505
41
Ser. 3a, t. 1 Sect. 1 no 3-4
Q
57
H32X
NH

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES.

Série 3A, Sciences exactes/

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE IIIA.

(SCIENCES EXACTES).

TOME I.

CANCELLED
SMITHSONIAN INSTITUTION
AUG 17 1942
NATIONAL MUSEUM

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1912.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM.

467
ser. 3a
t. 1-3
1912-13

U. LIBRARY
JAN 13 1913
CANCELLED
DEPARTMENT OF ENGINEERING

TABLE DES MATIÈRES.

J. M. van Bemmelen. Sur la plasticité des terres argileuses . . . . . Page 1
W. P. Jorissen et N. H. Siewertsz van Reesema. Sur l'extinction des flammes . . . . . „ 15
W. P. Jorissen. Quelques remarques sur la chaleur d'hydratation . . „ 24
W. P. Jorissen et H. W. Woudstra. Sur l'action des rayons du radium sur les colloïdes . . . . . „ 43
J. J. van Laar. Sur l'état solide (*suite*) . . . . . „ 51
J. D. van der Waals. Association apparente ou agrégation moléculaire . . . . . „ 90
J. D. van der Waals. Remarques sur les valeurs des grandeurs critiques . . . . . „ 136
L. S. Ornstein. Quelques remarques sur les bases mécaniques de la Thermodynamique . . . . . „ 159
H. J. E. Beth. Les oscillations autour d'une position d'équilibre dans le cas d'existence d'une relation linéaire simple entre les nombres vibratoires (*suite*) . . . . . „ 185
H. du Bois. L'effet Zeeman généralisé dans les absorbants sélectifs . . „ 209
W. H. Julius. Les raies de Fraunhofer et la dispersion anomale de la lumière . . . . . „ 231
W. H. Julius. Absorption sélective et diffusion anomale de la lumière dans des masses étendues de gaz . . . . . „ 239
W. H. Julius. Les Raies H et K dans le spectre des diverses parties du disque solaire . . . . . „ 259
J. J. van Laar. Sur l'état solide (*suite*) . . . . . „ 272
J. D. van der Waals. Remarques sur la grandeur des volumes des phases coexistantes d'une substance simple . . . . . „ 292

Archives néerlandaises
3 S. v. 1 (A + B) 1911/12

SMITHSONIAN INSTITUTION
JUL 23 1926
NATIONAL MUSEUM

PROGRAMME

DE LA

SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

À HARLEM

POUR L'ANNÉE 1911.

La 159e assemblée générale de la Société Hollandaise eut lieu le 20 mai 1911.

Elle était consacrée principalement à la commémoration de l'ancien secrétaire de la Société, le Prof. Dr. J. Bosscha, récemment décédé, dont la famille assista à la séance, ainsi que 64 Directeurs et Membres.

Après que la famille de Bosscha eut été introduite par le conseil permanent, le vice-président, Me. H. Enschedé, ouvrit la séance à 2 1/2 h. par l'allocution suivante :

Mesdames, Messieurs!

C'est à moi qu'échoit l'honneur de vous souhaiter la bienvenue dans cette assemblée.

Il nous eût été particulièrement agréable de voir parmi nous notre Protecteur, le Prince des Pays-Bas, mais, à son grand regret, il était empêché de venir assister à notre réunion. Nous comprenons ce regret d'autant mieux, que Son Altesse Royale, partout où l'occasion s'en présentait, a donné des témoignages de sa sympathie et de son estime pour le professeur Bosscha, que nous avons eu le malheur de perdre, et à la mémoire duquel cette assemblée sera consacrée.

Vous serez aussi peinés d'apprendre que notre si distingué président est absent pour cause de maladie. M. van Tienhoven tenait, comme vous le savez, notre ancien secrétaire en haute considération, et il aurait tant

505.492

voulu être présent à l'hommage que nous nous proposons de rendre à Bosscha dans cette réunion. Il m'a prié de vous présenter à tous ses salutations, une prière à laquelle je me rends d'autant plus volontiers, que je puis ajouter que la santé de M. van Tienhoven s'améliore.

A l'inhumation du Prof. Bosscha on a rappelé d'éclatante façon ses mérites comme savant. La famille avait exprimé le voeu que, à part quelques mots d'estime et de sympathie prononcés par un vieil ami du défunt, on ne fît pas de discours. Ce voeu a été respecté; il était d'ailleurs tout à fait conforme à la nature de Bosscha, qui avait en horreur tout hommage public.

Mais lorsque approcha le jour où devait se tenir l'Assemblée Générale Annuelle de notre Société, il s'éleva spontanément dans le coeur de tous ceux, qui avaient connu Bosscha dans ses fonctions comme secrétaire de cette institution scientifique, qui lui était si chère, le désir d'exprimer à l'occasion de cette réunion, à l'endroit même où siège la Société Hollandaise des Sciences, son sentiment de profond regret, que Bosscha nous a été enlevé.

Le troisième samedi de mai, le jour qui jusqu'ici a toujours été consacré à la réunion des directeurs et membres de la Société des Sciences, devait être le jour où Bosscha serait dignement commémoré. C'est en effet au louable zèle de Bosscha, comme secrétaire de notre Société, que celle-ci doit d'avoir non seulement conservé son ancienne renommée, mais même d'avoir vu son renom augmenter.

Les Directeurs étaient persuadés qu'une décision en ce sens serait tout à fait conforme au sentiment de respect pour les grands mérites scientifiques du défunt, qui a animé les adeptes et protecteurs de la science, aussi bien ceux qui sont partis avant lui que ceux qui sont encore en vie. Cette décision fut prise. Et ce jour commémoratif brille aujourd'hui.

Vous, Membres et Directeurs, dont plusieurs se sont déjà réunis ici maintes fois, le coeur joyeux, pour veiller aux intérêts de la science et achever par un festin plein d'intimité ce jour de fête si attrayant, vous avez prouvé, par votre présence ici, que vous avez voulu donner de l'éclat à ce jour commémoratif et que vous partagez la douleur que notre Société, représentée par tant d'amis du professeur Bosscha, ressent toujours depuis sa mort.

Nous pouvons bien dire que la Société Hollandaise des Sciences est en deuil et qu'elle ne se sent guère disposée à faire fête. C'est pourquoi les Directeurs ont décidé de faire de ce jour un jour de commémoration.

Nous sommes convaincus qu'en agissant ainsi les Directeurs se conformaient aussi à vos sentiments de respect pour la mémoire de Bosscha.

Et vous, membres de la famille de notre regretté prof. Bosscha, qui êtes venus ici pour apprendre ce que le prof. Lorentz dira en l'honneur et à la gloire de votre inoubliable frère, père, beau-père et grand-père, nous vous remercions aussi pour votre présence parmi nous! Nous savons combien était solide et intime le lien qui unissait Bosscha à ses enfants. Nous savons que leur prospérité faisait son bonheur et était le sujet favori de ses conversations, et combien étaient grands, réciproquement, votre amour, votre estime et votre respect pour lui.

Pénétrés de cette conviction, les Directeurs ont éprouvé le désir de vous inviter, pour vous laisser entendre ce qu'un représentant distingué de la science dira tantôt à la mémoire et en l'honneur du prof. Bosscha.

Nous sommes convaincus que ce que vous entendrez vous consolera dans la douleur qui vous est imposée et vous donnera en même temps l'agréable satisfaction, que la Société Hollandaise des Sciences a voulu honorer le grand savant, à qui la science en général et notre Société en particulier a tant d'obligations. Vous tous, postérité de notre Bosscha, vous devez en emporter cette agréable conviction: le nom de Bosscha était déjà glorieux dans le passé; nous pouvons attendre que cette gloire subsistera dans l'avenir.

Il est reconnu que les qualités géniales des Bosscha se transmettent à leurs descendants.

Nous tenons à ce que vous acquériez la conviction personnelle qu'en ce jour, mémorable pour vous comme pour nous, il est fait justice, par pur sentiment de piété, à la mémoire glorieuse du cher défunt.

Et maintenant, Mesdames et Messieurs, je vous propose d'accorder la parole au prof. Lorentz, qui veut bien se charger de traduire nos sentiments communs d'estime et d'admiration.

Le prof. Lorentz parla en ces termes:

Répondant au voeu des Directeurs, qu'en ce jour, où les membres de notre Société se réunissent pour la première fois après la mort de notre regretté Bosscha, un mot de reconnaissance et d'estime soit voué à sa memoire, un voeu qui fait écho dans tous nos cœurs, je tâcherai

de vous rappeler ce que Bosscha a été pour la science et pour notre Société.

D'abord pour la science; les deux sont inséparables, d'ailleurs. Permettez donc que je retourne à l'époque, reculée de 60 années, où Bosscha brilla dans le petit groupe de ceux qui se consacraient à l'étude des branches mathématiques et physiques, comme il devait briller plus tard dans tout cercle auquel il appartiendrait. Les membres de ce groupe étaient peu nombreux, mais le peu d'avenir qui était réservé à cette époque à ceux qui se livraient à ces études offrait une garantie que seul le goût et la tendance de leur esprit avaient guidé leur choix, et je me figure que le lien entre les maîtres et les élèves en était d'autant plus intime.

Bosscha se sentait surtout attiré vers le professeur d'astronomie, Frederik Kaiser. On n'a pas encore oublié combien ce maître avait le talent de communiquer aux jeunes l'amour de sa science, à ce point même que le Corps des Etudiants de Leyde participa au mouvement qui conduisit à la fondation du nouvel observatoire.

Bosscha, qui n'avait pas manqué de se faire valoir en cette circonstance, s'exprima jusqu'à la fin de sa vie au sujet de Kaiser dans des termes pleins d'affection et l'admiration.

Je me tromperais fort si le premier travail scientifique de Bosscha n'avait pas pris naissance sous l'influence immédiate de Kaiser. Il fut publié dans le „Algemeene Kunst- en Letterbode" de 1853 et commença la longue série des „Verspreide Geschriften" que ses amis lui offrirent le 18 novembre 1901, à l'occasion de son septantième anniversaire.

Pour déterminer le moment auquel se produit l'un ou l'autre phénomène instantané Kaiser avait fait usage de cette circonstance, que l'on peut observer avec grande précision le moment de la coïncidence des battements de deux horloges, dont la marche est légèrement différente. Bosscha comprit que les instants auxquels on perçoit les coïncidences et qui se succèdent à des intervalles réguliers, sont également déterminés par le temps que met le son à se propager de l'une et de l'autre horloge vers l'observateur. Il basa là-dessus une méthode pour mesurer la vitesse du son dans une salle assez grande. A l'aide de deux pendules battant la seconde, distants de 15 m. et dont il observa les coïncidences en se plaçant alternativement auprès de l'un ou de l'autre pendule, il obtint comme résultat 352 mètres par seconde, et le calcul lui montra qu'en employant de meilleures horloges la précision pouvait être consi-

dérablement augmentée. L'occasion lui manqua pour élaborer sa méthode, mais l'idée n'en était pas moins géniale.

On peut dire la même chose d'une découverte qu'il fit, quelques années plus tard, dans le domaine de la télégraphie. SIEMENS et HALSKE avaient imaginé une méthode de „signaux opposés"; BOSSCHA se posa la question suivante: si trois stations, p. e. Rotterdam, La Haye et Amsterdam, sont reliées par un seul fil, sera-t-il possible de lancer des signaux dans les deux sens entre chacune des deux stations, de sorte qu'au même moment six communications sont transmises? Il faut évidemment pour cela que deux communications soient transmises dans le même sens le long d'une même ligne, partant p. ex. toutes deux de Rotterdam, pour être reçues l'une à La Haye, l'autre à Amsterdam. Cette dernière circonstance ne faisant presqu'aucune différence, il s'agit en réalité d'une „télégraphie double", où la deuxième communication serait également destinée pour La Haye.

BOSSCHA commença par remarquer, que les deux télégraphistes de Rotterdam doivent pouvoir lancer dans la ligne des courants différents, notamment des courants qui, existant simultanément, ne se contrebalancent pas; ainsi p. ex. pour employer les nombres choisis par BOSSCHA même, l'un un courant d'intensité 10, dans une direction que nous conviendrons d'appeler positive, l'autre un courant d'intensité 20 dans la direction contraire, donc un courant — 20. Si tous deux abaissent leurs clefs au même instant, — il s'agit du système Morse —, la ligne sera traversée par un courant composé des deux, donc d'intensité — 10. BOSSCHA imagina la disposition des clefs et des raccords nécessaires à Rotterdam, et se figurait en outre à La Haye *trois* relais, disposés de telle façon, que chacun d'eux ne pouvait être mis en mouvement que par un des trois courants. Il se les figurait d'ailleurs reliés de telle façon à des appareils inscripteurs, que les signaux lancés par les deux télégraphistes pouvaient être enregistrés séparément. La combinaison de cette idée avec les moyens, indiqués par SIEMENS et HALSKE pour lancer des signaux opposés, fournissait la solution du problème.

BOSSCHA développa sa découverte et la décrivit en détail, et bien qu'il ne pût pas l'appliquer, il est connu dans l'histoire de la télégraphie comme le premier inventeur d'une méthode de signaux doubles dans une même direction et de la „télégraphie quadruplex", constituée par deux communications dans un sens et deux dans l'autre.

Sa nomination comme assistant au cabinet de physique de Leyde lui

permit de disposer des moyens, dont le manque excusait l'imperfection de son premier mémoire; il en profita pour entreprendre des recherches importantes et étendues. Le professeur RIJKE avait rassemblé une collection d'instruments très riche pour cette époque et plus qu'avant lui l'occasion était favorable pour les recherches expérimentales. Cependant, selon les conceptions actuelles, le laboratoire ne satisfaisait qu'aux exigences les plus modestes. Le principal instrument de mesure de BOSSCHA, une boussole des tangentes qui servit plus tard aux étudiants en médecine dans leurs travaux pratiques, n'était pas précisément ce qu'on appelerait aujourd'hui un instrument de précision. Il lui permit néanmoins de fournir la preuve d'une conséquence théorique de la plus haute importance.

C'était l'époque où, après la publication des travaux de ROBERT MAYER et HELMHOLTZ la loi de la conversation de l'énergie s'imposait de plus en plus; JOULE, par ses expériences sur l'équivalent mécanique de l'unité de quantité de chaleur, avait pu indiquer la grandeur de l'énergie mécanique qui correspond à une quantité de chaleur exprimée en calories. Il importait maintenant d'appliquer le nouveau principe à toutes espèces de phénomènes, et c'est ainsi que WILLIAM THOMSON, plus tard LORD KELVIN, avait montré que le travail, effectué par un élément galvanique, lorsqu'il fournit un courant, résulte des actions chimiques qui se produisent dans l'élément, et que ce travail doit correspondre à la quantité de chaleur développée par ces actions, lorsqu'elles se produisent dans des conditions telles, qu'il ne se forme pas de courant.

Dans l'élément DANIELL, que BOSSCHA choisit comme objet de son étude, la transformation chimique consiste en ceci, que le zinc se dissout à l'état de sulfate et qu'il se sépare de la solution de sulfate de cuivre une quantité de cuivre équivalente; l'effet thermique qui accompagne cette réaction, lorsqu'il ne se produit aucun courant, avait été déterminé par FAVRE et SILBERMANN, qui trouvèrent 714 calories par gramme de zinc. Quant au travail effectué dans l'élément, on pouvait le calculer en mesurant la force électromotrice au moyen de l'unité récemment introduite par WILH. WEBER et basée sur l'action magnétique du courant électrique.

C'est cette détermination que BOSSCHA effectua et qui lui fit conclure, que le travail était de 308,5 kilogrammètres par gramme de zinc dissous. Faisant usage de l'équivalent mécanique de la chaleur donné par JOULE,

il trouva que ce travail équivalait à 728 calories, ce qui s'accorde d'une façon très satisfaisante avec le résultat de FAVRE et SILBERMANN.

Les résultats scientifiques aussi doivent être jugés d'après leur époque. Notre admiration pour ce travail ne saurait être diminuée par le fait, que d'après des considérations plus récentes la relation théorique soumise au contrôle a besoin d'une correction, qui ne peut être négligée que si la force électromotrice de l'élément varie peu avec la température; tel est heureusement le cas pour l'élément DANIELL. Et nous n'estimerons pas moins le pas fait par BOSSCHA parce que maintenant on nous habitue déjà sur les bancs de l'école aux notions qui étaient nouvelles à cette époque. Pour ce qui regarde en particulier les phénomènes électriques, plusieurs d'entr'eux appartiennent actuellement à ceux que nous connaissons le mieux, même au point de vue quantitatif. Les unités absolues, comme celles introduites par WEBER, sont devenues d'un usage général et nous parlons tout aussi couramment de volts et d'ampères que de kilogrammes et de mètres. Que nous pouvons effectuer du travail avec des courants éléctriques et que nous devons dépenser de l'énergie pour les produire, c'est là un fait que chaque fabrique centrale d'électricité nous démontre sur une grande échelle et nous trouvons tout naturel que nous ayons à payer, non pas à raison de l'intensité de courant ou de la tension, mais à raison de l'énergie, exprimée en kilowatts-heures.

Mais il n'était pas question de tout cela il y a un demi-siècle. On devait alors commencer par confirmer la loi de l'énergie par de patientes recherches expérimentales et théoriques et s'habituer aux considérations qu'elle amène.

Il y avait eu mainte distinction nette à faire avant que tout fût devenu clair; c'est ce que prouve la suite du travail de BOSSCHA, qui traite d'un grand nombre de questions se rapportant aux courants électriques. Je n'en mentionnerai qu'une seule. JOULE avait étudié le développement de chaleur dans un conducteur traversé par un courant électrique, et exprimé la loi, qui porte encore son nom, d'après laquelle la quantité de chaleur développée par unité de temps est proportionnelle à la résistance et au carré de l'intensité de courant. Il avait mesuré ensuite la quantité de chaleur dégagée dans un vase contenant de l'acide sulfurique dilué, où un courant électrique entre et sort par des électrodes en platine. Il se produit alors, comme on sait, une décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène, et JOULE put déduire de ses expériences combien

cette décomposition absorbe de chaleur, ou bien, ce qui revient au même, quelle est la quantité de chaleur développée dans la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène.

Voici quel était son raisonnement. On peut déterminer la résistance que doit avoir un fil métallique pour que, mis à la place de l'appareil de décomposition dans la circuit, il diminue le courant d'autant que le fait l'appareil. Or, si l'on compare les deux cas, notamment celui du fil métallique et celui de l'appareil de décomposition, on constate que la quantité de chaleur dégagée dans le dernier est moindre que celle qui se développe dans le fil, et la différence représente exactement la quantité de chaleur qui, dans les idées de Joule, est employée pour décomposer l'eau. On le comprend aisément en songeant que dans les deux cas il se passe exactement la même chose dans les autres parties du circuit.

Il n'y a rien à reprocher à ce raisonnement, mais il ne dit rien de ce qui se passe à proprement parler dans l'appareil de décomposition. Voilà pourquoi il n'était pas sans intérêt de mettre en évidence, comme le fit Bosscha, que le dégagement de chaleur dans l'acide sulfurique pouvait être déduit de la résistance réelle du liquide par application de la loi de Joule. L'intercalation de l'appareil n'affaiblit pas seulement le courant en vertu de la résistance, mais aussi à cause de la force electromotrice qui résulte de la polarisation des électrodes; c'est pour cette raison que la résistance du fil métallique en question doit être plus grande que celle de l'acide sulfurique, et qu'à égalité d'intensité de courant il se développe dans le fil plus de chaleur que dans le liquide. Tout comme dans les considérations de Joule, la différence correspond exactement à la chaleur de décomposition de l'eau. Si l'on compte, comme c'est réellement le cas, qu'il se développe dans le liquide une quantité de chaleur correspondant à sa résistance vraie, on ne doit pas se figurer, et Bosscha a insisté sur ce point, que la décomposition de l'eau donne lieu à un refroidissement local. Cette idée serait tout aussi fausse que cette autre, que la chaleur produite par la dissolution du zinc dans l'élément doit être trouvée à l'endroit même où le métal se dissout; car c'est bien là la chose remarquable, que cette chaleur est distribuée sur tout le circuit et apparaît dans chaque partie en une quantité déterminée par la loi de Joule.

