (15)$$

Notons, d'abord, le résultat inattendu, d'après lequel le chemin parcouru par  $M$  ne dépend pas de la masse de  $M$ , mais de la nature du milieu environnant et de la fréquence des collisions, qui est liée avec les dimensions de  $M$ . Une masse plus grande a une moindre vitesse  $C$ , mais une persistance de vitesse plus considérable, et ces deux effets se contre-balancent.

§ 13. Considérons encore une objection, qu'on pourrait élever contre les suppositions admises dans ce calcul. Nous avons supposé que le corps  $M$  conserve toujours la même vitesse  $C$ , tandis qu'en réalité elle sera variable. Cette simplification pourrait entraîner une erreur considérable dans nos résultats, si la vitesse de  $M$  diminuait souvent jusqu'à une valeur moindre que  $\frac{mc}{M}$ , dans l'intervalle qui correspond au mouvement rectiligne; car cela engendrerait, chaque fois, un changement complet de sa direction. On peut estimer la probabilité de cet événement de deux manières: d'après le raisonnement du § 8 ou, ce qui est plus exact, en appliquant la loi de Maxwell  $v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv$  aux particules  $M$ , en vertu de leur analogie avec les molécules gazeuses.

Il en résulte l'extrême improbabilité d'un tel fait, ce qui prouve que notre supposition simplifiante n'entraîne pas d'erreur essentielle.

#### IV.

§ 14. Essayons maintenant d'analyser le second cas possible, mentionné à la fin du § 10, c'est-à-dire le suivant: les dimensions de la particule  $M$  ne peuvent être considérées comme petites par

rapport au parcours libre  $\lambda$  des molécules du milieu. Alors les chocs de ces molécules contre  $M$  ne seront plus distribués avec la même probabilité dans toutes les directions, puisque les couches voisines de la sphère participeront dans son mouvement, ce qui aura pour effet d'empêcher les changements brusques de la direction du mouvement de  $M$  et par conséquent, d'agrandir le chemin  $A$ . Malheureusement la méthode exacte du § 11 ne peut être appliquée dans ce cas: mais on peut déduire au moins l'ordre de grandeur de  $A$ , par une voie différente, moins exacte, mais très simple.

La particule  $M$ , lancée dans le milieu avec une vitesse initiale  $C$ , subirait un ralentissement du mouvement (de la vitesse composante, dans la direction initiale) d'après la formule:

$$(16) \quad V = C e^{-\frac{t}{\tau}}$$

où  $\tau$  représente la masse de la particule, divisée par le coefficient de la résistance:  $\tau = \frac{M}{S}$ . Mais d'après ce qui a été dit au § 9, l'énergie cinétique du centre de la gravité de  $M$  ne diminue pas, si  $C$  a la valeur qui résulte de (3). La sphère perd sa vitesse primitive, mais en revanche elle acquiert des vitesses normales au mouvement initial, de telle grandeur en moyenne, que la vitesse résultante ne change pas<sup>1)</sup>.

Nous pouvons regarder le temps de relaxation  $\tau$  comme mesure de la durée du mouvement rectiligne, et le chemin  $\tau C = \frac{MC}{S}$  comme mesure du chemin rectiligne. Le mouvement de la particule  $M$  peut être assimilé, par conséquent, au mouvement d'une molécule gazeuse, qui s'éloignerait de sa position initiale sur un chemin en zigzag, composé de morceaux droits de la longueur du parcours libre (apparent)  $\lambda = \tau C$ .

La distance moyenne atteinte, par une telle molécule, est d'après la formule citée p. 590:  $A_n = \lambda \sqrt{n}$ , d'où résulte le déplacement, atteint dans une seconde:

<sup>1)</sup> Ceci est en désaccord avec l'opinion d'après laquelle un ralentissement infini de la vitesse  $V$  aurait lieu dans un milieu visqueux. En réalité, avec des corps visibles à l'œil nu, le mouvement calorique subsistant,  $C$ , sera très petit en comparaison avec des vitesses initiales, mesurables, et on est en droit d'en faire abstraction, s'il s'agit de la mécanique ordinaire.

$$\Lambda = C\sqrt{\tau} = C\sqrt{\frac{M}{S}} = c\sqrt{\frac{m}{S}}. \quad (17)$$

Le calcul n'est pas exact, évidemment, puisque nous avons substitué  $C\tau$  au lieu de  $C\tau(1 - e^{-1})$ ; d'autre part, nous avons négligé le déplacement latéral, atteint à la fin du temps  $\tau$ , et aussi la persistance finale de la vitesse (voir § 10), mais l'ordre de grandeur du résultat sera vraie.