Bosscha qui, par ses expériences, avait contribué à établir un principe nouveau et d'une grande signification, se sentit bientôt

animé du désir d'en exposer toute la portée à un cercle plus large.

Il le fit en une conférence magistrale sur „la conservation de l'énergie dans le courant galvanique", faite en janvier 1858 à la société de physique d'Utrecht. Si nous lisons maintenant ce travail, après tant d'années, nous sommes encore frappés particulièrement de ce fait que Bosscha, malgré tout l'enthousiasme avec lequel il traite son sujet, n'oublie jamais de faire ressortir que la loi de la conservation de l'énergie n'est pas du tout un principe évident en soi, mais que, comme toute autre loi naturelle, elle est déduite de l'expérience et doit être confirmée par elle, si elle n'est pas réfutée.

Pouvons-nous reprocher à un physicien comme s'Gravesande qu'au commencement du 18e siècle il ne tenait pas, d'une façon générale, le mouvement perpétuel pour impossible, vu sa connaissance imparfaite de plusieurs des forces naturelles? Devons-nous nous étonner que, répondant à l'invitation du landgrave de Hesse, il ait entrepris le voyage de Cassel, pour examiner un mouvement perpetuel nouvellement inventé et que, ne soupçonnant pas la duperie dont il fut victime, il ait même recommandé le soi-disant inventeur à la bienveillance de Newton? Evidemment non, dit Bosscha, et même en y réfléchissant bien, „nous devrons reconnaître que notre savant compatriote, bien loin d'avoir fait preuve d'un manque de perspicacité, avait une conception plus exacte des exigences de la méthode d'examen scientifique que ceux dont il contestait l'opinion, et que s'Gravesande, tout en combattant la vérité, suivait néanmoins la voie qui y conduisait."

La suite de son mémoire prouve que Bosscha se place lui-même au point de vue qu'il apprécie si fort dans s'Gravesande; nous y lisons, en effet, après qu'il a été question de la conservation de l'énergie dans les actions mécaniques et chimiques: „voilà donc déjà la constance de l'énergie prouvée dans deux grandes classes de phénomènes. On est arrivé au même résultat dans beaucoup d'autres, de sorte que la loi a atteint par voie expérimentale un degré de probabilité aussi haut qu'on peut le désirer dans la science d'induction."

Mais, si nous devons toujours être sur nos gardes, nous n'irions pas bien loin si jamais nous n'osions généraliser et à un moment donné poser en principe général une loi que l'expérience nous a fait connaître, même dans un domaine restreint. Aussi Bosscha dit-il encore: „Tout comme en traitant des problèmes de mécanique on peut souvent établir entr'eux un lien par le principe mathématique des forces vives, il est actuelle-

ment possible d'examiner les phénomènes physiques par le principe de la constance de l'énergie, et pour la physique la signification de cette méthode est bien plus grande encore. Tandis que pour le principe mathématique nous connaissons le raisonnement, qui permet d'arriver à ce principe en partant des propriétés générales du mouvement, pour les phénomènes physiques le raisonnement aussi bien que ces propriétés générales nous sont inconnus. Nous avons comparé tantôt le principe mathématique à un axe de transmission qui, dans une des salles d'une usine, simplifie la mise en mouvement des machines; pour la physique la loi de la conservation de l'énergie est ce qu'un axe, mû d'une façon mystérieuse, par quelque force inconnue, aurait été pour une fabrique, à l'époque où la machine a vapeur était encore inconnue."

„On conçoit donc aisément la grande puissance de découvertes contenue dans une loi qui déclare, que ce que s' Gravesande et Bernoulli cherchaient il y a 130 ans est impossible."

C'est encore avec un réel plaisir que nous lisons maintenant, après tant d'années, la conférence de Bosscha à Utrecht, ou ses articles scientifiques populaires qui parurent en assez grand nombre vers la même époque. L'absence de toute pédanterie, la suite claire et compréhensible des idées, qu'un choix heureux des termes met pleinement en valeur, l'intercalation, là où l'occasion s'en présente, d'une remarque plus générale ou d'une considération philosophique de plus grande portée, tout cela donne aux écrits de Bosscha un charme particulier, que nous admirions si fort, chaque fois que nous l'entendions parler.

En parlant tantôt du travail d'un élément galvanique, j'oubliais de mentionner que, comme Bosscha le fit remarquer plus tard, la description que Joule donne de ses expériences sur le dégagement de chaleur contient assez de données pour en déduire le travail effectué par l'élément, donc la grandeur que Bosscha trouva par ses mesures; de sorte qu'il emprunta à l'expérimentateur anglais la confirmation du résultat trouvé par lui-même. Ce n'est pas la seule fois que Bosscha tira des travaux d'autres auteurs des conclusions auxquelles ils n'étaient pas eux-même arrivés; sa discussion critique des mesures de Regnault en fournit un autre exemple remarquable.

Vers 1840 le Gouvernement Français chargea ce physicien d'effectuer des mesures de grandeurs physiques, dont la connaissance était importante pour la théorie de la machine à vapeur; cette tâche, conçue dans le sens le plus large, le poussa à des recherches qui doivent être

considérées comme les meilleures, que le siècle dernier fournit dans ce domaine. Mais, et c'est là un point sur lequel BOSSCHA attira l'attention, la façon dont REGNAULT soumit ses mesures *au calcul*, ne correspondait pas du tout au soin qu' il avait mis à faire ses observations; elle ne répondait en rien, ce qui est assez étonnant, à la précision atteinte dans les mesures elles-mêmes. C'est cette lacune que BOSSCHA a comblée par de nouveaux et longs calculs. Ainsi p. ex. REGNAULT, pour arriver à une formule empirique pour la dilatation du mercure par élévation de témpérature, ne fit usage que de 3 de ses 35 séries d'observations, et encore ces trois séries n'étaient-elles pas des meilleures; BOSSCHA se demanda quelle pouvait être, d'après *toutes* les mesures, la loi la plus probable de la dilatation. Le résultat de ses considérations fut une nouvelle formule qui s'accordait d'une façon très satisfaisante avec toutes les données; et il est triste pour nous de penser qu'il reprit cette question l'année dernière et y travailla encore au dernier jour de sa vie.

Un second travail du groupe que j'ai en vue se rapporte à la dilatation apparente du mercure, lorsqu' il est enfermé dans le récipient en verre d'un thermomètre. Alors la dilatation du récipient, variable suivant l'espèce de verre, fait sentir son influence, et ici encore un complément aux considérations de REGNAULT fut reconnu nécessaire. BOSSCHA put établir a posteriori comment s'étaient comportés les divers thermomètres employés par REGNAULT, déterminer leurs écarts entr'eux et par rapport au thermomètre à air et indiquer les corrections que les divers résultats de REGNAULT devaient subir par là. Mais cette critique approfondie ne l'empêcha pas d'estimer à sa juste valeur l'œuvre du physicien français. Il exprima un jour son opinion en ses termes: „L'immortel mérite de REGNAULT est d'avoir introduit dans la physique expérimentale, à l'exemple des astronomes, le plus grand souci de la précision et le soin de communiquer de la façon la plus complète les données expérimentales, deux qualités qui non seulement permettent d'indiquer le degré de certitude, mais en outre ouvrent la possibilité d'assurer une valeur durable à un trésor d'observations difficiles, par des corrections et des compléments reconnus nécessaires dans la suite."

Il est compréhensible que la discussion des observations de REGNAULT soit venue à une époque, où BOSSCHA ne disposait pas encore d'un laboratoire; il était alors inspecteur de l'enseignement moyen; c'était aussi l'époque où il publia son grand manuel de physique. Son talent comme expérimentateur ne put se faire valoir que lorsqu'il eut accepté

le professorat à l'Ecole Polytechnique et eut installé un nouveau laboratoire; ce talent se manifesta tout particulièrement dans ses travaux relatifs aux mètres étalons, faits en collaboration avec STAMKART et OUDEMANS. Vous n'attendrez pas de moi que je dise de ces travaux tout ce qu'il y a à en dire. Je me bornerai à l'examen des deux nouveaux mètres que les Pays-Bas avaient reçus pour eux-mêmes et pour leurs colonies, deux barres de platine iridié, qui ont été comparées directement avec le „mètre des Archives", la base primordiale du système métrique, et ont été en outre comparées entr'elles et avec un des autres nouveaux étalons. Les expériences nécessaires à la comparaison furent faites à Paris, de 1876 à 1880, avec l'aide d'une commission de physiciens français, et donnèrent comme résultat final que l'une des barres mesurait 5,8 et l'autre 6,1 microns (c. à d. millièmes de millimètre) de plus que le mètre des Archives, avec une erreur probable de 0,16 microns. On comprend la peine qu'il a fallu se donner pour établir cette différence, lorsqu'on examine en détail le rapport complet des mesures, qu'on jette un coup d'oeil sur les longues séries d'observations et qu'on tâche de se rendre compte du soin avec lequel toutes les sources d'erreur ont été recherchées et rendues autant que possible inoffensives.

Qu'il me suffise de rappeler ici que la longueur d'onde de la lumière est d'environ un demi-micron et que les dixièmes sont voisins de la limite de ce qu'on peut distinguer à l'aide des microscopes; puis, une variation de température d'une des barres de 0,7 de degré eut suffi pour compenser complètement la différence de longueur mesurée.

C'est à regret que je prends congé des recherches physiques de BOSSCHA, dont j'aurais encore tant à dire. Et si par hasard j'y avais consacré une trop grande partie du temps dont je puis disposer, vous voudrez bien l'attribuer à une préférence assez compréhensible de ma part.

D'autres, plus compétents que moi, pourraient mieux que moi vous esquisser comment BOSSCHA, grâce à ses multiples talents, a fait preuve d'activité dans bien d'autres directions, comment il aida à développer une branche importante de notre enseignement, ce que lui doivent l'Université Technique et l'Université de Leyde. Mais, si je ne fais que mentionner ses titres à notre reconnaissance, cela suffit déjà pour rappeler à notre admiration une activité aussi remarquablement fertile dans divers domaines, et qui avait toujours pour but le soin de l'intérêt général.

Bosscha a rempli avec honneur plus d'une fonction, mais ce sont ses dernières, comme secrétaire de notre Société, qui lui ont été les plus chères. C'était un grand privilège pour notre Société de s'être attaché un savant aussi distingué; de son côté il y trouva un champ d'action en pleine conformité avec ses tendances. Il devint l'incarnation du principe et de l'œuvre de notre Société. Nous le ressentions chaque fois que nous le rencontrions dans nos réunions annuelles, desquelles sa noble et digne figure était inséparable dans notre pensée. Nous n'oublierons pas la cordiale amabilité avec laquelle il venait alors à notre rencontre, pas plus que la façon dont il savait relever le niveau de chaque discussion et du rapport annuel le plus simple.

La conception qu'il avait lui-même du but de nos réunions ressort de ces quelques lignes, que j'emprunte à son discours prononcé lors du cent-cinquantième anniversaire de la fondation de notre Société: „A cette époque" — datant d'un siècle à peu près — „on comprit déjà que la nécessité de plus en plus pressante de la limitation du travail de chacun à un champ d'études propre rendait nécessaire d'écarter le danger d'isolement en poussant aux rapports personnels et en les facilitant. Les assemblées générales, qui réunissent des savants travaillant dans des domaines divers, peuvent donc être d'une grande utilité et à ce point de vue c'était une décision importante pour notre Société que prirent les Directeurs, lorsqu'ils décidèrent qu'après l'assemblée générale les Directeurs et Membres resteraient ensemble pour le reste de la journée. Le troisième samedi de mai est devenu par son banquet intime un jour de congrès annuel dont la signification, comme pour tous les congrès, s'étend au-delà de ce qui a été traité dans l'assemblée.

Permettez-moi encore d'ajouter — pourquoi ne le ferais-je pas — que pour nous l'éloquence de Bosscha, agrémentée d'une spirituelle plaisanterie, était une des plus grandes attractions de ces banquets.

Une fois les préoccupations de l'assemblée passées, on le retrouvait bientôt dans sa chambre d'études, absorbé dans ses études préférées, où depuis son arrivée à Harlem l'histoire des sciences naturelles, en particulier dans notre pays prit une importance de plus en plus grande. C'est à peine si je dois parler *ici* de la grande entreprise, la publication des Œuvres de Huygens; il est superflu de dire dans cette enceinte que Bosscha s'y consacra de toute son âme, pleine d'une profonde admiration et vénération. Aucun hommage ne peut être plus frappant que

la couronne qu'il tressa pour HUYGENS dans son discours à Amsterdam, dans l'Aula de l'Université.

A côté de l'œuvre de HUYGENS nous plaçons l'étude qu'il entreprit, avec OUDEMANS, sur SIMON MARIUS, le contemporain de GALILÉE. Vous en connaissez tous le motif. En 1900 la Société avait demandé dans une de ses questions de concours, de faire une étude comparative et critique des observations des satellites de Jupiter, mentionnées dans le Nuncius Sidereus de GALILÉE et le Mundus Jovialis de MARIUS; on désirait voir décider jusqu'à quel point l'accusation de plagiat, lancée par GALILÉE contre MARIUS, devait être considérée comme fondée.

Un mémoire adressé en réponse à cette question n'avait pas été couronné, et dans le résumé des avis des juges, rendu public, il était dit que ceux-ci avaient eux-mêmes examiné le point mentionné à la fin de la question et étaient arrivés à cette conclusion, que l'accusation était dénuée de tout fondement. Lorsque FAVARO, l'éditeur des œuvres de GALILÉE, eut exprimé le désir d'apprendre les raisons de cette décision, à laquelle il ne s'attendait pas du tout, BOSSCHA et OUDEMANS prouvèrent, dans une étude bien documentée et très détaillée, que les prétentions de MARIUS, d'avoir découvert les satellites de Jupiter et décrit leur mouvement indépendamment de GALILÉE, étaient au-dessus de tout soupçon. C'est ainsi qu'un astronome modeste mais méritant fut relevé d'un blâme immérité, qui avait pesé sur lui pendant plusieurs années.

Les années que BOSSCHA passa dans cette maison furent heureuses. La Société, qui lui était devenue chère, il la vit prospérer comme au temps, où VAN MARUM, dont il décrivit l'œuvre avec tant d'amour, lui faisait honneur.

En même temps qu'il put encourager et soutenir mainte recherche scientifique, il jouit de la plus complète confiance des Directeurs et Membres, dont il obtint à diverses reprises des preuves d'estime et de dévouement, comme maint honneur lui fut témoigné d'autre part. Tenu en haute estime par ses confrères, il était pour beaucoup d'entr'eux un ami éprouvé, auquel ils ne s'adressaient jamais en vain pour avoir un bon conseil. Plusieurs d'entre nous n'ont ils pas un souvenir exquis des conversations intimes au coin du feu de son cabinet de travail. Je me rappelle une circonstance où, pour placer un jeune physicien dans des conditions plus favorables à l'étude, il proposa lui-même d'abandonner déjà le cercle d'activité qui lui était si cher.

Il y a deux ans nous le vîmes prendre congé de cette maison. Mais

ses sentiments à l'égard de la Société restèrent les mêmes, tout comme l'intérêt qu'il portait à ce qui avait été le but principal de sa vie; il y a peu de mois encore il me confia des idées que lui avaient suggéreés des phénomènes, observés il y a longtemps déjà. Si le corps s'affaiblissait petit à petit, l'esprit restait tout aussi fort et actif que par le passé. Nous avons été heureux de voir et nous avons admiré avec respect la sérénité philosophique avec laquelle il supporta la plus grande douleur qui pût le frapper. Mais nous ne pouvions pas nous cacher que ce calme pouvait être le présage de sa fin prochaine. Et maintenant que la lumière, dont nous avons si longtemps joui, s'est éteinte, notre douleur est palliée par la reconnaissance pour ce qu'il nous a légué. Son intelligence était riche et son coeur était noble, il avait une forte volonté mais avec des idées larges et un esprit tolérant; c'était un puissant soutien du droit et un serviteur fidèle de la vérité.

Après que le Président, au nom des Directeurs et Membres, eut remercié l'orateur, le conseil permanent reconduisit la famille Bosscha et la séance fut suspendue pendant quelques instants.

A la reprise de l'assemblée, le président commémore les pertes que la Société a subies durant l'année écouleé par la mort des Directeurs: Me. A. A. Land, Dr. J. Bosscha et C. M. Versteegh, des membres nationaux Prof. J. M. van Bemmelen et Prof. J. Bosscha et des membres étrangers Prof. H. J. van 't Hoff, Prof. J. Forster et Prof. M. Treub.

Après avoir communiqué la nomination de MM. W. C. Baron Röell, K. Lotsy et K. A. R. Bosscha comme Directeurs de la Société, le président souhaite la bienvenue aux membres MM. Heymans, Molhuyzen, van Romburgh et Sluiter, qui assistent pour la première fois à l'assemblée générale, puis il donne la parole au Secrétaire, pour donner lecture du rapport suivant des évènements et des travaux de la Société depuis la dernière réunion annuelle.

Monsieur le Président, Messieurs les Directeurs et Membres de la Société Hollandaise des Sciences!

Pour qu'un travail soit achevé pour un jour déterminé, il est nécessaire — qui de vous n'a pas eu l'occasion de s'en apercevoir — de l'avoir fini avant ce jour.

C'est ainsi que ce rapport était déjà rédigé quelques semaines avant la date de cette réunion et bien que je me sois attendu à ce que les circonstances nécessitent certaines modifications, j'étais loin de soupçonner que ces circonstances auraient été aussi tristes et que ce rapport devrait commencer par la commémoration de la mort de celui qui avait été pendant tant d'années Secrétaire de notre Société, du Prof. J Bosscha.

Malgré l'éminent discours du Prof. Lorentz, vous me permettrez sans doute de m'arrêter quelques instants à ce fait déplorable. Non seulement il n'est pas possible que le rapport du Secrétaire n'en dise rien, mais je sens trop moi-même le besoin de dire quelques mots en l'honneur du défunt, pour y résister plus longtemps.

Deux fois déjà, en effet, j'ai cédé à un autre le privilège de commémorer mon honoré prédécesseur. J'aurais tant voulu dire devant sa tombe combien sa perte m'était sensible, mais je comprenais que, puisque la famille avait exprimé le désir qu'il n'y eût qu'un seul discours devant son cercueil, l'honneur de le prononcer devait échoir au plus vieil ami du défunt et ceux d'entre vous qui y étaient présents ont entendu de quelle admirable façon la vie de Bosscha fut dépeinte alors par le Prof. van de Sande Bakhuyzen.

A vous aussi, honoré Lorentz, j'ai cédé à regret l'occasion de parler longuement à la mémoire de Bosscha; mais à aucun autre je ne l'aurais fait de si bon cœur, car quel autre que vous aurait pu rappeler d'une façon aussi digne les mérites de Bosscha comme physicien, vous, dont les grands mérites dans le même domaine sont universellement connus, si connus que j'emploierais certainement une autre expression, si je ne savais que par là je froisserais votre modestie tout aussi notoire.