§ 15. Nous en donnerons la preuve en se rapportant au problème précédent des §§ 11—12. Dans ce cas la formule ordinaire de Stokes (23) n'est pas applicable, à cause de la grandeur de  $\frac{\lambda}{R}$ , et il faut déduire la résistance  $S$  par une méthode directe. Elle résulte du nombre de collisions éprouvées par la sphère  $M^1$ :

$$n = NR^2\pi c \quad (18)$$

et de la diminution moyenne de la vitesse composante (dans la direction primitive), produite par chaque collision, qui s'évalue par des méthodes connues, à  $\frac{2}{3}\frac{m}{M}C$ .

D'où:

$$S = \frac{2\pi}{3}R^2\varrho c = \frac{2}{3}mn \quad (19)$$

donc:

$$\Lambda = c\sqrt{\frac{3}{2n}}. \quad (20)$$

Ce résultat coïncide, en effet, avec l'équation (15), seulement le coefficient numérique est plus petit, ce qui s'explique d'après ce qui a été dit plus haut. Mais on peut établir une identité complète avec le résultat exact, en considérant les valeurs:

$$\tau = \left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{M}{S} \text{ et } \lambda = \left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{MC}{S} \quad (21)$$

comme mesures de la durée et de la longueur du mouvement rectiligne.

§ 16. Abordons maintenant le problème du § 14, en nous appuyant sur la formule ainsi corrigée:

<sup>1)</sup> Voir p. ex. Boltzmann, Gastheorie I p. 65.

$$(22) \quad \Lambda = \frac{8}{3\sqrt{3}} c \sqrt{\frac{m}{S}}.$$

Si les dimensions de la sphère sont petites, par rapport au parcours libre des molécules environnantes, on peut faire usage de la formule de Stokes<sup>1)</sup>:

$$(23) \quad S = 6 \pi \mu R$$

ce qui donne le déplacement décrit par  $M$ , dans une seconde, dans ce cas

$$(24) \quad \Lambda = \frac{4\sqrt{2}}{9\sqrt{\pi}} c \sqrt{\frac{m}{\mu R}}.$$

Cette formule est presque identique au résultat<sup>2)</sup> trouvé, par des méthodes tout à fait différentes, par M. Einstein. Il n'en diffère que par la valeur du coefficient numérique, qui est plus grand ici en raison de  $\sqrt{\frac{32}{27}}$ . M. Einstein ne considère pas du tout le cas d'un grand  $\frac{\lambda}{R}$ , formant l'objet des §§ 11—12, mais sa formule

(II p. 378 loc. cit.)  $\Lambda = c \sqrt{\frac{2m}{S}}$ , qui correspond à notre équation (22), peut être adaptée à ce problème, par l'introduction de  $S$  de l'équation (19), ce qui donne une relation analogue à (15). Nous n'entrerons pas dans une discussion des deux méthodes, très ingénieuses d'ailleurs, qui ont conduit M. Einstein à cette formule; nous remarquerons seulement qu'elles reposent, toutes les deux, sur des raisonnements indirects<sup>3)</sup> qui donnent lieu à des questions très délicates.

En tout cas, l'accord parfait avec le raisonnement direct, que nous avons employé et qui explique mieux le mécanisme intime du phénomène, doit être considéré comme une confirmation très à

<sup>1)</sup> Voir p. ex. Lamb, Hydrodynamics p. 552 (1906), Kirchhoff, Mechanik p. 000.

<sup>2)</sup> loc. cit. p. 559, p. 379.

<sup>3)</sup> P. ex, l'application des lois de la pression osmotique aux particules suspendues et l'évaluation de leur diffusion dans le milieu, l'application du théorème de Boltzmann (sur la distribution des systèmes mécaniques sujets à des forces potentielles) à la résistance éprouvée par une particule dans le milieu visqueux.

propos des méthodes employées dans les deux recherches. La petite différence du coefficient numérique, qui s'explique par l'emploi des suppositions simplificatrices, n'a pas d'influence sur l'ordre de grandeur, qui seul nous intéresse dans les applications.