Mais puisque, agissant je pense conformément à l'esprit même de celui que nous venons de perdre, j'ai cédé la première place au plus vieil ami et la seconde au plus grand confrère, je ne puis me taire plus longtemps et je vous prie de permettre de dire quelques mots à quelqu'un qui en aucune façon ne saurait être comparé au défunt, quelqu'un qui se croirait présomptueux en chantant ses louanges, mais qui croit cependant pouvoir exprimer ses sentiments, parce que ce sont presque ceux d'un fils pour son père.

On vous a tant parlé de la vie de Bosscha, que j'aurais bien peu de chose à y ajouter; une petite particularité saisissante me semble cependant encore digne d'être rappelée. Vous savez tous que, dès son entrée en fonction comme Secrétaire de notre Société, Bosscha s'est occupé

de la publication des Œuvres de HUYGENS. Ce fut aussi son dernier travail.

Lorsque le 15 juillet dernier je quittai BOSSCHA dans l'après-midi à 5 heures, il se mit à corriger quelques feuilles du 13e volume de cet ouvrage monumental, en parfaite santé à ce qu'il semblait. Qui aurait pu soupçonner que peu d'heures après il aurait quitté ce monde?

J'ai rarement vécu des instants aussi douloureux que ceux où j'appris la nouvelle de son décès et où je me trouvai à son lit de mort.

Car la perte de BOSSCHA est pour moi plus grande peut-être que vous ne pensez. BOSSCHA m'a soutenu par ses conseils et ses actions en des moments difficiles de ma vie; d'une manière que je n'oublierai jamais il m'a jugé digne de lui succéder et à tous les points de vue il a été pour moi un ami paternel. C'est précisément cette amitié, qu'il m'accorda, qui fit naître en moi une fierté, que j'ai je crois le droit d'avoir, car ce n'était pas seulement l'amitié d'un savant éminent, mais, ce qui vaut bien mieux, celle d'un excellent homme.

Aussi c'étaient avant tout ses excellentes qualités comme homme qui nous rendaient BOSSCHA si cher et qui font que, malgré son décès, il conservera une place parmi nous.

Cette certitude nous rend plus légère la tâche de continuer l'œuvre d'un des meilleurs Secrétaires que notre Société ait jamais eus.

Comme suite à mon rapport précédent j'ai à mentionner au sujet des travaux de notre Société, que la 2e partie du Dictionary of Plantnames de M. GERTH VAN WIJK est achevée, de sorte que le premier tome de ce travail utile, un volume in quarto de 1444 pages, a paru. A l'aide de cet ouvrage on pourra donc, connaissant le nom latin d'une plante qui y figure, trouver immédiatement les noms anglais, français, allemand et hollandais. Pour rendre possible la recherche inverse, c.-à-d. ne connaissant que le nom vulgaire de l'une ou l'autre plante, savoir trouver le nom qu'emploie le langage scientifique, un second tome, de même grandeur à peu près, si pas plus grand, sera nécessaire, et vous apprendrez certainement avec satisfaction que M. GERTH VAN WIJK, malgré ses occupations absorbantes, s'est mis à composer ce nouveau volume avec le même zèle que le premier.

Au sujet de l'entreprise de la publication du manuscrit sur les moisissures parasitaires européennes, laissé par feu notre collègue C. A. J. A. OUDEMANS, je puis vous communiquer avec plaisir que, sous l'excellente direction de M. le Prof. MOLL, non seulement ce manuscrit est préparé

pour l'impression, mais encore que le voeu exprimé l'année dernière, que le catalogue soit continué jusqu'à une date déterminée, a été reconnu réalisable et est déjà en voie de réalisation.

Le 15e tome des Archives Néerlandaises parut comme d'habitude; c'est là un fait qui mérite d'être relevé, car ce tome 15e est le dernier qui ait paru sous cette forme. Dès maintenant les Archives sont séparées en une série des „Sciences exactes" et une série des „Sciences naturelles". Je considère comme de bon augure que la dernière commence par un article du Prof. HAMBURGER et que la même livraison contiendra la solution de l'ancien problème du vol plané des oiseaux, donnée par notre collègue M. TYDEMAN.

Vous savez tous, par l'envoi d'un exemplaire, que le 12e tome des Œuvres complètes de CHRISTIAN HUYGENS, dont la publication prochaine avait été annoncée dans le précédent rapport, à réellement paru dans le courant de cette année.

Le 13e tome de HUYGENS, traitant de la Dioptrica, impose une lourde charge à l'imprimeur et aux rédacteurs, car beaucoup de feuilles doivent rester composées afin de pouvoir y introduire les données fournies par les Adversaria et d'autres indications; néanmoins, le Liber I est déjà prêt et il y a tout lieu d'espérer que le prochain rapport annuel pourra mentionner la publication de ce 13e tome.

Je pourrais terminer ici mon rapport, si je n'avais encore à m'acquitter d'une dette de reconnaissance envers les Directeurs de cette Société. Un subside important, qui m'a été accordé, m'a permis d'installer et d'exploiter un jardin d'épreuve, où se feront des recherches sur les phénomènes d'hérédité, une question importante tant pour la science pure que pour l'agriculture et l'horticulture. En ce moment je n'ai évidemment rien à dire encore des travaux effectués dans ce jardin; mais lorsque plus tard ils auront donné des résultats, on trouvera ceux-ci dans les publications de la Société.

Après avoir remercié le Secrétaire, le Président invite le membre M. TYDEMAN à faire sa conférence annoncée. Le sujet de cette conférences est traité en détail dans les Archives Néerlandaises, série III B, tome 1er.

Après avoir remercié l'orateur au nom des assistants, le président proposa de passer au point suivant de l'ordre du jour: proposition des questions de concours; celles-ci sont communiquées ci-dessous. Enfin

on nomma le membre national: Dr. J. Boeseken, Professeur à Delft et les membres étrangers: G. Lippmann à Paris et P. Lenard à Heidelberg.

Le diner traditionnel n'eut pas lieu cette année, en signe de deuil pour la mort du Prof. Bosscha.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1912.

I.

La Société demande un aperçu critique des recherches qui ont été faites jusqu'ici au sujet des changements de génération des espèces de champignons de la rouille du genre *Melampsora* Castagne, et de nouvelles recherches relatives à une ou plusieurs espèces de ce genre, dont la variation de génération n'a pas encore été établie avec certitude.

II.

La Société demande une étude biologique, originale et développée, sur la fécule, surtout au point de vue des transformations que cette substance subit sous l'influence d'enzymes, de sécrétions animales et de micro-organismes. Elle recommande d'examiner si, et le cas échéant jusqu'à quel point, ces recherches révèlent des différences entre les espèces de fécule importantes pour la nutrition de l'homme, telles que l'arrowroot, la fécule de tapioca ou de cassave, la fécule de riz et ce qu'on appelle la fécule de pomme de terre.

III.

On demande une étude minutieuse d'au moins deux Chytridinées, vivant en parasites sur des plantes cultivées, et dont la vie est encore imparfaitement connue jusqu'ici; on étudiera les phénomènes pathologiques que ces champignons produisent chez la plante nourricière, et les moyens à employer pour combattre les maladies qu'ils occasionnent.

IV.

La Société demande qu'on recherche la signification primitive et le développement historique des cérémonies et des coutumes, d'usage

autrefois, lors de la construction d'une maison ou actuellement encore en honneur, de préférence celles observées en Hollande.

V.

On demande à déterminer les nombres premiers p, qui satisfont à la congruence

$$g^{p-1} - 1 \equiv 0 \pmod{p^a},$$

où g et a sont des nombres entiers donnés, et $a > 1$.

Bien qu'il soit à désirer que l'on parvienne à établir une formule générale pour les nombres premiers cherchés, on pourra toutefois se contenter d'indiquer un algorithme déterminant ces nombres. Dans cet algorithme l'essai par vérification peut jouer un rôle, à condition que l'application de cet algorithme (en remplaçant g et a par des nombres déterminés) constitue une simplification considérable par rapport à l'essai direct, pour vérifier si les nombres 2, 3, 5, 7 etc. satisfont à la congruence. En vue d'une application à la longueur des périodes des fractions périodiques, le cas $g = 10$ doit être soumis à un examen particulier.

A la rigueur on pourra se contenter de considérer le cas particulier $a = 2$.

VI.

La Société désire une étude expérimentale et théorique des phénomènes de l'opalescence critique, soit dans les gaz, soit dans les mélanges liquides, ou bien des particularités dans l'équation caractéristique qui peuvent être attribuées aux mêmes causes que l'opalescence critique.

DÉLAI : JUSQU'AU 1er JANVIER 1913.

I.

Diverses espèces de mammifères, vivant dans notre pays, ont été étudiées jusqu'ici d'une façon relativement fort incomplète. Seuls les mammifères domestiques font exception, ainsi que ceux que la loi sur la chasse qualifie de gibier. On demande pour cette raison, sur au moins trois espèces de mammifères, vivant à l'état sauvage, mais que l'on ne chasse pas, des renseignements précis, basés sur des observations per-

sonnelles, relatifs à la variation de l'espèce dans les limitesdes Pays-Bas et à leur genre de vie (nourriture, reproduction, gîte).

II.

La Société demande des recherches expérimentales sur la transmission par héridité des propriétés ancestrales aux descendants, dans un cas où les parents appartiennent à deux espèces différentes de plantes ou d'animaux.

III.

La Société demande une étude théorique des propriétés magnétiques des corps, basée sur la théorie des électrons.

IV.

La Société demande d'examiner l'influence que les rayons du radium et d'autres radiations exerce sur la sensibilité d'un sol vis à vis des électrolytes.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aux termes d'une décision des Directeurs aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les manuscrits des réponses ne seront pas rendus.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts. Il en sera toutefois excepté les plis accompagnant des travaux qui seraient reconnus comme n'étant qu'une copie d'ouvrages imprimés, en quel cas les noms des auteurs seront divulgués.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions

proposées consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit de toute autre manière, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés *franco* au Secrétaire de la Société, M. le Dr. J. P. Lotsy, à Harlem.

Zn. 3A / v.1, n 1-2, 1910

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

sciences exactes et naturelles.

Ière Partie Sciences exactes.

SUR LA PLASTICITÉ DES TERRES ARGILEUSES

PAR

J. M. VAN BEMMELEN.

Introduction.

Dans mon mémoire sur les divers modes de décomposition des roches silicatées dans la croûte terrestre [1]), j'ai dit que les argiles ont toujours un certain degré de *plasticité* et qu'on distingue celles, qui par leur pétrissabilité sont aptes à prendre immédiatement la forme de poterie, et celles qui, comme le véritable kaolin, n'acquièrent cette propriété que par un traitement préalable; je me proposais d'ailleurs d'y revenir.

C'est ce que je désire faire maintenant, mais, malgré tout ce que l'on a écrit à ce sujet, nous sommes encore bien loin d'une explication satisfaisante de cette propriété.

Je dois donc me borner aux points suivants:

I. Une description de la façon, dont l'argile absorbe de l'eau, gonfle par cette absorption, se contracte par dessiccation et perd complètement son eau.

II. Un exposé de la façon dont l'argile peut être rendue liquide-colloïdale (phénomène que l'on appelle „Verflüssigung").

III. Une description de la structure des couches d'argile, savoir la structure *en grains* et la structure *en grumeaux*.

IV. Un examen des actions chimiques dans le sol argileux présentant ces deux structures.

V. Un aperçu des diverses opinions et idées des auteurs sur la plasticité.

[1]) Ces *Archives*, (2), 15, 284, 1910.

SMITHSONIAN INSTITUTION
JUL 23 1926
NATIONAL MUSEUM

I. Façon dont l'argile se comporte en présence de l'eau.

a. Absorption de l'eau, gonflement et contraction.

Lorsqu'on expose de l'argile sèche à une atmosphère saturée de vapeur d'eau, à la température ordinaire, elle absorbe une quantité plus ou moins grande de vapeur et retient cette eau avec force.

Lorsqu'on malaxe de l'argile sèche avec une certaine quantité d'eau, elle commence par former avec cette eau une pâte fluide, mais bientôt elle absorbe cette eau et devient alors consistante, tenace et plastique, de sorte que la masse peut être déformée par une faible pression et même étirée en fils. Elle est d'autant plus plastique qu'elle contient plus de substance susceptible de gonfler. Elle gonfle dans cette absorption. Les particules d'eau s'engagent entre les molécules des particules d'argile et font gonfler la masse jusqu'à ce qu'elle ait atteint un *maximum d'absorption* et de *gonflement*. Ce maximum est d'autant plus élevé que l'argile est plus grasse, comme on dit; il dépend donc de sa composition.

L'absorption d'eau s'effectue avec une vitesse, qui diminue à mesure que la quantité absorbée est plus grande; elle se poursuit donc pendant très longtemps. Dans un état d'absorption et de gonflement l'argile peut être considérée (avec Nägeli) comme une *solution solide*. Lorsque la température devient plus basse la faculté d'absorption et de gonflement de l'argile augmente; elle décroît si la température s'élève. Voilà pourquoi l'argile gonfle mieux dans des caves fraîches; aussi se sert-on de ces caves pour le processus de maturation.

Le gonflement est accompagné d'une certaine contraction, qui fait que le volume est plus petit que la somme des volumes d'argile et d'eau absorbée. [1]) Cette contraction produit évidemment un dégagement de chaleur.

Même en exerçant une forte pression on ne parvient pas à exprimer l'eau ainsi absorbée, tellement est forte la combinaison moléculaire.

Le processus de maturation du kaolin dans des caves fraîches n'est pas suffisamment expliqué et donc imparfaitement connu. Mais il est certain que par ce processus le kaolin devient *plastique*.

b. Dessiccation après absorption d'eau.

Lorsqu'après l'absorption et le gonflement on expose l'argile à l'action d'une substance hygroscopique, ou à l'air qui n'est pas saturé de vapeur

---

[1]) Voir Spring, *Ann. Soc. géol. de Belg.*, 28, 117, 1901.

d'eau, elle perd peu à peu de l'eau et se met en équilibre avec la tension de vapeur actuelle. En même temps elle se contracte.

D'abord la perte d'eau et la contraction vont exactement de pair et il ne se forme pas de cavités. Mais, lorsque la déshydratation a atteint un certain degré, la contraction cesse et, la perte d'eau se poursuivant, il se forme des cavités capillaires dans le tissu de l'argile, s'il est du moins permis de comparer l'argile avec un tissu.

En diminuant la tension de vapeur on peut favoriser la déshydratation, et mieux encore en élevant la température. A mesure que l'eau s'évapore, les parties éliminées sont de plus en plus fortement combinées, de sorte que la résistance à l'évaporation augmente. La température doit donc être de plus en plus élevée et finalement on doit porter l'argile à l'incandescence, pour expulser l'eau. Les dernières traces d'eau ne partent que lorsque l'argile est portée au rouge vif.

A quelle teneur en eau et à quel degré de combinaison les cavités capillaires commencent-elles à se former, c'est là une question qui ne peut pas encore être résolue. A mesure que ces cavités augmentent, le tissu devient de plus en plus poreux.

c. *Degrés de plasticité.*

Atterberg [1]) a fait une distinction entre les divers de degrés de plasticité, que l'argile atteint successivement par son mélange avec l'eau, et il en a donné la description. Lorsque l'argile est mélangée en pâte liquide avec une grande quantité d'eau, et qu'elle perd ensuite petit à petit cette eau, la pâte devient graduellement consistante. Atterberg considère *sept* limites, atteintes successivement par l'argile. Ce sont:

Première limite; *celle de la fluidité visqueuse.* L'argile est devenue une pâte très consistante.

Deuxième limite; *limite inférieure de la fluidité visqueuse.* Elle se confond avec la *limite supérieure de plasticité.* L'argile est solide mais encore humide [2]).

Troisième limite ou *limite d'adhésion.* Passé la deuxième limite la plasticité vient de plus en plus en évidence. Dès que l'argile n'adhère plus aux doigts ou aux instruments aratoires la limite d'adhésion est atteinte.

---

[1]) *Chem. Zeitung*, 1910, p. 369.

[2]) Cette limite est aussi appelée brièvement limite de fluidité. A mon sens, il vaudrait mieux dire: limite de l'état de sol.

Quatrième limite ou *limite de déformabilité.* Lorsque la troisième limite est atteinte et que l'adhésion a cessé, la forme de l'argile se conserve encore. L'argile est encore apte à être pétrie en une forme déterminée. Elle a encore un pouvoir de cohésion (consistance normale). Dans cet état l'argile est encore propre a être travaillée par des outils jusqu'à la limite.

La cinquième limite est la *limite inférieure de plasticité.* La plasticité cesse ici. La cohésion des fragments roulés d'argile diminue progressivement et l'argile devient friable.

La sixième limite ou *limite de cohérence.* A cette limite les fragments d'argile ne sont plus du tout cohérents. Passé cette limite la contraction de l'argile par une dessiccation ultérieure diminue et finit par cesser complètement. On atteint alors :

La septième limite ou *limite de contraction.* La dernière perte d'eau par dessiccation n'est plus accompagnée d'une contraction.

A mesure que les argiles sont plus riches en humus, elles contiennent plus d'eau. On peut les diviser en diverses classes. Atterberg classe ainsi les argiles en trois classes. La *première classe* contient celles qui sont encore plastiques après avoir été mélangées avec une quantité double de sable, la *seconde* celles qui sont encore plastiques après avoir été mélangées avec une quantité égale de sable, et la *troisième* classe contient les argiles qui, mélangées d'une quantité égale de sable ne sont plus plastiques.

2. La liquation („Verflüssigung") des argiles.

a. Par un alcali ou un carbonate alcalin [1]).

L'argile à l'état d'*hydrogel* peut être mise en suspension par une petite quantité d'un alcali caustique ou carbonaté; donc peut être mise par une solution diluée de ces substances dans l'état d'un hydrogel fluide. Par cette liquation l'argile est donc devenue fluide. La quantité nécessaire diffère suivant l'alcali et diminue dans l'ordre: *Na, Li, K, Rb, Cs.* L'ordre est le même pour les alcalis caustiques que pour les carbonates. Il y a donc

[1]) Freundlich. Ce phénomène a été découvert par Weber en 1902. Plus tard la méthode de couler les argiles liquéfiées a été examinée par Förster et décrite par Spangenberg (1906).

Martin Böttger (1908) a examiné de plus près le phénomène de la liquation et a publié les résultats de ses recherches dans sa dissertation; Thomas, Weida en Th., 1908.

un optimum pour la quantité qui produit l'action. Les particules d'argile se repoussent, puisqu'elles portent des charges de même signe, mais seulement entre certaines limites. Dès que les limites sont dépassées, le phénomène change de signe et la suspension devient une précipitation.

Tout ce phénomène est encore inexpliqué. D'où vient cette charge électrique (négative selon Förster), et où va l'électricité contraire? nous n'en savons rien.

Ce qui est remarquable c'est que l'ammoniac, dans son pouvoir de produire la suspension, reste égal à lui-même dans toutes les concentrations. Suivant Frenzel [1]) une solution aqueuse de NH_3 présente une très faible dissociation électrolytique.

P. Rohland n'est pas parvenu à observer une liquation du kaolin par l'addition d'un alcali et en conteste la possibilité. G. Keppeler prétend que cela n'est vrai que pour de grossiers matériaux d'argile et non pour la fine argile céramique. Dans les fabriques de porcelaine et de terre cuite le kaolin se liquéfie parfaitement par une petite quantité d'alcali.

Le phénomène de la „liquation des argiles" est purement physique. En effet, les mêmes petites quantités d'alcali produisent la suspension de la poudre de charbon et l'ordre de succession est le même pour la soude, la lithine, la potasse etc. Sur le charbon aussi un alcali caustique agit plus fortement qu'un carbonate et là aussi la suspension produite par une solution aqueuse d'ammoniac est indépendante de la concentration.

b. Par excitation (Anätzen).