## V.

§ 17. Essayons maintenant d'appliquer les formules (15) et (24) à la détermination *à priori* des mouvements que la particule  $M$  décrit, selon la théorie cinétique. Considérons d'abord le cas le plus simple: le milieu est un gaz. Alors l'équation (15), valable pour  $\frac{\lambda}{R}$  grand, se transforme, en vertu de (18) et devient:

$$\Lambda = \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{c}{N}} \quad (26)$$

tandis que pour  $\frac{\lambda}{R}$  petit, nous avons l'équation (24), qui peut être écrite, par suite de:  $\mu = \frac{\lambda Nm c}{3}$ , sous la forme:

$$\Lambda = \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{c}{\lambda R N}} = \left(\frac{\sqrt{2}}{3}\right)^{3/2} \sigma \sqrt{\frac{c}{R}} \quad (27)$$

où  $\sigma$  signifie le diamètre d'une molécule  $m$ .

Pour l'air à la pression normale et à la température de zéro, on obtiendrait, en substituant, dans (27), les valeurs:

$$R = \frac{1}{2} 10^{-4} \text{ em}, \quad N = 4 \cdot 10^{19}, \quad c = 48000 \text{ em}, \quad \Lambda = 1 \cdot 0 \cdot 10^{-3} \text{ em}.$$

Done la théorie cinétique prouve qu'un phénomène de mouvement moléculaire aura lieu, dans les milieux gazeux, tout à fait analogue au mouvement Brownien que nous observons dans les liquides, mais d'une vitesse beaucoup plus considérable. Cependant, il sera plus difficile, probablement, de le distinguer des mouvements produits par des courants accidentels et par la gravité, que dans les liquides. Dans le cas envisagé, les particules tomberont avec une vitesse

$$u = \frac{2 R^2 g (\varrho' - \varrho)}{9 \mu} \quad (28)$$

ce qui est (pour  $\rho' = i$ )  $u = 0.003$  cm, c'est-à-dire avec une vitesse trois fois plus grande que  $\Lambda$ . Mais le rapport de ces vitesses dépend de la  $2^{1/2}$  puissance des dimensions, donc le mouvement Brownien masquera le mouvement d'abaissement pour des particules un peu plus petites.

La question qui s'impose est donc, si l'on n'a pas jusqu'à présent observé ces phénomènes dans les gaz. En effet, j'ai trouvé des remarques dans la littérature qui peuvent être interprétées de cette manière. M. Bodaszewski<sup>1)</sup> décrit des mouvements dansants, exercés par les particules microscopiques de la fumée du salmiac, des fumées produites par les acides, le phosphore etc., et il les compare avec les mouvements Browniens et les interprète comme un mouvement moléculaire. Et des observations semblables ont été faites par M. Lehmann<sup>2)</sup>. Il est probable qu'il s'agit ici du phénomène en question, mais on ne peut pas l'affirmer avec certitude, à cause du manque de données expérimentales précises.

Nos formules donnent lieu à quelques conclusions intéressantes, concernant l'influence de la densité du gaz sur ces mouvements. L'équation (24) en exige l'indépendance, dans les limites de sa validité, qui s'étendent dans notre cas jusqu'à la moitié de densité normale, à peu près. Mais pour des pressions plus petites l'équation (26) doit être employée, d'où résulte un accroissement des mouvements en raison de la raréfaction; ainsi la vitesse sera  $0.02 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$  pour une pression d'un millimètre.

Mais en même temps la vitesse d'abaissement des particules — constante pour des pressions plus élevées — augmentera plus rapidement encore: en raison de la raréfaction. Car pour  $\frac{\lambda}{h}$  grand la formule de Stokes doit être remplacée par une équation qui résulte de (19):

$$(29) \quad u = \frac{2 R \rho' g}{\rho c}$$

qui pour la pression de 1 mm, donnerait  $u = 1.2 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Kosmos 7 p. 177 (1882); Beibl. 8 p. 488 (1883); Dingler J. 239 p. 325 (1882).

<sup>2)</sup> Molekularphysik II p. 5.

<sup>3)</sup> Cela explique la rapidité de l'abaissement des poussières dans un gaz raréfié.

Cependant si l'on emploie des particules plus petites encore (p. ex. telles qui correspondent à la limite de visibilité microscopique distincte), les phénomènes définis par les équations (15) et (26) pourront être observés sans difficulté.