Il y a une autre méthode encore pour préparer des hydro*sols* colloïdaux en partant des hydro*gels* de Al_2O_3, Fe_2O_3, ThO_2, Y_2O_3 et même CoO. On forme les hydrogels en versant une solution diluée d'alcali dans les solutions des sels, on les lave soigneusement et les chauffe ensuite pendant longtemps avec de petites quantités d'acide chlorhydrique fortement dilué, ou avec une solution diluée de Fe_2Cl_6, ou de $ThO_2 . 2N_2O_5$ ou encore de $Cr_2O_3 . 3N_2O_5$, en remplaçant de temps en temps l'eau qui s'est évaporée. L'hydrogel se transforme peu à peu en masses

---

[1]) *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 32, 319.

[2]) *Zeitschr. f. Elektrochemie*, 15, 781 (août 1909).

mucilagineuses et finalement il se forme une solution colloïdale de l'hydrosol. La solution est alors devenue stable, sauf celle de l'hydrogel de cobalt oxydulé.

D'après A. Müller l'*hydrogel* s'est donc transformé en *hydrosol* par la méthode de l'„excitation".

3. Couches de structure dans l'argile.

a. Structure en grains. b. Structure en grumeaux.

La façon dont l'argile s'est déposée donne lieu à des structures différentes dans ses couches. C'est ainsi qu'on distingue la structure en grains (**a**) et la structure en grumeaux (**b**). Les deux structures sont plastiques, mais ne sont pas encore entièrement connues.

Ces états se manifestent le plus nettement dans les argiles lourdes (grasses). A mesure que l'argile devient plus légère (plus sableuse), ces états se présentent d'une façon de moins en moins parfaite.

L'argile de structure granuleuse ne contient ni canaux ni cavités capillaires. Les particules sont appliquées les unes contre les autres. *Dans l'état* **a** *l'argile ne laisse pas passer l'eau.* Le sol est imperméable. Cet état se présente p. ex. dans la province de Groningue et ce sol argileux y est appelé „zuchtgrond", l'argile étant dans l'etat de „*zucht.*" Dans cet état le sol est temporairement stérile, à cause de son imperméabilité, bien qu'il contienne jusqu'à 10 % de calcaire.

L'argile présentant la structure en grumeaux est perméable au contraire. Cette structure est produite par des sels solubles. Elle contient des canaux et cavités capillaires, le moins par un sel de soude, un peu plus par un sel de potasse, beaucoup plus par des sels de chaux et des alcalis, plus encore par des acides solubles. L'argile se coagule alors en flocons. Cette coagulation en grumeaux est d'autant plus forte, que les solutions sont plus concentrées. Des solutions très faibles de sels et d'acides ne produisent pas le floconnement de l'argile, ainsi que je l'ai dit plus haut dans le chapitre 2 (liquation).

L'imprégnation d'un sol argileux par de l'eau salée *peut* donc produire parfois la structure **b**.

La gelée, la croissance des racines, le développement du tissu des bactéries, mais surtout les vers de terre, peuvent produire dans le sol des canaux et donner naissance par conséquent à l'état **b** d'une façon plus ou moins prononcée.

Transition de **b** *à* **a**.

Lorsqu'une solution saline est remplacée dans le sol par de l'eau douce, et mieux encore par de l'eau de pluie, et si en même temps le sol est remué (par exemple par une forte averse), de sorte que les petits canaux entre les grumeaux sont détruits, la structure grumeleuse **b** est remplacée par la structure granuleuse **a**. Par contre le travail mécanique du sol par la bêche, la charrue ou la herse favorise l'état **b**, sauf dans le cas où l'on opère par temps humide, lorsque l'argile est complètement imprégnée d'eau, car alors on obtient inversement l'état **a**, ainsi qu'on l'a observé dans la province de Groningue. Il se forma ainsi du *zucht* dans l'argile grasse des polders du Dollard [1]).

Le lavage à l'eau douce (ou plutôt à l'eau de pluie) d'un sol imprégné d'eau de pluie, et le passage de l'état **b** à l'état **a** qui en est la conséquence, se sont présentés à diverses reprises dans les polders de la Zélande, e. a. en 1904. Un remaniement du sol par la force des eaux d'inondations est favorable à la formation de l'état **a**.

L'état **a** présente ce désavantage qu'il empêche la libre circulation de l'air dans le sol. Le développement des végétaux se ressent des conséquences nuisibles de la formation du *zucht*. Une mauvaise circulation dans le sol favorise les maladies des plantes.

La formation des canaux dans **b** exige un certain travail, car les particules du sol doivent être poussées de côté ou vers le haut, afin de gagner de la place. La résistance à ce déplacement empêche la formation de **b**.

4. Les actions chimiques dans les deux terres argileuses des deux structures.

Des sels solubles peuvent augmenter la solubilité d'autres sels. C'est ainsi qu'un amendement au sel marin ou au salpêtre augmente la solubilité du gypse. Tous deux attaquent les silicates dans le sol et font ainsi qu'il se dissout une petite quantité de potasse, de soude, de chaux et de magnésie. Bien que ces actions soient très lentes et très faibles, il se peut cependant que le sol devienne *temporairement* plus pauvre en

---

[1]) A propos de *zucht* voir le chap. VI, pp. 155—163, de mon travail sur les „contributions à la connaissance des terres argileuses dans la province de Groningue", publié dans les „Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, éditées par G. J. Mulder, 1863, tome troisième, deuxième partie.

ces principes solubles. Ils ne seront restitués que lentement par le capital minéral du sol, qui deviendra ainsi temporairement moins fertile.

La présence de sel marin *peut* diminuer la force germinative des semences dans le sol.

5. Aperçu des diverses idées des auteurs sur la plasticité.

On a trouvé que l'argile ordinaire est toujours plastique, et elle l'est d'autant plus qu'elle contient moins de sable, mais les idées des chimistes sur les causes de la plasticité ont toujours été très différentes.

En voici un aperçu:

I. Atterberg (voir p. 3) a examiné la plasticité des argiles et a essayé de la déterminer d'après les propriétés de la substance: adhésivité, pétrissabilité, pouvoir de cohésion, teneur en eau etc., mais il n'a pas augmenté nos connaissances au point de vue de l'explication de la plasticité.

II. Bischoff (1895) estime que la cause de la plasticité est encore inconnue.

III. Le Chatelier distingue dans l'argile:

1. une substance colloïdale plastique.

2. une substance non plastique, qu'il appelle du kaolin. Si ce dernier peut laisser un dépôt, il l'attribue à une teneur en halloysite (silicate).

IV. Schlösing [1]) distingue:

1. une „argile colloïdale", qui est pétrissable et reste en suspension dans une eau alcaline, donc forme un sol;

2. une substance cristalline, qui se dépose et forme des globules présentant une réfraction simple.

V. Kasaï rejette l'hypothèse de Schlösing, car la substance cristalline (*a*) forme aussi des agrégats kaolineux en écailles, présentant une faible biréfringence. Les formations zéolitiques produiraient la plasticité.

VI. Rösler [2]) attribue la plasticité à la *finesse des particules*. Le véritable kaolin n'est pas encore plastique, mais il le devient au contact de l'eau de pluie et en subissant dans les caves à kaolin un processus de maturation.

---

[1]) *Comptes rendus*, 74, 1407, 1872; 79, 376 et 473, 1874. Voir aussi Hilgard, Soils, New-York, 1907.

[2]) Rösler, Beilage zum *Neuen Jahrb. f. Mineral.* u. s. w. On y trouve aussi une description des idées de Kasaï et de Le Chatelier.

Il considère encore la pénétration de l'eau comme un remplissage des pores. La finesse des particules, favorisée par l'agitation dans les tambours et l'adhésion de ces fines particules à l'eau interstitielle sont considérées par lui comme la cause de la plasticité.

Mais il ne sait pas encore de quelle façon la forme des particules de kaolinite (minces lamelles) est favorable pour la plasticité.

VII. Zschokke [1]) a déterminé l'intensité du pouvoir de transformation d'argiles plastiques et examiné sous le microscope à un grossissement de 1000 diamètres la forme des particules d'argile.

Certaines argiles, comme celle de Klingenberg, l'argile n°. 10 et le kaolin, présentaient des formes arrondies plus ou moins régulières. Par contre, l'argile très pure de Mühlheim montrait des formes polygonales très variées. Dans aucune des argiles on ne voit trace d'une structure poreuse ramifiée (admise par Olschwsky).

L'image microscopique montrait des formes irrégulières, tantôt arrondies, tantôt polygonales, donnant l'impression tantôt d'un champ de débris, tantôt d'un amas de grains usés et roulés.

Conclusion: l'apparence extérieure des particules d'argile ne fournit aucune indication certaine au sujet de l'explication de la plasticité.

Pour Zschokke la finesse des particules n'est pas du tout le facteur le plus important de la plasticité. Le pouvoir absorbant pour l'eau, le *pouvoir de cohésion* des particules semblables, le *pouvoir d'adhésion* des particules dissemblables (particules d'argile et particules d'eau incluses), l'adhérence aux corps étrangers forment un complexe de propriétés, dont les liens qualitatifs et quantitatifs sont encore à étudier.

VIII. Wollny [2]) et Adolf Mayer [3]) ont, comme plus tard Rösler, décrit la plasticité comme une conséquence de la finesse des particules et ont distingué les deux structures *en grains* et *en grumeaux* de l'argile. Lorsque les particules d'argile ont la structure en grumeaux, elles sont assemblées en petits amas, séparés par interstices (produits de diverses façons), permettant le passage des liquides [4]). Si ces pores n'existent pas, l'argile ne laisse plus passer l'eau; elle est devenue imperméable.

---

[1]) B. Zschokke, Untersuchungen über die Plasticität der Thone, Stuttgart, Stöhle u. Friedel, 1903.

[2]) E. Wollny, Forschungen a. d. Gebiete d. Agricult. Phys., 1891.

[3]) A. Mayer, Agricultur-Chemie, Bd. II, Abth. 1, 1902.

[4]) Les vers de terre peuvent s'y frayer un chemin.

Mais, d'après ROHLAND et d'autres auteurs, cette structure ne produit pas encore par elle-même la plasticité; il faut plus.

IX. KOSSMANN admet une hydrolyse, qui rend l'argile plastique: il se formerait un hydrate de $SiO_2 Al_2O_3$ avec 1 H_2O et un avec 6 H_2O.

X ROB. SACHSSE, ARTH. MÜLLER et A. F. HOLLEMAN font remarquer que la chaux (ou un sel de chaux) fait coaguler l'argile et clarifie les liquides troubles. Un amendement à la chaux éteinte produit donc l'état **b**. Par contre l'enlèvement de la chaux peut faire passer l'état **b** en **a**.

XI. P. ROHLAND [1]) pense que le schiste argileux n'est pas encore plastique. Mais il le devient lorsqu'il s'y est produit une action hydrolytique. Il se forme alors des *hydrosols* de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, ThO_2 et même d'un complexe de SiO_2 et Al_2O_3, de substances organiques comme l'amidon, la dextrine, la gélatine, l'albumine etc.; en même temps il se sépare une *base alcaline*. Il se produit une dissociation électrolytique avec formation d'*ions*, les uns à charge positive, les autres à charge négative.

L'hydrolyse produit des substances colloïdales, telles que des hydrosols de Al_2O_3, SiO_2 etc., ainsi que des substances organiques mucilagineuses. C'est la teneur en ces substances qui détermine la plasticité de l'argile.

ROHLAND est d'avis que la plasticité *n'est pas* la conséquence de la contiguité des particules et de leur adhésion mutuelle, et ne provient donc pas de ce que l'on a appelé la structure granuleuse, par opposition à la structure grumeleuse. Il n'explique donc pas pourquoi l'argile, dans cette dernière structure, laisse passer l'eau, alors qu'en structure granuleuse elle est imperméable.

D'après ROHLAND, WOLLNY et ADOLF MAYER ont cru, mais à tort, que la résistance à la filtration est devenue infiniment grande, parce qu'il y a des surfaces de frottement très serrées.

Les substances colloïdales sont présentes d'abord dans un état de plasticité *latente*; elles ne deviennent manifestement plastiques *qu'après coagulation sous l'action d'un électrolyte*. Il faut pour cela que l'électrolyte porte une *charge électrique* (positive ou négative?)

Il se forme alors un réseau cellulaire, imbibé d'eau, *gonflé* jusqu'à

---

[1]) P. ROHLAND, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 31, 158, 1902; 41, 325, 1904; *Chem. Industrie*, 1906, 1907, 1908.

un certain maximum. En même temps il se produit une certaine contraction; cette contraction occasionne un *développement de chaleur*.

Ce réseau empêche certaines substances de se diffuser, tout en permettant cette diffusion à d'autres. Les hydrocarbures saturés en sont empêchés, les non saturés pas. Des substances oxygénées, comme l'eau et l'alcool sont absorbées, alors que d'autres qui ne renferment pas d'oxygène (comme les benzols, le sulfure de carbone) ne le sont pas.

Si l'on conserve pendant quelque temps dans des caves fraîches des argiles fraîchement extraites du sol, elles absorbent de l'eau, deviennent *„Grubenfeucht"* et en même temps plastiques.

Rohland [1]) divise les argiles en *fortement plastiques* (hochplastisch) et *plastiques*.

Les „Hochplastische" sont *imperméables* aux solutions aqueuses, et ont un pouvoir osmotique en proportion. C'est ainsi que les argiles de Strigau en Silésie p. ex. sont imperméables. Les argiles „plastiques" sont semiperméables. Elles laissent passer des cristalloïdes, comme des chlorures alcalins, des sulfates, des phosphates alcalins.

Elles sont imperméables aux *solutions colloïdales*. Leur pression osmotique dépend de la vitesse avec laquelle le tissu, avec lequel elles sont en contact, laisse passer ces substances dissoutes. Ceci détermine donc également la vitesse avec laquelle les substances nutritives cristalloïdes des plantes sont absorbées par la plante [2]).

Dans le réseau, où un électrolyte produit la coagulation des substances colloïdales au maximum de gonflement, peuvent être englobés toute espèce de substances *absorbées*, ainsi que des corps étrangers, comme de la silice, de petites pierres etc., c. à d. les substances qui servent à amaigrir les argiles grasses.

Il peut également se produire une condensation ou une absorption à la surface de ce réseau, et cela d'autant plus que la surface est plus grande.

Jusque là Rohland. Cet auteur a aussi fait les premières observations, d'abord sur l'équilibre qui s'établit entre les bases lors de leur substitution dans les combinaisons zéolitiques, que l'on doit admettre dans l'argile, et en second lieu sur l'influence du mélange des argiles

---

[1]) P. Rohland, *Chem. Industrie*, 1906 et 1907; *Kolloid-Zeitschr.*, 1906 et 1907. Voir aussi Cornu, *Kolloid-Zeitschr.*, 4, 304, 1909.

[2]) Cette remarque a son importance pour la chimie agricole.

avec des substances de toute nature (organiques, inorganiques, matières colorantes etc.) et de diverses compositions chimiques sur la perméabilité de l'argile.

Un jour viendra sans doute où ces recherches et d'autres analogues pourront éclaircir la question de la nature de plasticité; pour le moment elles ne font encore qu'augmenter le nombre des données, non encore classées [1]). Nous pouvons déjà tenir pour très probable que le silicate d'aluminium décomposé, qui forme la base de l'argile ou du kaolin, *n'est pas* plastique par lui-même, mais ne le devient que par mélange avec des substances gélatineuses. C'est ce qui fait que la plasticité est augmentée par l'addition de substances colloïdales, comme les hydrogels de SiO_2 et de Al_2O_3, de dextrine, de diverses substances organiques etc. D'ailleurs, on peut se demander jusqu'à quel point l'argile elle-même devient colloïdale par l'absorption d'eau.

E. Mitscherlich ne partage pas l'opinion de Wollny, Adolf Mayer, R. A. Sachsse, Arthur Müller et A. F. Holleman sur l'action de solutions salines sur la perméabilité de l'argile et sur le passage de la structure granuleuse à la structure grumeleuse et inversement. Je n'ai cependant pas pu comprendre ni sa façon d'expliquer cette action, ni ses considérations sur les causes de la diminution de la cohésion entre les particules argileuses.

D. J. Hissink (Wageningen) et G. den Berger (Batavia) ont également communiqué leurs idées sur la plasticité de l'argile, basées sur leurs nombreuses observations et recherches sur la perméabilité de l'argile. Ils ont notamment examiné l'influence sur cette perméabilité des facteurs suivants:

1. le dépôt en couches;
2. l'eau;

---

[1]) Grâce à la perméabilité ou l'imperméabilité des argiles, Rohland a déjà pu opérer la séparation d'hydrocarbures saturés et non saturés, et de substances organiques oxygénées ou non. Il a d'ailleurs constaté à ce point de vue des différences individuelles entre diverses argiles, et établi un pouvoir d'absorption sélectif dans les argiles. Il trouve que les substances colorantes sont absorbées le plus fortement lorsqu'elles contiennent des radicaux de composition complexe. A ce groupe appartiennent aussi les colloïdes de putréfaction des fèces animales. Les colloïdes retiennent aussi dans leur tissu les ions de l'acide carbonique et de l'acide phosphorique, mais non ceux de Cl, N_2O_5, SO_3.

3. les solutions salines (solutions de $NaCl$, NH_4Cl, KCl, $CaCl_2$);
4. le mélange avec l'humus;
5. la substitution de l'eau à une solution saline.

Ils ont représenté la perméabilité par des courbes, en portant en ordonnées le nombre de milligrammes de liquide transmis (1mg = 1mm) et en abscisses la durée en jours de l'expérience (1 jour = 4 mm). Les solutions avaient une teneur correspondant à 1 p. c. $NaCl$.

Den Berger y rattacha des considérations sur la *diffusibilité* des solutions salines dans l'argile et dans les colloïdes de l'argile. Ces colloïdes sont les hydrogels de la silice, de l'oxyde de fer, des substances humiques et des constituants zéolitiques du sol. Ces zéolites sont des combinaisons chimiques ou absorptives de la silice avec l'alumine (ou encore le fer oxydé ou oxydulé) et des bases (potasse, magnésie, chaux, soude), présentes dans le sol [1]).

Ces zéolites, Gans les a admis pour la première fois en Allemagne et les a préparés artificiellement. A l'aide de ces zéolites il a pu, comme G. J. Mulder (et comme moi-même plus tard), produire les échanges de ces bases avec la terre arable, c. à d. remplacer au moyen de beaucoup de $NaCl$ la magnésie, la chaux et la potasse par la soude.

On a constaté dans ces expériences que le zéolite de soude ainsi formé peut enlever au sol sa perméabilité et le boucher par conséquent. Ce résultat est inattendu et de la plus haute importance pour notre connaissance de la perméabilité de l'argile.

Pourtant malgré les détails dans lesquels elles sont entrées, les recherches de Hissink et den Berger ont donné des résultats trop peu certains et trop peu décisifs, pour qu'on puisse en tirer des conclusions satisfaisantes relatives à la perméabilité de l'argile et à l'explication de la nature de la plasticité.

Il résulte clairement de cet aperçu des idées des divers auteurs sur les causes de la plasticité, que la nature de cette propriété est encore loin d'être approfondie.

Toujours est il, — tous les auteurs sont d'accord sur ce point —, que les particules d'argile ou de kaolin doivent contenir comme hydrogel des substances à l'état colloïdal. Mais ni la finesse où la fine division

---

[1]) G. J. Mulder le premier les a appelés ainsi et Rautenberg a décrit leur action. (Voir mes travaux sur leur pouvoir d'absorption dans *Landwirtschaftliche Versuchsstationen*, 21, 135—191, 1877.

de ces particules, ni la structure des couches, ni la composition chimique de l'argile, ni sa teneur en eau, n'ont donné pleine lumière dans cette question; seule la constitution colloïdale pourrait la donner. Mais pour le moment cette explication n'est pas non plus suffisante.