§ 18. Dans les liquides, le parcours libre  $\lambda$  est si petit, qu'on ne peut observer directement des particules qui correspondraient à  $\frac{\lambda}{R}$  grand. et c'est seulement l'équation (24) qui entre en considération. Il est évident qu'on ne peut attendre *à priori* qu'une vérification de l'ordre de grandeur de  $\Lambda$ , car notre calcul implique quelques simplifications, et surtout deux suppositions sous-entendues, dont l'importance ne peut être prévue aussi exactement dans le cas des liquides que dans celui des gaz, c'est-à-dire :

$\alpha$ ) que la particule  $M$  peut être regardée comme une sphère rigide,  $\beta$ ) que les forces de capillarité n'entrent pas en compte. Le résultat, toutefois, est plus satisfaisant qu'on ne pouvait l'espérer en considérant ces imperfections de la théorie et aussi l'inexactitude des données expérimentales (surtout voir plus loin (2)).

Le nombre qu'on obtient en substituant dans (24) les nombres  $R = \frac{1}{2} 10^{-4}$  cm et  $\mu = 0.010$  (eau de 20°), est :  $\Lambda = 1.3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ ; mais on ne peut le comparer directement avec les résultats des mesures puisqu'il faut tenir compte aussi du degré d'habileté de l'observateur, qui suit les zigzags du chemin parcouru. Imaginons p. ex., qu'on pourrait faire deux séries de clichés cinématographiques, l'une correspondant aux intervalles d'une seconde, l'autre d'un dixième de seconde. Il résulte de (14) que la somme des chemins dérivée de la seconde série, sera  $\sqrt{10}$  fois plus grande que celle de la première. Voici, pourquoi peut-être M. F. Exner, qui se servait d'une méthode perfectionnée, a trouvé des nombres environs 2 fois plus grands que M. Wiener.

Je suppose que la limite de l'exactitude de sa méthode est caractérisée par l'exemple exposé tout à l'heure, et qu'on doit diviser ses résultats par  $\frac{\pi\sqrt{10}}{4} = 2.48$  (voir § 9) pour obtenir le déplacement moyen par seconde. Dans ce cas, il en résulte presque exactement le nombre calculé plus haut. Donc, l'objection principale élevée contre la théorie einétique: le désaccord prétendu entre les

effets, théorique et expérimental, est réfutée, et nous y avons gagné un argument important en faveur de cette théorie.

Les conclusions suivantes, déduites de (24) se trouvent en accord avec les faits connus:

1) L'indépendance du mouvement de la nature et de la masse des particules suspendues qui n'entrent pas dans nos formules. En effet, il est surprenant que les substances les plus diverses, les petites bulles de gaz et les particules des métaux lourds, soient douées de vitesses du même ordre.

2) L'accroissement de la vitesse avec la diminution des particules.

Elle devrait être proportionnelle à l'inverse de la racine du diamètre, d'après la théorie, tandis que les nombres de M. F. EXNER correspondent à la puissance  $\frac{1}{4}$ , celles de M. WIENER à une puissance beaucoup plus grande. On ne peut pas s'attendre à un accord plus parfait, puisque les dimensions réelles de particules si petites ne sont pas les mêmes que celles de leurs images microscopiques, qui servent de base pour les mesures (M. F. EXNER fait la même remarque).

3) L'accroissement de la vitesse avec la température. Le rapport des vitesses à 71° et 20° est 1.6 d'après M. F. EXNER, tandis que la formule donne 1.8.

4) Petitesse des mouvements dans les liquides visqueux (§ 2).

Une comparaison plus rigoureuse n'est possible, évidemment, qu'à l'aide de recherches expérimentales beaucoup plus étendues et plus précises, et la théorie nous donne des indications nettes dans quelle voie ces recherches devraient être poussées. Mais dans l'état actuel de nos connaissances nous sommes en droit, sans doute, de regarder le mouvement Brownien comme une preuve évidente de la réalité de nos hypothèses moléculaires et cinétiques.

§ 19. Il nous reste à considérer quelques détails de nos raisonnements.