Il nous reste donc en fin de compte comme cause de la plasticité que l'idée de ROHLAND, qu'elle serait produite, *sous l'influence de l'électricité, par un coagulum réticulé dans la matière de l'argile.*

Cependant, cette idée ne peut pas encore donner une image mécanique intuitive ni de la plasticité, ni du processus de maturation de l'argile kaolineuse dans les caves réfrigérantes, processus qui produit le kaolin, destiné à l'industrie de la porcelaine.

Leyde, juillet 1910.

SUR L'EXTINCTION DES FLAMMES

PAR

W. P. JORISSEN et N. H. SIEWERTSZ VAN REESEMA.

---

1. Dans la dissertation inaugurale de RUTHERFORD, intitulée: „de aere fixo dicto, aut mephitico" (1772), on trouve une observation que RAMSAY [1]), dans son ouvrage bien connu: „The Gases of the Atmosphere" (1896), mentionne comme suit: Certains corps, en brûlant, privent l'air de sa salubrité plus aisément que d'autres. Le phosphore de l'urine continue à brûler dans un air où une bougie s'est éteinte, ou encore où le charbon de bois a brûlé jusqu'à extinction. Même après l'absorption par des alcalis de tout l'air fixe, le phosphore brûle encore, en émettant des nuages d'anhydride phosphorique, qui peut être absorbé par de l'eau de chaux.

Que le phosphore brûle encore dans un air où la flamme d'une bougie s'est éteinte, c'est là un fait qui n'a rien de bien étonnant, puisque CLOWES [2]) a trouvé que cet air contient encore en moyenne 16 % d'oxygène; pourtant il n'y a presque pas de traité ou de manuel de chimie qui mentionne cette observation. Par contre, le charbon incandescent, introduit en excès dans un espace fermé, absorbe pratiquement la totalité de l'oxygène; c'est là un fait que l'un de nous a pu constater il y a quelque temps [3]).

2. CLOWES n'a pas seulement examiné pour une flamme de bougie, mais pour d'autres flammes encore, quelle est l'atmosphère dans laquelle elles s'éteignent. Il opéra à cet effet par deux méthodes. Dans la première il laissa la flamme s'éteindre dans une masse d'air déterminée, dont la pression restait constante; dans la seconde il plongeait la flamme

---

[1]) Ce n'est que dans la bibliothèque du „British Museum" que RAMSAY put trouver un exemplaire de cette dissertation.

[2]) *Rep. Brit. Assoc.*, 1895, 658; CLOWES et TEILMANN, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 14, 345, 1895.

[3]) JORISSEN, *Chem. Weekbl.*, 5, 366, 1908.

dans des mélanges d'oxygène et d'azote ou d'air et d'anhydride carbonique.

Ses observations, relatives à cinq flammes, sont réunies dans le tableau suivant:

Tableau 1.

Nature de la flamme	Atmosphère résiduelle			Atmosphère extinctrice		Atmosphère extinctrice		
	O_2 %	N_2 %	CO_2 %	O_2 %	N_2 %	CO_2 ajouté %	O_2 %	$N_2 + CO_2$ %
Bougie [1])	**15.7**	81.1	3.2	**16.4**	83.6	14	**18.1**	81.9
Hydrogène	**5.5**	94.5	—	**6.3**	93.7	58	**8.8**	91.2
Oxyde de carbone	**13.35**	74.4	12.25	**15.1**	84.9	24	**16.0**	84.0
Méthane	**15.6**	82.1	2.3	**17.4**	82.6	10	**18.9**	81.1
Ethylène	—	—	—[2])	**13.2**	86.0	26	**15.5**	84.8

Le fait, que par la seconde méthode on trouve des teneurs en oxygène plus faibles que par la première, résulte probablement, d'après Clowes [3]), de ce que dans le cas d'une flamme formant sa propre atmosphère extinctrice dans un espace fermé, la température de l'atmosphère ambiante finit par s'élever considérablement, ce qui tend évidemment à maintenir la combustion (voyez pourtant p. 22).

3. On déduit des résultats de la troisième série d'expériences (tableau 1) que l'anhydride carbonique a un plus grand „pouvoir extincteur" que l'azote, ce que Clowes crut pouvoir attribuer à sa plus grande densité, qui doit ralentir le mouvement de l'air alimentant la flamme [4]).

Nous avons cru devoir examiner la possibilité d'une influence de la chaleur spécifique, de la conductibilité calorifique et de l'absorption calorifique de l'anhydride carbonique; à cet effet nous avons réduit à l'unité de *volume* les nombres relatifs à l'unité de *masse*. Nous avons trouvé ainsi qu'un volume déterminé d'anhydride carbonique a besoin

[1]) Dans *Rep. Brit. Assoc.*, 1895, p. 658, Clowes donne pour la flamme d'une bougie 16,4 % O_2, 80,5 % N_2 et 3,1 % CO_2. Un de nous (Jorissen) trouva (*Chem. Weekbl.*, 5, 366, 1908) pour une bougie stéarique, placée dans un espace de 1 l., 12,4 à 13,7 % O_2 et dans un espace de 10 l. 16,0 à 16,4 % O_2.

[2]) Il était difficile de maintenir la combustion de l'éthylène.

[3]) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 14, 345, 1895.

[4]) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 13, 1155, 1894.

de 1,4 fois plus de chaleur pour augmenter de température de 1° qu'un égal volume d'air [1]).

A la température ordinaire la conductibilité calorifique de l'anhydride carbonique est plus faible que celle de l'air. Les constantes de conductibilité (k) pour l'air et l'anhydride carbonique sont respectivement [2]) 0,0000555 et 0,0000322, ce qui, rapporté à des volumes égaux, donne le rapport suivant:

$$\frac{322}{555} \cdot \frac{1,965}{1,293} = \frac{633}{718}.$$

Mais, comme k augmente avec la température suivant la formule $k = k_0 (1 + \gamma t)$ et que $\gamma = 0,0040$ pour l'anhydride carbonique et 0,0019 pour l'air [3]), le quotient devient bientôt égal à 1 [4]), lorsque la température s'élève, et ensuite l'anhydride carbonique devient un meilleur conducteur pour la chaleur que l'air.

Comme le rôle de la chaleur spécifique et de la conductibilité calorifique de l'atmosphère ambiante dans l'extinction d'une flamme est beaucoup plus grand que celui de l'absorption des rayons calorifiques, le fait que le pouvoir absorbant pour les rayons calorifiques est plus grand pour l'anhydride carbonique que pour l'air n'a pas grande importance [5]).

Le plus grand „pouvoir extincteur" de l'anhydride carbonique est donc expliqué par sa plus grande chaleur spécifique moléculaire et sa plus grande conductibilité calorifique.

4. L'extinction de flammes dans les expériences mentionnées rappelle les limites d'explosion de mélanges de gaz combustibles et d'air ou d'oxygène. L'augmentation aussi bien que l'abaissement de la teneur en gaz inflammable finit par donner un mélange, dans lequel la réaction commencée ne se propage pas. Dès que la chaleur formée dans la réaction ne suffit plus pour élever la température de la couche voisine, au

---

[1]) Les chaleurs spécifiques de l'air et de l'anhydride carbonique sont notamment 0,238 et 0,217. Le quotient des quantités de chaleurs, exigées par des volumes égaux pour subir une élévation de température de 1°, est donc $\frac{0,217}{0,238} \cdot \frac{1,965}{1,293} = 1,4$. Ce quotient varie fort peu avec la température.

[2]) WINKELMANN, *Wied. Ann.*, 44, 177 et 429, 1891.

[3]) WINKELMANN, Handb. d. Phys., II, 2, 1896.

[4]) De $718\,(1 + 0,0019\,t) = 633\,(1 + 0,0040\,t)$ on déduit $t = 73°$.

[5]) WINKELMANN, Handb. d. Phys., II, 2, 1896.

point nécessaire pour que la réaction se produise rapidement, celle-ci se ralentit de plus en plus et s'éteint bientôt dans le milieu ambiant [1]).

Le cas où cette limite est atteinte par l'addition d'un excès de gaz inflammable est comparable à celui, où une flamme de ce gaz s'éteint dans une quantité isolée d'air [2]).

5. Si l'on désire comparer exactement les deux phénomènes, on doit se figurer que les expériences soient faites dans des circonstances aussi semblables que possible. On doit évidemment éliminer l'influence de parois voisines.

a. Au sein d'une grande masse du mélange de gaz inflammable et d'air on fait jaillir une étincelle électrique. A l'endroit même de cette étincelle la combinaison se produit, accompagnée d'un dégagement de chaleur. Si l'on est assez éloigné de la limite d'explosion, la réaction se propage plus ou moins rapidement. Dans le voisinage de la limite d'explosion il peut encore se former une petite flamme. Celle-ci tend à s'étendre; mais sa température devient bientôt trop basse et elle s'éteint.

b. Au sein d'une grande masse d'un mélange d'oxygène et d'azote on amène le gaz inflammable par un petit tube et on l'allume au moyen d'une étincelle électrique. Si la composition du mélange d'oxygène et d'azote est très voisin de la limite d'extinction, la température de la flamme s'abaisse bientôt au point, que le gaz amené ne s'allume plus. La flamme s'éteint donc.

Dans les deux cas on a une flamme entourée de gaz. Dans le premier cas les gaz (gaz inflammable, oxygène et azote) sont déjà mélangés et la flamme est entourée uniformément de ces gaz. Dans le second cas la flamme est enveloppée par le mélange d'oxygène et d'azote pour la plus grande partie, et n'est limité que pour une petite partie par le gaz inflammable. A la surface de la flamme le gaz inflammable chaud vient en contact avec l'oxygène et l'azote. Dans le premier cas au contraire les trois gaz sont déjà présents dans la flamme. Dans les deux cas les trois gaz sont chauffés par la chaleur que dégage la réaction, mais le milieu ambiant, auquel la chaleur est cédée, n'est pas exactement le même dans les deux cas.

6. Avant d'examiner de plus près ces différences, nous voudrions vérifier par les données expérimentales la similitude des deux processus.

---

[1]) VAN 'T HOFF, Etudes de dyn. chim., p. 123, 1884.

[2]) On pourrait comparer la limite inférieure d'explosion à l'extinction de la flamme par insufflation d'un excès d'air.

Dans ce but nous avons réuni en premier lieu dans le tableau 2 les nombres trouvés par divers expérimentateurs pour la limite supérieure d'explosion.

Tableau 2.

Limites supérieures d'explosion.					
Observateur:	Clowes [1])	Broockmann [3])	Roskowski [4])	Eitner [5])	Eitner [6])
Nature du récipient	Probablement un cylindre [2])	Cylindre	Ballon de 35 cm³.	Tube diam. 19 mm.	Ballon env. 1 lit.
Hydrogène	72 %	75 %	64.85 %	66.4 %	75.5 %
Oxyde de carbone	75 „	—	74.7 „	74.95 „	—
Méthane	13 „	13.5 „	13 „	12.8 „	—
Ethylène	22 „	—	—	14.6 „	—
Acétylène	62 „	—	—	52.3 „	—

Il résulte de ce tableau que pour l'hydrogène, l'éthylène et l'acétylène le voisinage de la paroi paraît avoir une grande influence [7]). Voila pourquoi, dans nos calculs suivants, nous avons pris comme limite supérieure d'explosion pour l'hydrogène et l'éthylène les nombres les plus élevés qu'on ait trouvés.

7. Pour comparer la teneur en oxygène des mélanges gazeux à la limite supérieure d'explosion avec la teneur en oxygène dans les es-

---

[1]) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 14, 1024, 1895; 15, 418, 1896.

[2]) Il parle en effet de l'inflammation du mélange *au-dessous* et *au-dessus* (le danger d'explosion est plus grand lorsque le mélange est allumé d'en bas que lorsqu'il l'est d'en haut).

[3]) *Journ. f. Gasbeleucht.*, 32, 189, 1889.

[4]) Travail de Roskowski au laboratoire de Bunte. *Journ. f. Gasbeleucht.*, 33, 491, 1890.

[5]) Bunte, *Journ. f. Gasbeleucht.*, 44, 835, 1901; Eitner (en collaboration avec Trautwein et Bucerius) au laboratoire de Bunte; *ibidem*, 45, 1, 1902.

[6]) Voir note ci-dessous.

[7]) Eitner (*Journ. f. Gasbeleucht.*, 45, 113, 1902) remarque à propos des valeurs qu'il a trouvées, qu'elles sont influencées par l'action réfrigérante des parois, et que par conséquent les limites d'explosion sont plus étroites qu'on ne les aurait trouvées dans de larges récipients.

paces, où les flammes des mêmes gaz combustibles s'étaient éteintes, nous avons dressé le tableau 3 suivant.

Tableau 3.

	Teneur en oxygène du mélange gazeux restant [1])	Mélange extincteur (oxygène et azote [1])	Teneur en oxygène à la limite supérieure d'explosion, calculée d'après le tableau 2
Hydrogène	5.5 %	6.3 %	5.1— 5.9 % [2])
Méthane	15.6	17.4	18.2—18.3 [3])
Ethylène	—	13.2	16.4 [4])
Oxyde de carbone	13.35	15.1	5.3 [5])

Tandis que l'accord est provisoirement satisfaisant pour l'hydrogène, le méthane et l'éthylène [6]), la différence est très grande pour l'oxyde de carbone.

8. Nous avons montré au § 5 que dans les trois processus d'extinction susmentionnés l'ambiance des flammes n'est pas exactement la même. Cette différence pourrait-elle être la raison de l'écart pour l'oxyde de carbone? Pour répondre à cette question, nous allons faire une comparaison des chaleurs spécifiques, des conductibilités calorifiques et des pouvoirs absorbants pour la chaleur de l'air, l'oxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et l'éthylène.

Pour des *volumes égaux* d'air, d'oxyde de carbone [7]) et d'hydrogène la chaleur spécifique est la même; pour le méthane et l'éthylène elle est à peu près 1,4 fois plus grande que pour les premiers gaz. A la température ordinaire les conductibilités calorifiques de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, du méthane et de l'éthylène sont respectivement 0,9, 0,48, 0,65 et 0,72 de celle de l'air. Enfin le pouvoir absorbant de

[1]) Voir page 16.

[2]) Eitner (ballon de 1 l.), Broockmann, Clowes.

[3]) Clowes, Broockmann, Roskowski, Eitner.

[4]) Clowes.

[5]) Clowes, Roskowski, Eitner.

[6]) D'après Clowes il est difficile de maintenir la combustion de l'éthylène.

[7]) D'après Mallard et Le Chatelier (*Compt. rend.* 93, 1014) cela s'applique encore aux températures qui se présentent dans les explosions.

l'hydrogène est un peu plus petit que celui de l'air; pour l'oxyde de carbone il est un peu plus grand et ceux du méthane et de l'éthylène sont notablement plus grands que celui de l'air [1]).

La comparaison de ces quatre gaz apprend donc, qu'on pouvait s'attendre à un écart pour le méthane et l'éthylène plutôt que pour l'oxyde de carbone. Or, comme il résulte du tableau 3 que pour les deux premiers gaz l'accord est satisfaisant, la différence d'ambiance ne peut pas avoir une grande influence.

9. On pourrait toutefois se demander, si les nombres donnés dans le tableau 3 pour l'oxyde de carbone sont dignes de confiance.

Celui donné pour la limite supérieure d'explosion est certain, car il y a un très bon accord entre les nombres donnés par Clowes, Roskowski et Eitner (voir tableau 2). Les nombres que nous avons comparés à ceux-là dans le tableau 3 ont été déterminés par Clowes. Bien que nous ne doutions pas de l'exactitude de ces nombres, nous avons fait quelques expériences pour les vérifier, surtout pour l'oxyde de carbone. Ces expériences pouvaient probablement apprendre quelque chose au sujet de l'influence d'autres circonstances expérimentales. C'est ainsi que nous avons pris le volume d'air assez grand pour diminuer l'influence de la paroi et de l'élévation de température.

Nous avons employé une bouteille d'environ 10 l., qui pouvait être bouchée au moyen d'un bouchon en caoutchouc, où passaient un petit tube à robinet et un autre amenant le gaz. Ce dernier tube aboutissait au milieu de la bouteille, où il se recourbait, et se terminait en un petit tube en platine. Près du fond de la bouteille il y avait un tube, qui était relié par un tube en caoutchouc avec un réservoir, rempli d'une solution saturée de sel marin. Après que l'oxyde de carbone (contenant 0,3 % d'oxygène) eut brûlé pendant quelque temps au bout du petit tube en platine, nous avons plongé la flamme dans la bouteille, bien enfoncé le bouchon dans le goulot et fermé le robinet. Au moyen du réservoir nous avons maintenu constante la pression dans le flacon. Comme avant de s'éteindre la flamme devient très peu lumineuse, nous avons placé dans son voisinage quelques fibres d'asbeste imprégnées de sel marin et nous avons observé dans une salle mi-obscure. Dès que la flamme s'éteignait, nous arrêtions l'arrivée du gaz. Après refroidissement et mélange nous avons analysé le contenu. Dans deux expériences

---

[1]) Winkelmann, Handb. d. Physik, II, 2, 1896.

le mélange résiduel contenait 11,2 % d'oxygène, ce qui est un nombre comparable à celui obtenu par CLOWES, bien qu'un peu plus petit.

Nous avons examiné ensuite, quel est le mélange d'oxygène et d'azote dans lequel une flamme d'oxyde de carbone s'éteint lorsqu'on l'y plonge. Cet oxyde de carbone contenait 0,25 % d'oxygène. Le mélange d'oxygène et d'azote se trouvait dans un verre cylindrique d'une capacité de $2^1/_2$ l. Lorsque la teneur en oxygène était de 11,5 et même 10,5 % la flamme, rapidement introduite, ne s'éteignait pas, elle s'éteignait au contraire lorsque la teneur en oxygène était de 9,5 %. La limite était donc voisine de 10 %.

Nous avons fait aussi quelques essais avec une flamme d'hydrogène. La proportion d'oxygène dans le mélange gazeux restant dans la bouteille était de 4,0 à 4,4 % (la flamme avait brûlé pendant 11 à 19 minutes). Dans les expériences où la flamme d'hydrogène était introduite dans un mélange d'oxygène et d'azote, la limite était comprise entre 3,5 et 4,0 %.

Le fait, que les expériences d'introduction de flammes donnèrent, aussi bien pour l'oxyde de carbone que pour l'hydrogène, un nombre plus faible que celles dans des flacons fermés, est en désaccord avec les résultats obtenus par CLOWES (voir p. 16). Mais nous ne savons rien de la grandeur des bouteilles et cylindres employés par cet auteur. D'ailleurs les nombres que nous avons obtenus sont du même ordre que ceux trouvés par CLOWES, et pour le moment c'est là l'essentiel.

10. Il est remarquable qu'une flamme d'oxyde de carbone s'éteint, dans un espace où la pression reste constante, dans un mélange contenant beaucoup plus d'oxygène qu'une flamme d'hydrogène. Car à maint point de vue ces gaz présentent des analogies. C'est ainsi qu'ils ont la même chaleur spécifique moléculaire et par molécule ils se combinent avec un atome d'oxygène. Le dégagement de chaleur dans ce processus est cependant assez différent, car $CO + O = CO_2 + 68,0$ cal. et $H_2 + O = H_2O$ gazeux $+ 58,1$ cal. Or, d'après LE CHATELIER les valeurs de C_p pour CO_2 et H_2O (vapeur) sont respectivement $6,5 + 0,0037\ T$ et $6,5 + 0,0029\ T$; les températures des flammes d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans l'air ne seront donc pas fort différentes [1]).