Nous avons mentionné, au § 7, une autre manière apparemment différente, d'interpréter ces phénomènes, d'après laquelle les particules ne feraient qu'indiquer les mouvements intimes des liquides, qu'on suppose parallèles dans des espaces microscopiques. Or, malgré cette différence apparente, l'explication dont il vient d'être question s'accorde avec l'explication précédente des § 8—§ 18,

si nous lui donnons une forme plus précise. Qu'est-ce que signifie le mot „mouvement du liquide dans un espace élémentaire?“ Les molécules s'y meuvent avec des vitesses de l'ordre  $5 \cdot 10^4$  cm. dans toutes les directions de l'espace, mais il y a une quantité commune, déterminée, la vitesse du centre de gravité, et c'est d'après elle que nous pouvons juger „du mouvement du liquide“. Or, il est facile de démontrer, que le centre de gravité d'un nombre quelconque de molécules a une telle vitesse, que son énergie cinétique est égale à l'énergie cinétique moyenne d'une molécule. Car, si nous supposons que la masse  $m_1$  soit douée de la vitesse  $c_1$ , la masse  $m_2$  de la vitesse  $c_2$ , dans une direction quelconque par rapport à  $c_1$ , nous obtenons le résultat, par intégration, que la valeur moyenne de l'énergie cinétique du centre de gravité est égale à :

$$(m_1 + m_2) \frac{C^2}{2} = \frac{c_1^2 m_1^2 + c_2^2 m_2^2}{2(m_1 + m_2)}$$

donc en général :

$$(m_1 + m_2 + \dots m_n) \frac{C^2}{2} = \frac{c_1^2 m_1^2 + c_2^2 m_2^2 + \dots c_n^2 m_n^2}{2(m_1 + m_2 + \dots m_n)}$$

et dans notre cas, pour des masses égales entre elles :

$$n m C^2 = m \bar{c}^2 . \quad (30)$$

Donc, le centre de gravité d'un élément de volume sera animé d'un tel mouvement, comme si cet élément était une molécule, c'est-à-dire avec la vitesse  $C$ , calculée dans le § 9. — On comprend que cette vitesse ne peut être constatée directement de même que dans le cas du § 9. à cause de la fréquence des changements de direction et de la petitesse des chemins droits parcourus; car chaque collision des molécules de l'élément avec les molécules extérieures environnantes provoquera un changement de sa direction, tandis que les collisions mutuelles des molécules intérieures ne l'affectent pas. Le mouvement qui en résultera sera analogue au mouvement de la sphère rigide, que nous avons considérée auparavant. Il continuera, sans changement, si les molécules en question sont empêchées de se dissiper, par un moyen artificiel, p. ex. une force capillaire. Mais s'il s'agit du mouvement à l'intérieur d'un liquide homogène, il faut remarquer, qu'alors les molécules se dispersent, par suite de diffusion, dans le milieu environnant, et que par con-

séquent. cette définition du mouvement du liquide contenu dans l'élément n'est plus applicable.

Nous n'essayerons pas d'adapter notre définition, d'une manière rigoureuse, à ce cas général, mais il nous suffira de définir provisoirement que ce n'est pas un nombre de molécules données, individuelles, dont nous déterminons le centre de gravité, mais ce sont celles qui se trouvent, dans un moment quelconque, à l'intérieur d'une sphère donnée, décrite autour du centre de gravité. Ce centre éprouvera un mouvement d'après les formules des chapitres précédents.

Cette manière d'interpréter les mouvements de Brown ne diffère donc pas essentiellement de l'autre. Elle a le mérite de mettre en évidence les mouvements à l'intérieur du liquide, mais on préférera l'autre explication, qui est plus simple et s'accorde mieux avec les conditions actuelles du phénomène. L'objection de M. Maltézos s'explique aisément, car le parallélisme du mouvement d'un liquide dans des espaces très petits n'est qu'apparent; c'est un effet de statistique.

§ 20. Si nous réduisons les mouvements Browniens à un phénomène cinétique, nous n'avons plus besoin d'en rechercher la source d'énergie, puisque l'énergie dissipée par la viscosité a son origine dans l'énergie du mouvement calorique. M. Gouy a remarqué qu'il y aurait une contradiction avec le principe de Carnot, si l'on pouvait concentrer les effets mécaniques des mouvements des particules. En effet ce serait une manière de transformer la chaleur en travail mécanique, analogue à beaucoup d'autres, qui ne sont pas praticables, à cause de la grossièreté de nos moyens instrumentaux; mais elle en est plus intéressante dans ce qu'elle ne paraît pas tellement impossible que la chasse aux molécules à l'aide du démon Maxwellien.

Il est intéressant aussi au point de vue théorique, de considérer sous ce rapport les phénomènes qui prendraient naissance au sein d'un liquide, dans un champ électrique ou magnétique

---

## VI.

§ 21. Le résultat du § 14 peut être résumé en disant qu'un corps  $M$  plongé dans un gaz ou un liquide est assimilable à une

molécule, douée d'une énergie cinétique égale à celle des molécules du milieu, mais d'un parcours libre apparent très petit. D'après (21) nous avons:

$$\lambda = \left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{MC}{6\pi\mu R} \quad (31)$$

ce qui dans notre cas est de l'ordre  $8 \cdot 10^{-8}$  cm.