---

[1]) Au moyen des résultats d'expériences de BUNSEN, VALERIUS a calculé que ces températures seraient 1430° et 1254° (MÜLLER-POUILLET-PFAUNDLER, Lehrb. d. Physik, (4), 3, 567, 1907), ce qui donnerait donc une température

Le Chatelier et Boudouard [1]), qui étaient frappés de la haute valeur de la limite inférieure d'explosion [2]) de l'oxyde de carbone, disent: „Parmi les gaz combustibles, l'oxyde de carbone occupe une place à part. Sa limite élevée d'inflammabilité, la lenteur de la propagation de sa flamme indiquent une résistance à l'oxydation que sa chaleur élevée de combustion n'aurait pas fait prévoir. Il se comporte un peu parmi les gaz comme l'aluminium parmi les métaux."

Un examen plus approfondi de l'extinction d'une flamme d'oxyde de carbone dans des mélanges d'oxyde de carbone et d'air et d'oxygène et d'azote permettra peut-être d'expliquer cette façon particulière de se conduire de l'oxyde de carbone. Et si cela ne réussit pas, l'étude des phénomènes qui accompagnent la cessation d'une reaction pourra, ici comme dans d'autres cas, faire connaître bien des faits intéressants, comme l'a fait l'étude du commencement sensible d'un processus chimique [3]).

Enfin, l'examen de la façon, dont la limite *inférieure* d'explosion dépend de la température qu'on produit en *un* endroit d'un mélange gazeux, conduira sans doute, aux températures où l'oxydation est lente, à une limite de pression d'oxydation, comme on l'a observé p. ex. dans le cas du phosphore.

Leyde, lab. de chimie inorgan. de l'université.

---

plus élevée pour l'oxyde de carbone de 175°. Comme Féry (*Compt. rend.*, 137, 909, 1903) a évalué à 1900° la température de la flamme de l'hydrogène dans l'air, les nombres de Valerius sont certainement trop bas. Haber observa (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, 66, 181 et 67, 343) que la flamme de l'hydrogène dans l'oxygène a une température plus élevée de 200 à 300° que celle de l'oxyde de carbone dans l'oxygène.

[1]) *Compt. rend.*, 126, 1344, 1898.

[2]) D'après ces auteurs cette limite est 15,9 (d'après Clowes, Roskowski et Eitner elle est respectivement 13, 14,6 et 16,5.)

[3]) Voir e. a. van 't Hoff, Etudes de dyn. chim.

QUELQUES REMARQUES SUR LA CHALEUR D'HYDRATATION

PAR

W. P. JORISSEN.

1. Les travaux intéressants de NERNST sur le calcul des équilibres chimiques au moyen des résultats de mesures thermiques [1]) et sur les rapports entre le développemeut de chaleur et le travail maximum dans des systèmes condensés [2]) ont attiré à nouveau l'attention sur la nécessité de mesures thermochimiques *précises*. Or, le travail de SCHOTTKY sur la thermodynamique des sels hydratés [3]), effectué dernièrement au laboratoire de NERNST, montre à l'évidence combien peu nombreuses sont les données, qui se prêtent à des calculs précis. Dans le domaine des *chaleurs d'hydratation*, qui est aussi celui dans lequel SCHOTTKY a opéré, THOMSEN a fourni dans le cours de ses admirables recherches beaucoup de nombres, mais ceux-ci ne sont directement utilisables qu'en partie. Plusieurs de ses calculs et de ses conclusions ne tiennent plus debout. Mais à cette époque ce n'était pas sa faute.

2. Lorsque THOMSEN publia notamment ses recherches sur la constitution des sels hydratés [4]), le travail de PAREAU [5]) venait seulement de paraître. Dans ce travail PAREAU avait montré, à l'exemple de WIEDEMANN et DEBRAY, que la tension de vapeur d'un sel hydraté est indépendante du degré de dissociation, à moins qu'il ne se produise un passage complet à un hydrate inférieur, en quel cas c'est la tension de vapeur de ce nouvel hydrate qui se manifeste. Cette importante observation fournit, comme on sait, une méthode certaine pour déceler divers hydrates et pour les préparer.

3. Ce fait, THOMSEN l'ignorait à l'époque où il faisait ses recherches. Les „hydrates" dont il se servit étaient préparés de la façon suivante [6]):

---

[1]) *Nachr. v. d. königl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen*, Math.-phys. Kl., 1906, 1.

[2]) *Sitzungsber. d. königl. Akad. d. Wiss.*, Berlin 1906, 933.

[3]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **64**, 415, 1908.

[4]) *Journ. f. prakt. Chemie*, [2], **18**, 1, 1878.

[5]) *Wied. Ann.*, **1**, 55, 1877.

[6]) Thermochem. Untersuch., III, 116, 1883.

la déshydratation des sels s'effectuait dans un grand exsiccateur, dont la température pouvait être exactement réglée. Pour rendre le teneur en eau du sel aussi voisine que possible d'un nombre entier de molécules, un poids déterminé de sel fut pesé, et la déshydratation fut arrêtée, lorsque la perte de poids était voisine de la valeur désirée. La teneur en eau fut alors établie par l'analyse. C'est ainsi p. ex. qu'il détermina pour le sulfate de cuivre la chaleur de dissolution de préparations, dont la composition était $CuSO_4$, $CuSO_4 . 1{,}03\ H_2O$, $CuSO_4 . 2{,}227\ H_2O$, $CuSO_4 . 3{,}315\ H_2O$, $CuSO_4 . 4{,}167\ H_2O$ et $CuSO_4 . 5\ H_2O$.

Dans la plupart des cas il représenta graphiquement les valeurs obtenues pour la chaleur de dissolution. Des lignes ainsi tracées il tira ensuite des conclusions relatives à l'existence de divers hydrates. Les valeurs trouvées lui servirent au calcul de la chaleur de dissolution de sels contenant exactement 1, 2, 3 etc. molécules d'eau de cristallisation, et de là résultait à son tour l'effet calorifique dû à l'absorption de chaque molécule d'eau. Lorsque les chaleurs d'hydratation trouvées de cette façon étaient différentes, il concluait à l'existence d'hydrates déterminés. Pour les détails de ses calculs je renvoie à son ouvrage renommé.

Plus tard les déterminations de solubilité et de tensions de vapeur ont permis de prouver l'existence de divers hydrates dans les sels examinés par Thomsen; on peut donc inversement se servir de ces observations pour contrôler les résultats de Thomsen. J'ai effectué autant que possible ce contrôle dans la suite.

Sulfates.

4. *Sulfate de cuivre.* Le travail de Thomsen contient le tableau suivant:

Composition de la préparation	Chaleur de dissolution.
$CuSO_4$	15.798 cal.
„ .1.030 H_2O	9.229 „
„ .2.227 „	5.425 „
„ .3.315 „	2.123 „
„ .4.167 „	0.065 „
„ .5 „	—2.750 „

sur lequel l'auteur basa le suivant calcul [1]):

[1]) Systematisk gennemförte termokemiske Undersögelsers numeriske og teoretiske Resultater, 1905, 38. Dans ses Thermochem. Untersuch. (III, 140) il donne des nombres partiellement différents.

n	Chaleur de dissolution $CuSO_4 . nH_2O$	Chaleur de combinaison de la n^{me} molécule d'eau
1	9.330 cal.	6.470 cal.
2	6.160 „	3.170 „
3	2.810 „	3.350 „
4	0.630 „	2.180 „
5	— „	3.380 „

Il conclut à l'existence d'hydrates à 1, 3, 4 et 5 mol. H_2O.

Nous contrôlerons maintenant les chaleurs de dissolution calculées par THOMSEN pour $CuSO_4 . H_2O$ et $CuSO_4 . 3 H_2O$, puisque ces deux hydrates sont les seuls qui se forment par déshydratation de $CuSO_4 . 5 H_2O$ [1]).

Le $CuSO_4 . 3{,}315\ H_2O$ examiné, bien entendu s'il était soigneusement préparé par déshydratation de $CuSO_4 . 5 H_2O$ et se trouvait en équilibre, devait être un mélange de $(100-x)$ mol. $CuSO_4 . 3 H_2O$ et x mol. $CuSO_4 . 5 H_2O$. Il s'ensuit que:

$$(100 - x)\, 3 + 5x = 100 . 3{,}315, \text{ d'où } x = 15{,}57.$$

Nous avons donc: chal. de diss. de 84,25 mol. $CuSO_4 . 3 H_2O$ + chal. de diss. de 15,75 mol. $CuSO_4 . 5 H_2O$ = chal. de diss. de 100 mol. $CuSO_4 . 3{,}315\ H^2O$, ou

$$84{,}25\, y - 15{,}75 . 2{,}75 = 100 . 2{,}123$$

et

$$y = 3{,}03,$$

alors que par sa méthode THOMSEN arrive à 2,81 cal.

Du nombre que je viens de calculer (3,03) et de la chaleur de dissolution de $CuSO_4 . 5 H_2O$ (—2,75) on déduit, que la chaleur d'hydratation des deux dernières molécules est 5,78 cal., ce qui fait **2,89 cal.** pour chaque molécule. Mais les chaleurs de dissolution de $CuSO_4 . 4{,}167\ H_2O$ et $CuSO_4 . 5 H_2O$ donnent pour la chaleur d'hydratation de la dernière molécule **3,38 cal.** Une nouvelle détermination de la chaleur de dissolution de $CuSO_4 . 3 H_2O$, mais préparé par les méthodes d'ANDREAE [2]) ou VAN BEMMELEN [3]), est donc désirable.

---

[1]) LESCOEUR, *Ann. Chim. Phys.*, [6], **21**, 544, 1890; ANDREAE, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **7**, 260, 1891; MÜLLER-ERZBACH, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **19**, 141, 1896.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **7**, 245, 1891.

[3]) Dans un exsiccateur à vide, en présence d'un mélange d'eau et d'acide sulfurique de tension de vapeur déterminée.

La chaleur de dissolution de $CuSO_4 . H_2O$ peut être déduite de la façon susdite de la chaleur de dissolution de $CuSO_4 . 1{,}030\ H_2O$ (= 98,5 mol. $CuSO_4 . H_2O$ et 1,5 mol. $CuSO_4 . 3\ H_2O$) et de celle de $CuSO_4 . 3\ H_2O$. On trouve ainsi 9,33 cal. (Thomsen déduit 9,34 cal.)

La chaleur de combinaison de la première molécule d'eau est donc de 6,48 cal. d'après Thomsen [1]). Si l'on fait usage de la chaleur de dissolution de $CuSO_4 . H_2O$ (9,34 cal.) pour le calcul de la chaleur de dissolution de $CuSO_4 . 3\ H_2O$ en partant de celle de $CuSO_4 . 2{,}227\ H_2O$, on trouve 2,97 cal., alors que nous avons trouvé plus haut 3,03 cal. Ce nombre se confirme donc.

5. *Sulfate de manganèse.* Sur ce sel Thomsen fit les observations suivantes [2]):

Composition de la préparation	Chaleur de dissolution
$MnSO_4$	13.788 cal.
" .1.050 H_2O	7.726 "
" .1.960 "	6.305 "
" .2.998 "	4.156 "
" .3.912 "	2.454 "
" .5 "	0.040 " ;

voici les résultats de ses calculs [3]):

n	Chaleur de dissolution $MnSO_4 . nH_2O$	Chaleur de combinaison de la n^e molécule d'eau
1	7.810 cal.	5.980 cal.
2	6.240 "	1.570 "
3	4.150 "	2.090 " }
4	2.240 "	1.910 " }
5	— "	2.200 "

Ces nombres feraient conclure à l'existence d'hydrates à 1, 2, 4 et 5 H_2O. Or, en dehors de l'hydrate à 5 H_2O [4]), Cottrell [5]) n'en trouva qu'un à 1 et un à 4 H_2O. Ce dernier est métastable. Par la méthode décrite pour le sulfate de cuivre on trouve comme chaleur de dissolution de $MnSO_4 . 1\ H_2O$ (au moyen de celles de $MnSO_4 .$

---

[1]) Schottky (*Zeitschr. f. physik. Chemie*, **64**, 429, 1908) trouve 6.60 cal. au moyen de la chaleur de dissolution de $CuSO_4$ (15.98 ou 15.89 cal.) et de celle de $CuSO_4 . H_2O$ (9.40 ou 9.26 cal.)

[2]) Thermochem. Untersuch , III, 142.

[3]) Termokemiske Undersög. Result., 1905, 38.

[4]) et un à 7 H_2O.

[5]) *Journ. Phys. Chem* , **4**, 637, 1900.

1,050 H_2O et de $MnSO_4 . 5 H_2O$) 7,82 cal. (THOMSEN donne 7,81 cal.).

Si l'on calcule maintenant les chaleurs de dissolution des préparations à 1,960, 2,998 et 3,912 H_2O, en supposant que c'étaient des mélanges de $MnSO_4 . H_2O$ et $MnSO_4 . 5 H_2O$, on trouve respectivement 5,95, 3,93 et 2,16, alors que THOMSEN observa resp. 6,30, 4,16 et 2,45 cal.; la concordance laisse donc à désirer. Il se pourrait évidemment que par chauffage de l'hydrate à $5 H_2O$ il se forme d'abord l'hydrate à $4 H_2O$. Si tel a été le cas dans les préparations employées par THOMSEN, on peut calculer la chaleur de dissolution de $MnSO_4 . 4 H_2O$ au moyen de celles de $MnSO_4 . 3,912 H_2O$ et de $MnSO_4 . H_2O$. On trouve ainsi 2,29 cal. Au moyen de ce nombre et de la chaleur de dissolution de $MnSO_4 . H_2O$ on évalue à 6,05 et à 4,13 cal. les chaleurs de dissolution de $MnSO_4 . 1,960 H_2O$ et $MnSO_4 . 2,998 H_2O$ (THOMSEN donne 6,30 et 4,16 cal.). L'accord est donc devenu un peu meilleur pour le premier nombre; pour le dernier il est excellent.

6. *Sulfate de zinc.* Les observations de THOMSEN sont [1]):

Composition de la préparation	Chaleur de dissolution
$ZnSO_4$	18.434 cal.
„ .1.134 H_2O	9.636 „
„ .1.995 „	7.616 „
„ .2.420 „	6.619 „
„ .3.022 „	5.220 „
„ .4.040 „	3.426 „
„ .5.061 „	1.202 „
„ .5.970 „	—0.778 „
„ .7.000 „	—4.260 „

d'où il déduit [2]):

n	Chaleur de dissolution $ZnSO_4 . n H_2O$	Chaleur de combinaison de la n^{me} molécule d'eau
1	9.950 cal.	8.480 cal.
2	7.670 „	2.280 „
3	5.270 „	2.400 „
4	3.500 „	1.770 „
5	1.300 „	2.200 „
6	—0.840 „	2.140 „
7	—	3.420 „

[1]) Thermochem. Untersuch., III, 138.

[2]) Termokem. Undersög. Result., 1905, 37.

On devrait donc conclure à l'existence des hydrates à 1, 3, 4, 6 et 7 H_2O; cependant MÜLLER-ERZBACH [1]) ne trouve par les tensions de vapeur que les hydrates à 1, 6 et 7 H_2O, et ces hydrates ont été constatés par d'autres observateurs encore [2]).

Si l'on calcule la chaleur de dissolution de $ZnSO_4 . H_2O$ en partant de celles de $ZnSO_4 . 1{,}134\ H_2O$ et de $ZnSO_4 . 6\ H_2O$ (la dernière déduite approximativement des observations sur les hydrates à 5,97 et 7,00 H_2O), on trouve 9,93 (9,95 d'après THOMSON). A l'aide de ce nombre et de la chaleur de dissolution de $ZnSO_4 . 5{,}97\ H_2O$ on évalue à — 0,84 cal. (—0,84 d'après THOMSEN) la chaleur de dissolution de $ZnSO_4 . 6H_2O$.

En supposant que les préparations à 1,995, 2,420, 3,022, 4,040 et 5,06 H_2O sont des mélanges de $ZnSO_4 . H_2O$ et $ZnSO_4 . 6\ H_2O$, on peut calculer leur chaleur de dissolution.

Composition de la préparation	Chaleur de dissolution calculée I	observée (THOMSEN)
$ZnSO_4 . 1.995\ H_2O$	7.78 cal.	7.62 cal.
„ .2.420 „	6.87 „	6.62 „
„ .3.022 „	5.57 „	5.22 „
„ .4.040 „	3.38 „	3.43 „
„ .5.060 „	1.19 „	1.20 „

Alors que pour les deux dernières préparations la concordance est excellente, il y a un grand écart pour la préparation à 3,022 H_2O et pour les deux premières aussi l'accord laisse à désirer. Si l'on admet que pour ces trois préparations on a affaire à des mélanges de $ZnSO_4 . H_2O$ et $ZnSO_4 . 7\ H_2O$, le calcul donne:

Composition de la préparation	Chaleur de dissolution calculée II	observée (THOMSEN)
$ZnSO_4 . 1.995\ H_2O$	7.57 cal.	7.62 cal.
„ .2.420 „	6.60 „	6.62 „
„ .3.022 „	5.15 „	5.22 „

Maintenant l'accord est très bon.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **19**, 141, 1896.

[2]) Voir DAMMER, Handb. d. anorg. Chemie, II, **2**, 471, 1894. D'après quelques observations d'ancienne date on aurait aussi trouvé les hydrates à 2 et à 5 H_2O.

7. *Sulfate de cadmium.* THOMSEN [1]) a trouvé comme effet thermique de l'absorption de la première molécule d'eau un dégagement de 4,69 cal., et de l'absorption des autres $^5/_3$ mol. d'eau 2,034 cal. par mol. L'hydrate à 1 H_2O, qu'indique l'observation de THOMSEN, a été trouvé d'autre façon, comme on sait [2]).

8. *Sulfate de magnésium.* THOMSEN a examiné des préparations à 1,043, 1,102, 1,967, 2,297, 2,906, 3,062, 3,991, 4,022, 5,056, 5,065, 5,928, 5,983, 6,047, 6,999 et 7,025 H_2O, et déduisit des chaleurs de dissolution observées les chaleurs de combinaison suivantes pour les 7 molécules d'eau: 6,98, 2,25, 3,56, 3,25, 2,23, 2,11 et 3,70 cal. Dans ses „Thermochemische Untersuchungen", III, 137, il communique comme valeurs les plus probables: 6,98, 2,30, 2.3,40, 2.2,17 et 3,66; dans les „Termokem. Undersög. Result. 1905" il ne donne que les premières valeurs. Les valeurs „les plus probables" indiqueraient des hydrates à 1, 2, 4, 6 et 7 H_2O. Or, on sait que les recherches de VAN 'T HOFF et MEYERHOFFER, de DAWSON et de NORMAN SMITH [3]) ont appris, qu'en dehors de ces hydrates, dont ceux à 2 et 4 H_2O sont métastables, il existe encore l'hydrate à 5 H_2O (métastable).

Mon calcul donne, d'accord avec celui de THOMSEN, pour les chaleurs de dissolution de $MgSO_4 . H_2O$ et $MgSO_4 . 6\ H^2O$, + 13,29 et —0,10 cal., donc pour les chaleurs de combinaison de la 1ère et de la 7me molécule 6,99 et 3,70 cal.

Si à l'aide des chaleurs de dissolution de $MgSO_4 . H_2O$ et $MgSO_4 . 6\ H_2O$ on calcule les chaleurs de dissolution des préparations intermédiaires, on trouve p. ex. ce qui suit:

Composition de la préparation	Chaleur de dissolution calculée	observée
$MgSO_4$.1.976 H_2O	10.67 cal.	11.00 cal.
„ .2.906 „	8.19 „	7.62 „
„ .3.991 „	5.28 „	4.34 „

Si l'on considère au contraire la préparation à 2,906 H_2O comme un mélange de $MgSO_4 . H_2O$ et $MgSO_4 . 4\ H_2O$ (dont on évalue à 4,33 cal. la chaleur de dissolution en partant de celles de $MgSO_4 . H_2O$ et de

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen, III, 130.

[2]) Voir DAMMER, Handb. II, 2, 499, 1894; LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Tabellen, 1905, p. 531.

[3]) *Sitzungsber. Akad. Wissensch. Berlin*, 1899, 340; 1901, 1035.

$MgSO_4 . 3{,}991\ H_2O$), on trouve que sa chaleur de dissolution est de **7,61** cal., alors que THOMSEN observe **7,62**. Mais pour $MgSO_4 . 1{,}976\ H_2O$ on trouve de cette façon 11,28, donc encore une fois un accord peu satisfaisant. Peut être cet accord deviendrait-il meilleur en considérant la préparation comme un mélange d'autres hydrates. Mais je n'ai pas fait ce nouveau calcul, et je n'ai pas davantage considéré les autres préparations de $MgSO_4$.

9. *Sulfate de sodium.* THOMSEN [1]) rapporte que pour la chaleur de combinaison de la première molécule d'eau il a trouvé 2,36 cal, et pour les neuf autres 9 . 1,87 cal. Ainsi que des recherches plus récentes l'ont appris [2]), $Na_2SO_4 . 10\ H_2O$ donne par chauffage directement le sel anhydre. Mais le nombre que THOMSEN a trouvé pour la chaleur d'hydratation de la première molécule d'eau est facile à corriger.

Pour déterminer la chaleur de dissolution du sulfate de sodium, THOMSEN s'est servi d'un sel „complètement déshydraté par fusion" (chaleur de dissolution 0,46 cal.). Or, PICKERING [3]) trouva comme chaleur de dissolution de l'anhydride préparé tout au plus à 100° 0,057 cal. L'anhydride cristallisé donna sensiblement le même nombre (0,063 cal.). Mais la substance préalablement chauffée au rouge donna 0,77 cal., et l'anhydride fondu et resolidifié 0,86 cal. Il n'est pas impossible que par ce fort échauffement il se soit produit une décomposition partielle [4]).

Si l'on emploie la chaleur de dissolution du sulfate déshydraté à basse température (0,06 cal.), on trouve que pour les 0,83 premières molécules d'eau la chaleur de combinaison est $1{,}45 + 0{,}06 = 1{,}51$ cal., ce qui fait $\frac{1{,}51}{0{,}83} = 1{,}82$ cal. pour la première molécule; ceci s'accorde bien avec les valeurs, que THOMSEN trouve pour les neuf molécules suivantes.

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen, III, 122, 1893.

[2]) Voyez p. ex. LESCOEUR, *Ann. Chim. Phys.*, [6], **21**, 525, 1890; voir aussi DAMMER, Handb. II, **2**, 156, 1894. Dans ses Termokem. Undersög. Result., 1905, 40, THOMSEN rapporte encore, qu'une solution de sel de Glauber saturée à 30° laisse déposer par chauffage l'hydrate $Na_2SO_4 . H_2O$.

[3]) *Journ. Chem. Soc. Trans.*, **45**, 1687, 1884.

[4]) WUITE (dissertation, Amsterdam 1909, p. 58) a trouvé que le sulfate de sodium, qui a été fondu pendant une heure, donne une solution alcaline.

Carbonates.

10. *Carbonate de sodium.* Thomsen [1]) pense que les nombres qu'il a trouvés parlent nettement en faveur de l'existence d'hydrates à 1, 2, 5, 7 et 10 mol. d'eau. Mais d'après les recherches d'Andreae [2]), Lescoeur [3]) et surtout de Ketner [4]) il n'y a pas d'autres hydrates, du moins d'hydrates stables, que ceux à 1, 7 et 10 mol. H_2O [5]).

Thomsen trouva comme chaleurs de dissolution de ces trois hydrates resp. + 2,254, — 10,67 et — 16,16 cal.

Si l'on considère les préparations de Thomsen à 5,956 H_2O et 2,007 H_2O comme des mélanges d'hydrates à 7 et 1 H_2O, on trouve ce qui suit:

Composition de la préparation	Chaleur de dissolution calculée	Chaleur de dissolution observée
Na_2CO_3 . 2.007 H_2O	+ 0.09 cal.	+ 0.01 cal.
„ .2.234 „	— 0.41 „	— 0.44 „
„ .2.280 „	— 0.50 „	— 0.59 „
„ .2.965 „	— 1.98 „	— 1.98 „
„ .4.062 „	— 4.34 „	— 4.36 „
„ .4.430 „	— 5.14 „	— 5.07 „
„ .4.889 „	— 6.12 „	— 6.38 „
„ .5.397 „	— 7.22 „	— 7.49 „
„ .5.956 „	— 8.42 „	— 8.29 „

Ce n'est que pour les trois dernières préparations que la concordance n'est pas fort satisfaisante. La toute dernière contenait probablement du Na_2CO_3 . 10 H_2O (et n'était donc pas un mélange en équilibre). En effet, il suffit d'admettre un dixième environ de molécules de cet hydrate à côté de Na_2CO_3 . 7 H_2O et Na_2CO_3 . H_2O pour expliquer l'écart. L'hypothèse de l'existence d'un hydrate à 5 H_2O [6]) dans les autres préparations n'améliore pas les nombres.

11. *Carbonate de potassium.* L'existence des hydrates K_2CO_3 . $^1/_2$ H_2O

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen, III.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **7**, 267, 1891.

[3]) *Ann. Chim. Phys.*, [6], **21**, 512, 1890.

[4]) Dissertation, Leyde, 1902; *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **39**, 642, 1902.

[5]) Meyerhoffer dit (Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, p. 555, 1905) qu'un hydrate à 5 aq., en octaèdres rhombiques, paraît avoir été établi avec certitude (voir Gmelin-Kraut, II, 1, p. 147), mais que sa place dans le diagramme est inconnue.

[6]) Voir note ci-dessus.

et $K_2CO_3 . 1\frac{1}{2} H_2O$, admise par THOMSEN [1]), n'est plus admissible après la communication de MEYERHOFFER [2]).

PHOSPHATES.

12. *Phosphate de sodium.* THOMSEN [3]) a déterminé les chaleurs de dissolution du sel anhydre Na_2HPO_4 et de préparations à 2,02, 7,55, 9,98 et 12 H_2O. Des nombres ainsi obtenus il a déduit, que les deux premières molécules se combinent avec un effet thermique de 3,02 cal. en moyenne, et les dix dernières avec 2,24 cal. Il dit encore qu'en présence de chaux vive l'eau de cristallation est rapidement abandonnée, jusqu'à ce que le reste ne contient plus que 2 mol. d'eau environ. Il dit encore, que ce sel bihydraté paraît aussi se former lorsqu'on déshydrate par ébullition le décahydrate fondu; car il se sépare alors un sel cristallin, dont la teneur en eau est certainement inférieure à 3 mol.

MÜLLER-ERZBACH [4]) conclut de ses observations à l'existence d'hydrates à 12, 7 et 2 H_2O. Le dernier hydrate paraît donc avoir été observé aussi par THOMSEN. Il trouva pour chaleur de dissolution —0,41 cal. Celle de l'hydrate $Na_2HPO_4 . 7 H_2O$, déduite de celles de $Na_2HPO_4 . 7{,}55 H_2O$ et $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$, atteint —11,64 cal. La chaleur de dissolution de la préparation à 9,98 H_2O, considérée comme un mélange des hydrates à 12 et 7 H_2O, s'evalue à — 18,31 cal., alors que THOMSEN trouva — 18,27 cal. L'accord est donc parfait.

13. *Pyrophosphate de sodium.* THOMSEN a déterminé les chaleurs de dissolution de préparations à 1,480, 5,074, 5,962 et 10 H_2O, et trouva que les effets thermiques accompagnant l'absorption d'eau étaient les mêmes pour toutes les molécules. Aussi n'a-t-on observé jusqu'ici aucun autre hydrate que celui à 10 H_2O. Dans les déterminations de solubilité de POGGIALE [5]), qui ne s'étendent pas toutefois au-delà de 80°, l'hydrate à 10 H_2O était la phase solide.

CHLORURES ET BROMURES.

14. *Chlorure de strontium.* THOMSEN conclut de ses tableaux qu'il

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen, III, 129.

[2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Tabellen, 1905, p. 542.

[3]) Thermochemische Untersuchungen, III, 119.

[4]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **19**, 141, 1896.

[5]) *Journ. de pharm. et de chim.*, [3], **44**, 273, 1863; LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Tabellen, 1905.

existe des hydrates à 1, 2, 4 et 6 H_2O. Il donne comme chaleur totale d'hydratation 5,26 + 3,80 + 2 . 2,46 + 2 . 2,33 cal. Pourtant LESCOEUR [1]) n'observa que les hydrates à 1, 2 et 6 H_2O. Si au moyen des chaleurs de dissolution de $SrCl_2 . 2 H_2O$ (1,994 H_2O) et $SrCl_2 . 6 H_2O$ on calcule celles des préparations dont les teneurs en eau sont comprises entre celles-là, on trouve ce qui suit:

Composition des préparations	Chaleur de dissolution calculée	trouvée
$SrCl_2 . 2.977 H_2O$	— 0.24 cal.	— 0.36 cal.
„ .3.092 „	— 0.52 „	— 0.58 „
„ .4.164 „	— 3.09 „	— 3.22 „
„ .5.011 „	— 5.13 „	— 5.19 „

L'accord est satisfaisant.

15. *Bromure de strontium.* THOMSEN [2]) donne les nombres 6,15 + 3,80 + 3 . 3,12 + 4,02 cal., qui indiquent les hydrates à 1, 2, 5 et 6 H_2O. En dehors de $SrBr_2 . 6 H_2O$ MEYERHOFFER [3]) ne mentionne qu'un „hydrate inférieur". Il n'y a donc pas de données pour contrôler les observations de THOMSEN.

16. *Chlorure de calcium.* THOMSEN [4]), qui détermina les chaleurs de dissolution des préparations avec 0, 1,67, 1,98, 2,75, 3,49, 3,76 et 6,07 H_2O, dit qu'il n'est pas possible de déduire de ses déterminations des valeurs précises pour les chaleurs de dissolution des hydrates avec un nombre entier de molécules. Aussi ne donne-t-il que la chaleur de dissolution de $CaCl_2 . 2 H_2O$. Or, BAKHUIS ROOZEBOOM [5]) a établi en outre l'existence des hydrates à 1 et 4 H_2O (α et β). Si l'on tâche de calculer la chaleur de dissolution de $CaCl_2 . 4 H_2O$ au moyen des chaleurs de dissolution des préparations à 3,49 H_2O ou 3,74 H_2O, et de la préparation à 2 H_2O (1,98 H_2O), on trouve 2,01 ou 1,60 cal. Ces résultats ne sont donc d'aucune utilité.

17. *Chlorure de baryum.* THOMSEN a trouvé pour chaleurs de combinaison de la première et de la seconde molécule d'eau 3,17 et 3,83 cal.,

---

[1]) *Ann. Chim. Phys.*, (6), **19**, 538, 1890.

[2]) Termokem. Undersög. Result., 1905, 35.

[3]) LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Tabellen, 1905, 570. LESCOEUR, *Ann. Chim. Phys.*, (6), **19**, 533, 1890, mentionne aussi $SrBr_2 . H_2O$.

[4]) Thermochem. Untersuch., III, 159.

[5]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **34**, 31, 1889.

tandis que les expériences de SCHOTTKY [1]) ont fourni 3,61 et 3,36 cal. Alors que les chaleurs de dissolution de $BaCl_2$ et $BaCl_2 . 2\ H_2O$, déterminées par les deux auteurs sont bien concordantes ($BaCl_2$: 2,073 et 2,022 cal.; $BaCl_2 . 2\ H_2O$: —4,93 et —4,92 cal.), il y a un grand écart pour $BaCl_2 . H_2O$. THOMSEN trouva pour chaleurs de dissolution de $BaCl_2 . 1{,}002\ H_2O$ et $BaCl_2 . 0{,}941\ H_2O$ resp. —1,055 et —0,963 cal.; par contre SCHOTTKY trouve pour $BaCl_2 . 0{,}97\ H_2O$ et $BaCl_2 . 0{,}99\ H_2O$ resp. —1,491 et —1,540 cal. Il n'y a pas moyen d'expliquer immédiatement cet écart. Puisque $BaCl_2 . H_2O$ [2]) s'obtient aisément en chauffant $BaCl_2 . 2\ H_2O$ à 60 ou 65° [3]), il sera facile de contrôler la chaleur de dissolution de $BaCl_2 . H_2O$.

18. *Chlorure de magnésium.* THOMSEN conclut des chaleurs de dissolution qu'il a déterminées à l'existence d'un hydrate à $4\ H_2O$. Même à une température de 120° seulement, écrit-il, [4]) la déshydratation ne peut être poussée que jusqu'à trois molécules sans perte d'acide chlorhydrique. Mentionnons encore que VAN 'T HOFF et MEYERHOFFER [5]) ont observé des hydrates à 4 et $2\ H_2O$.

LA DÉTERMINATION DES CHALEURS D'HYDRATATION AU MOYEN DES TENSIONS DE VAPEUR.

19. On sait que FROWEIN [6]) a calculé les chaleurs de combinaison de certaines molécules d'eau de cristallisation au moyen de la formule bien connue de VAN 'T HOFF: $Q = \frac{2\ T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{F_1}{F_2}$ où F_1 et F_2 sont les rapports des tensions d'eau de cristallisation, observées aux températures absolues T_1 et T_2, aux tensions de saturation de la vapeur d'eau aux mêmes températures. Plus tard d'autres observateurs y ont encore ajouté quelques nombres.

Les résultats sont réunis dans le suivant tableau.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **64**, 436, 1908.

[2]) Au sujet de l'existence de $BaCl_2 . H_2O$ voir LESCOEUR, *Ann. Chim. Phys.* (6), **19**, 533, 1890; MÜLLER-ERZBACH, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **19**, 141, 1896; SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **68**, 83, 1909.

[3]) LESCOEUR, *Ann. Chim. Phys.*, (6), **19**, 533, 1890.

[4]) Thermochem. Untersuch., III, 164.

[5]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **27**, 75, 1898.

[6]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **1**, 1, 1887.

Hydratation	Chaleur d'hydratation déduite des tensions	Observateur	Chaleur d'hydratation déduite des chaleurs de dissolution	Observateur
$^1/_5(Na_2HPO_4.7H_2O + 5H_2O = Na_2HPO_4.12H_2O)$	2.24 cal.	Frowein [2])	2.24 cal.	Thomsen [3])
			2.38 „	Pfaundler [4])
$BaCl_2.H_2O + H_2O = BaCl_2.2H_2O$	3.82 „	Frowein [1])	3.83 „	Thomsen [5])
	3.37 „	Schottky [6])	3.36 „	Schottky [6])
$^1/_4(SrCl_2.2H_2O + 4H_2O = SrCl_2.6H_2O)$	3.19 „	Frowein [1])	2.40 „	Thomsen [7])
$MgSO_4.6H_2O + H_2O = MgSO_4.7H_2O$	3.99 „	Frowein [1])	3.70 „	Thomsen [8])
	3.71 „	Cohen et Visser [9])	„ „	
$^1/_5(ZnSO_4.H_2O + 5H_2O = ZnSO_4.6H_2O)$	2.28 „	Frowein [1])	2.16 „	Tmomsen [10])
$ZnSO_4.6H_2O + H_2O = ZnSO_4.7H_2O$	3.44 „	Frowein [1])	3.42 „	Thomsen [10])
$^1/_3(FeSO_4.4H_2O + 3H_2O = FeSO_4.7H_2O)$	1.91 „	Cohen et Visser [9])	—	
$^1/_2(CuSO_4.3H_2O + 2H_2O = CuSO_4.5H_2O)$	3.34 „	Frowein [1])	3.38 „	Thomsen [11])
			2.89 „	[12])
$^1/_2(C_2O_4H_2 + 2H_2O = C_2O_4H_2.2H_2O)$	3.08 „	Jorissen [13])	3.10 „	Berthelot [14])
			3.17 „	Thomsen [14])
$^1/_{10}(Na_2SO_4 + 10H_2O = Na_2SO_4.10H_2O)$	2.44 „	Wuite [15])	1.87 „	Thomsen [16])

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **1**, 1, 1887.
[2]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **1**, 362, 1887. [3]) Voir p. 33.
[4]) *Ber. d. d. chem. Ges.*, **4**, 773, 1871. [5]) Voir p. 35.
[6]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **64**, 436, 1908.
[7]) Voir p. 34. [8]) Voir p. 30.
[9]) *Arch. néerl.*, (2), **5**, 300, 1900.
[10]) Voir p. 29. [11]) Voir p. 26. [12]) Voir p. 26.
[13]) *Maandbl. v. Natuurwetensch.*, 1894, n°. 1; calculé à présent pour un plus grand nombre d'intervalles de température. Les tensions de vapeur mesurées étaient:

Température	mm. de mercure (0°)
18.15°	1.56
25.9	2.74
32.2	4.40
40.0	7.60
45.0	10.81
50.0	15.28

Intervalle de temp.	Chaleur d'hydratation
18.15—50.0°	2.95 cal.
25.9 —32.2	3.16 „
25.9 —40.0	3.00 „
25.9 —45.0	3.13 „
32.2 —45.0	3.13 „

[14]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, 1905.
[15]) Dissertation, Amsterdam, 1909. [16]) Voir p. 31.

20. A propos de ce tableau nous avons à remarquer ce qui suit. SCHOTTKY a calculé la chaleur de combinaison de la 2e molécule d'eau de $BaCl_2 . 2 H_2O$ au moyen de deux de ses déterminations de tension seulement, savoir 2,64 mm. à 16,0° et 11,62 mm. à 34,95°. Si l'on fait usage des autres observations de SCHOTTKY (savoir 2,39 mm. à 15,0°, 7,96 mm. à 29,95° et 12,99 mm. à 36,20°), on obtient les résultats suivants:

Intervalle de temp.	Chaleur de combinaison
15.00—29.95°	3.478 cal.
15.00—34.95	3.508 „
15.00—36.20	3.669 „
16.00—29.95	3.296 „
16.00—36.20	3.549 „

La moyenne de ces valeurs et de celle calculée par SCHOTTKY est 3,48 cal. L'accord avec la valeur déduite des chaleurs de dissolution déterminées par SCHOTTKY reste satisfaisant.

21. Le premier cas, où l'accord entre les deux colonnes numériques du tableau fait défaut est celui du chlorure de strontium. FROWEIN s'est servi de deux tensimètres; l'un contenait $SrCl_2 . 5,343 H_2O$, l'autre $SrCl_2 . 5,593 H_2O$. Les tensions observées à six températures différaient peu d'un appareil à l'autre (les différences n'atteignaient respectivement que + 0,001, + 0,047, + 0,031, + 0,049, + 0,085 et + 0,020 mm. de mercure); les valeurs calculées des chaleurs de combinaison (cinq pour chaque appareil) variaient de 3,09 à 3,32 cal.; la valeur moyenne était 3,19 cal. En calculant les tensions de vapeur au moyen de $Q = 3,2$ cal. et 7,82 mm. à 25,66° il trouva:

Température	Tension de vapeur calculée	Tension de vapeur observée
14.75°	3.26 mm.	3.29 mm.
20.34	5.15 „	5.14 „
30.01	10.88 „	10.87 „
34.66	15.33 „	15.33 „
30.45	21.57 „	21.57 „

L'accord était donc excellent et semblait confirmer les mesures de FROWEIN.