Cette analogie entraîne aussi l'existence d'une diffusion des particules dans le milieu, par suite des mouvements Browniens, et le coefficient de diffusion résulte de l'équation  $D = \frac{c\lambda}{6}$  (voir Smoluchowski, *Bullet. Crac.* 1906 p. 212):

$$D = \frac{16}{243} \frac{MC^2}{\pi\mu R} = \frac{16}{243} \frac{mc^2}{\pi\mu R}. \quad (32)$$

Dans notre cas nous avons  $D = 10^{-9}$ .

En effet, M. S. EXNER a observé la diffusion de l'émulsion de mastic dans de l'eau pure, et ce phénomène subsiste lorsque les deux liquides sont séparés par du papier à filtrer.

On peut aussi introduire la notion d'une pression osmotique (point de départ des raisonnements de M. EINSTEIN dans son premier mémoire); d'où résulte l'existence d'un abaissement de la pression de vapeur. Donc, une poudre quelconque, mais de finesse suffisante, doit être hygroscopique, en vertu de la petitesse des grains mêmes; dans les suspensions il y aura le phénomène de l'abaissement du point de congélation etc. Ces phénomènes n'ont pas d'importance pratique, en général, à cause de sa petitesse, mais le fait même est intéressant, qu'il n'y a que des différences quantitatives sous ce rapport entre ces suspensions et les solutions ordinaires.

§ 21. Une question liée avec ce sujet est la cause de la stabilité des milieux troubles. D'après la théorie, on peut prévoir deux genres de stabilité. D'abord, les particules  $M$  se distribueront, en état d'équilibre sous l'influence de la gravité, d'après la formule ordinaire de la pression atmosphérique.

Leur nombre dans la hauteur  $z$  sera <sup>1)</sup>:

$$N = N_0 e^{-\alpha z}$$

où:

$$\alpha = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{(\rho' - \rho)g}{\mu r_0 \theta} = 1.68 \cdot 10^{17} R^3 (\rho' - \rho). \quad (33)$$

Plusieurs auteurs ont énoncé des conjectures, plus ou moins précises, que la stabilité des milieux troubles est en relation intime avec les mouvements Browniens (Schultze, Cantoni, Jevons, Spring). Cependant, cette formule prouve qu'une stabilité qu'on pourrait appeler vraie<sup>2)</sup> ne pourrait être observée avec des particules de grandeur microscopique que dans des circonstances exceptionnelles, à cause de la grandeur de  $\alpha$ , et ce n'est que dans les suspensions à particules beaucoup plus petites (p. ex. des métaux colloïdaux avec  $R = 10^{-6}$  cm) que cette stabilité peut jouer un rôle considérable.

Un autre facteur qui pourrait produire une stabilité, apparente au moins, est la déformation de la double couche électrique, répandue sur la surface des particules (Hardy, Thomson). Mais cet effet ne peut être sensible que pour des particules à dimensions plus petites de  $10^{-6}$  cm; c'est ce que j'ai démontré dans un autre mémoire (Bull. Crac. 1903 p. 198).

Mais il semble que la viscosité du liquide suffit à expliquer une grande partie des phénomènes observés, en produisant une certaine stabilité apparente<sup>3)</sup>.

La formule (28) montre que les particules de mastic ( $\rho = 1.0067$ ), d'un diamètre de  $10^{-4}$  cm, s'abaisseraient avec une vitesse de  $u = 3.5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ , c'est-à-dire de 3 mm par jour; des vitesses beaucoup plus considérables encore, seront effacées sans doute par les courants de convection inévitables, si l'on ne prend pas des précautions spéciales.

La petitesse des particules suffit donc à expliquer qu'on n'observe pas leur abaissement; mais une question beaucoup plus difficile est d'expliquer la cause et le mécanisme de l'agrégation des particules (floculation), observée dans certains cas, qui en produit une sédimentation rapide, mais c'est là un sujet que nous ne discuterons pas dans ce travail.

<sup>1)</sup> Comp. Einstein, loc. cit. p. 376.

<sup>2)</sup> Pourvu que les particules qui s'approchent aux parois n'y adhèrent pas.

<sup>3)</sup> Nous ne prétendons pas à embrasser tous les faits observés.