22. Néanmoins ANDREAE [1]), en reprenant quelques années plus tard

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 7, 260, 1891.

les déterminations de tension de vapeur du chlorure de strontium (composition de la préparation: $SrCl_2 . 2{,}40\ H_2O$) trouva:

Température	Tension de vapeur
19.7°	5.61 mm.
25.6	8.72 „
29.9	11.84 „
34.1	15.83 „
37.55	19.86 „

Il n'a pas calculé la chaleur d'hydratation, mais M. le Prof. VAN 'T HOFF a eu l'obligeance de me communiquer, que les valeurs que l'on déduit des observations d'ANDREAE pour la chaleur d'hydratation sont en bonne harmonie avec le nombre de THOMSEN. D'ailleurs mes calculs donnent:

Intervalle de température	Chaleur d'hydratation
19.7—37.55°	2.325 cal.
19.7—34.1	2.389 „
19.7—29.9	2.422 „
25.6—37.55	2.230 „
25.6—34.1	2.305 „
29.9—37.55	2.186 „

La moyenne est 2,31 cal., alors que THOMSEN a observé 2,40 cal. [1])

23. La cause de la différence entre les observations de FROWEIN et celles d'ANDREAE ne saurait être indiquée sans un examen précis [2]). Mais un simple calcul apprend quelle est la relation, qui doit exister entre les tensions observées et réelles pour que les premières conduisent également à une valeur constante de la chaleur d'hydratation. Appelant Q la chaleur d'hydratation et p_1 et p_2 deux valeurs *réelles* de la tension de vapeur de l'hydrate considéré aux deux températures T_1 et T_2, on a:

$$Q = \frac{2\,T_1 T_2}{T_1 - T_2} . \log \frac{\frac{p_1}{P_1}}{\frac{p_2}{P_2}},$$

où P_1 et P_2 sont les tensions de vapeur de l'eau aux mêmes températures.

Si maintenant les tensions *observées* sont p_1' et p_2', et qu'elles conduisent, ainsi que les autres tensions, à une chaleur d'hydratation constante, que l'on obtiendrait en multipliant Q par un facteur K, on a:

[1]) Voir p. 34.

[2]) Voir aussi SCHOTTKY, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **64**, 431 à 439, 1908.

$$KQ = \frac{2\,T_1 T_2}{T_1 - T_2} \,.\, log \frac{\frac{p_1'}{P_1}}{\frac{p_2'}{P_2}};$$

donc:

$$log \frac{\frac{p_1'}{P_1}}{\frac{p_2'}{P_2}} = K \,.\, log \frac{\frac{p_1}{P_1}}{\frac{p_2}{P_2}} \text{ ou } \frac{p_1' P_2}{p_2' P_1} = \left(\frac{p_1 P_2}{p_2 P_1}\right)^K,$$

ou encore

$$\frac{p_1'}{p_2'} = \lambda \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^K.$$

24. Le second cas ou le tableau de la page 36 ne donne pas d'accord entre les chaleurs d'hydratation déduites des tensions de vapeur et celles déduites des chaleurs de dissolution est celui du sulfate de sodium, observé par WUITE [1]). Comme dans les observations de FROWEIN sur le chlorure de strontium, il y a ici encore une concordance parfaite entre les valeurs observées et calculées de la tension de vapeur, en prenant comme base la chaleur d'hydratation, déduite des tensions de vapeur à 20° et 32°,4, savoir 2,44 cal.

WUITE trouva en effet:

Température	Tension de vapeur observée	Tension de vapeur calculée
20°	12.5 mm.	—
21.6	14.1 „	14.1 mm.
23.0	15.7 „	15.7 „
24.1	17.0 „	17.0 „
25.0	18.1 „	18.15 „
25.9	19.4 „	19.35 „
27.0	21.0 „	21.0 „
28.1	22.7 „	22.75 „
29.5	25.0 „	25.05 „
31.0	27.9 „	27.9 „
32.4	30.8 „	— „

Les tensions de vapeur que l'on peut calculer au moyen de la chaleur d'hydratation, telle qu'elle se déduit des déterminations de THOMSEN

[1]) Dissertation, Amsterdam, 1909.

(voir p. 31), savoir 1,87 cal., sont plus grandes que celles observées par WUITE. J'ai calculé en effet:

Température	observé par WUITE	déduit de $Q = 1.87$ cal. et $p = 30.8$ mm. à 32.4° [1])
25.0°	18.1 mm.	18.6 mm.
25.9	19.4 „	19.8 „
27.0	21.0 „	21.4 „
28.1	22.7 „	22.8 „
29.5	25.0 „	25.3 „
31.0	27.9 „	28.1 „
32.4	30.8 „	— „

25. Selon WUITE, la valeur qu'il a trouvée par calcul pour la chaleur d'hydratation, savoir 2,44 cal., est exacte. La différence entre ce nombre et ceux que l'on déduit des chaleurs de dissolution de l'hydrate et de l'anhydride provient d'après lui du fait, que dans la dissolution de l'anhydride l'hydratation s'effectue lentement, ce qui a pour conséquence qu'on trouve une chaleur de dissolution trop faible.

Or, la différence est d'environ 24 %, de sorte que l'occasion était favorable d'examiner si l'on pouvait montrer la lenteur de l'hydratation, en cherchant une variation possible d'une des propriétés physiques de la solution dans les premières minutes suivant sa préparation. J'ai choisi la conductibilité électrique, parce qu'une variation de celle-ci avec le temps peut être aisément et rapidement déterminée.

La méthode employée était celle bien connue de KOHLRAUSCH-OSTWALD. J'avais déterminé au préalable quelle était la quantité de sulfate de sodium anhydre qui se dissolvait en une minute dans une quantité déterminée d'eau. De cette solution, diluée jusqu'à 0,2 gr. environ par 100 cm³., je déterminai la résistance à 25°. Dans l'épreuve définitive l'eau nécessaire à la formation de la solution, le petit ballon jaugé, le récipient pour la mesure de la conductibilité etc. furent préalablement chauffés à 25° dans un thermostat. Puis 0,2 gr. environ de sulfate de sodium anhydre (préparé à la température ordinaire dans un exsiccateur à vide) furent triturés rapidement dans un mortier en agate avec une partie de l'eau chauffée à 25° (la température de l'air était en-

[1]) J'ai choisi cette valeur, parce que WUITE a trouvé la même valeur pour la tension de vapeur de la solution saturée à 32,4° et que ERNST COHEN (*Zeitschr. f. physik. Chemie*, 14, 90, 1894) trouva à cette température de transformation (d'après lui 32,6°) également 32,84 mm.

viron 23°). La solution fut introduite dans le ballon jaugé et étendu d'eau à 25° jusqu'à concurrence de 100 cm³. Après agitation une petite partie en fut versée dans le récipient pour la mesure de la conductibilité et la résistance fut déterminée. A partir du moment du mélange du sel avec de l'eau (2 h. 40 m.) jusqu'au moment de la détermination de la résistance il ne s'écoulait pas 3 min. Voici quelles étaient les lectures faites au pont:

Temps	mm.
2^h 43^m	512
2 44	513
2 $47^1/_2$	512.5
2 57	513

De 3 à 17 minutes après la dissolution la conductibilité ne se modifiait donc pas sensiblement. Il résulte d'ailleurs des expériences de SPRING [1]) qu'il n'y a plus de changement dans la suite.

Je crois donc pouvoir conclure de là, que dans la dissolution du sulfate de sodium anhydre l'état final est rapidement atteint. Les mesures de tension de vapeur de WUITE devraient donc être répétées (voir FROWEIN-ANDREAE pp. 37 et 38).

RÉSUMÉ.

1. Les conclusions de THOMSEN ont été soumises à une critique et à un contrôle.

2. J'ai montré que bon nombre des chaleurs de dissolution qu'il a déterminées doivent être déterminées à nouveau, avec des hydrates préparés par les méthodes d'ANDREAE ou VAN BEMMELEN.

3. Moyennant certains calculs quelques-unes de ces chaleurs de dissolution sont encore utilisables.

4. J'ai montré dans quelques cas comment on peut conclure de la chaleur de dissolution d'un mélange à la présence d'hydrates déterminés. J'ai donc indiqué une méthode d'analyse d'un simple mélange d'hydrates, connaissant la chaleur de dissolution des hydrates individuellement;

---

[1]) *Rec. trav. chim. des Pays-Bas*, 1910. M. le Prof. SPRING eut l'amabilité de me communiquer, que la première de ses déterminations de conductibilité d'une solution de sulfate de sodium fut effectuée environ une demi-heure après sa préparation.

cette méthode permet aussi de contrôler si l'on a affaire à un *mélange en équilibre* d'hydrates connus.

5. Les chaleurs d'hydratation, calculées au moyen des tensions de vapeur, furent encore une fois comparées avec celles déduites des chaleurs de dissolution.

6. Pour le chlorure de strontium le désaccord qui existait entre les deux calculs a été levé, et pour le sulfate de sodium il est rendu probable, que c'est la chaleur d'hydratation déduite des chaleurs de dissolution qui est la vraie.

Leyde, laboratoire de chimie inorganique de l'Université, juin 1910.

SUR L'ACTION DES RAYONS DU RADIUM SUR LES COLLOÏDES

PAR

W. P. JORISSEN et H. W. WOUDSTRA.

W. B. Hardy [1]) fut le premier, qui examina l'action du radium sur une solution colloïdale. Sous le titre: „On the influence of electrons on colloidal solutions" il dit: De la globuline de sang, purifiée d'une façon spéciale, fut dissoute (*a*) dans une trace d'acide acétique, (*b*) dans une trace de soude caustique. En présence de l'acide acétique la globuline se déplaçait dans un champ électrique de l'anode à la cathode, et en présence de l'alcali elle se mouvait de la cathode à l'anode. Dans le premier cas les particules de globuline portaient donc une charge positive et dans le second une charge négative. Ces deux solutions furent exposées au rayonnement du bromure de radium, et en trois minutes la solution électronégative de globuline était transformée en une gelée opaque, tandis que la solution électropositive devenait plus mobile et moins opalescente.

Voilà tout ce qu'il communique. La préparation de radium est probablement restée découverte, car, après avoir mentionné les expériences de Hardy, Rutherford [2]) dit: Ces actions furent reconnues comme provenant uniquement des rayons α du radium; c'est là une nouvelle confirmation de cette idée, que les rayons α consistent en une projection de corpuscules positivement chargés, de dimensions atomiques, car un effet de coagulation semblable est produit par les ions métalliques des électrolytes liquides, effet qui, d'après W. C. D. Wetham [3]), est dû à la charge électrique transportée par les ions.

---

[1]) *Proc. Cambr. Phil. Soc*, 12, 201 (18 mai 1903); *Proc. Physiolog. Soc.*, 16 mai 1903. Nous n'avons pas pu consulter cette dernière source, mais elle contient probablement la même note.

[2]) Radio-Activity, seconde édition, Cambridge, 1905, 215.

[3]) *Phil. Mag.*, nov. 1899; Theory of Solutions, Cambr., 1902, 396.

Un an après HARDY, VICTOR HENRY et ANDRÉ MAYER [1]) communiquèrent les résultats de leurs expériences; ils ne rapportent que la suivante action sur les colloïdes simples. „Les radiations β (chargées négativement) peuvent précipiter les colloïdes positifs et sont sans action sur les colloïdes négatifs. Nous avons expérimenté sur l'argent colloïdal (négatif) et l'hydrate ferrique (positif): 2 cm^3. du colloïde étaient soumis à l'action des radiations du sel de radium contenu dans un tube de verre bouché, et conservés dans une boîte de plomb à température constante (25°). Après 4 jours d'exposition, les colloïdes sont intacts. Mais si, à chacun d'eux, on ajoute une quantité d'électrolyte (azotate de soude) insuffisante pour amener la précipitation et qu'on expose les colloïdes ainsi sensibilisés à l'action des radiations, le colloïde négatif demeure intact, le colloïde positif est précipité".[2])

Malheureusement, HENRY et MAYER ne disent pas si, en même temps que les expériences ci-dessus, ils ont fait des épreuves de contrôle avec les sols dans les mêmes conditions (avec la même quantité de nitrate de sodium), mais sans radium.

Ils ont employé environ 100 mg. de bromure de radium, mis à leur disposition par CURIE; ils ne donnent aucun renseignement relatif à l'activité du produit.

Peu de temps après il reprirent leurs expériences, en employant 0,08 gr. de bromure de radium pur de CURIE. Ils examinèrent alors trois colloïdes positifs (hydroxyde de fer, rouge de magdala et violet de méthyle) et trois négatifs (argent colloïdal, ferrocyanure de cuivre et bleu d'aniline); 2 cm^3. de sol furent exposés dans un tube de verre aux rayons β du radium. Au bout de 5 jours les colloïdes positifs étaient précipités, les négatifs ne l'étaient pas. Ils ne communiquent pas d'autres détails et ne parlent pas non plus d'expériences de contrôle.

Puis vint une communication de G. DREYER et O. HANSSEN [4]), qui ne permet de tirer aucune conclusion, parce que ces auteurs ne disent

---

[1]) *Compt. rend.*, 138, 521, 1904.

[2]) Au sujet de leur examen de l'action sur l'hémoglobine, les ferments et les globules rouges du sang, nous renvoyons au travail mentionné dans la note précédente.

[3]) *Compt. rend. soc. de biologie*, 57, 33, 1904. ARTHUR MÜLLER (Algem. Chemie der Kolloide, Leipzig, 1907, 82), qui cite également ces expériences, parle par erreur de l'action de rayons X négativement chargés.

[4]) *Compt. rend.*, 145, 234, 1907.

pas de quelle façon il se sont servis du radium, ni si leurs sols étaient positifs ou négatifs.

Ils écrivent: „L'albumine la plus coagulable à la lumière, la vitelline, se coagule aussi à l'éclairement de radium. Nous n'avons trouvé rien de semblable pour la globuline, le fibrinogène, ni pour des solutions de ricine, de trypsine, de présure, de coli-agglutine, quoique pour toutes ces substances le pouvoir d'agglutiner le sang et les bactéries et l'action enzymatique s'affaiblissent aussi — plus ou moins suivant les cas, c'est vrai — à l'éclairement de radium".

Ce que A. Righi, dans son discours rectoral [1]), dit de l'action du radium sur les colloïdes semble plutôt se rapporter aux expériences de Hardy et de Henry et Mayer qu'à des expériences personnelles.

Il dit: Si l'on expose à l'action du rayonnement d'un sel de radium une solution d'un colloïde négatif (p. ex. de l'alcali-globuline du sérum de bœuf), on obtient une coagulation graduelle, qui ne se produit pas, lorsqu'on fait l'expérience avec un colloïde positif; celui-ci paraît bien souvent devenir plus liquide encore. Comme les rayons β, qui traversent le liquide, ne sont absorbés qu'en faible proportion, tandis que les rayons α le sont complètement, il est naturel d'attribuer la coagulation aux charges électriques, que le colloïde a reçues de ces derniers. Au contraire, si on fait agir sur un colloïde positif (p. ex. de l'hydroxyde de fer) non plus les rayons α mais les rayons β, on obtient également une coagulation, mais plus lente.

C. Doelter [2]), qui disposait d'une préparation de radium de la collection renommée de l'Académie Impériale de Vienne, un petit flacon contenant 0,5 g. de chlorure de radium [3]), est également très bref dans son rapport sur ses expériences et les résultats qu'elles ont fourni.

Il examina des sols d'hydroxyde de manganèse, d'hydroxyde d'aluminium, d'hydroxyde de chrome, d'hydroxyde de fer, de silicate de sodium, de trisulfure d'arsenic, de trisulfure d'antimoine et de sélénium. L'exposition à la préparation de radium durait ordinairement 35 jours; pour les hydroxydes d'aluminium et de chrome et pour le sélénium les expériences furent reprises plus d'une fois et durèrent de 6 à 100 jours.

---

[1]) Le nuove vedute sull' intima struttura della materia, Bologna, 1908.

[2]) Das Radium und die Farben, Dresden, 1910, p. 94 (voir aussi pp. 22, 28, 43.)

[3]) l.c. p. 11.

Alors que le sol de sélénium non irradié déposait du sélénium amorphe, le sol soumis au rayonnement donna au bout de 100 jours du sélénium cristallin.

Les hydroxydes de manganèse, de chrome, d'aluminium et de fer ne se coagulèrent pas, même après une exposition de 100 jours. Pour l'hydroxyde d'aluminium le résultat était également négatif au bout de 6 jours, après addition d'une petite quantité d'un électrolyte (sel ammoniac), en quantité inférieure à celle correspondant à la limite (Schwellenwert). Le trisulfure d'arsenic et le trisulfure d'antimoine donnèrent au bout de 100 jours un faible précipité. Le sol de silicate de sodium coagulait.

Un sol de chlorure de sodium (dans le benzène) était partiellement précipité au bout de 10 jours. Un hydrosol de pourpre d'or ne se précipitait pas, pas davantage une solution colloïdale d'ilsemannite ($MoO_2 . 4 MoO_3$).

Les substances colorantes organiques ne montrèrent pas de coagulation; il n'y en avait pas non plus dans le vin; dans le sang pas davantage, mais les globules rouges devenaient plus compactes.

Il n'y a pas grand' chose à conclure des observations de Doelter. A propos de l'expérience avec le sol d'oxyde d'aluminium et le sel ammoniac il ne dit pas si l'on était près de la limite. Il ajoute seulement que dans l'épreuve de contrôle sans exposition il ne se manifesta aucun changement.

Il n'est guère étonnant que les sols de trisulfure d'arsenic et de trisulfure d'antimoine aient donné au bout de 100 jours l'un un très faible précipité, l'autre un précipité peu abondant semblable à un gel; que l'on songe à l'instabilité relative de ces sols. Il n'est fait mention d'aucune épreuve de contrôle.

A propos de l'expérience du sol de chlorure de sodium l'auteur dit, que dans une expérience de contrôle il s'était formé une toute petite quantité de précipité; mais on ne sait pas si cette expérience a été faite dans les mêmes conditions que celle avec le radium.

Il n'est pas fait mention d'une épreuve de contrôle sans radium sur la solution de silicate de sodium [1]).

---

[1]) Voici trois détails relatifs à la coagulation que l'on trouve dans le travail de Doelter.

1°. p. 22. Le radium ne modifie pas la couleur du silicate de sodium colloïdal, mais il gélatinise complètement la silice.

De cette indication de DOELTER, qu'il a employé un „petit flacon" contenant du chlorure de radium, il semble résulter que toute action des rayons α est exclue [1]); cependant, après avoir communiqué le resultat négatif pour le sol de l'oxyde d'aluminium il dit: Pour ne faire agir que les rayons β ou γ du radium, j'ai enveloppé d'une épaisse couche de feuille d'étain un petit tube ayant le même contenu que le précédent, afin d'éliminer complètement les rayons α, et je l'ai exposé au rayonnement du radium en même temps que l'autre. Ici encore le résultat était négatif.

2. Pour nos propres expériences relatives à l'influence des rayons du radium sur les sols nous n'avons eu à notre disposition qu'une petite quantité de bromure de radium, savoir 5 mgr. de bromure de radium „pur" de la fabrique du Dr. R. STHAMER à Hambourg, et de trois préparations, que M. le Dr. A. BRESTER, de Delft, eut l'obligeance de nous prêter. Nous estimons qu'ensemble ces produits ne contenaient pas beaucoup plus que 15 mgr. de bromure de radium *pur*, une quantité très faible si on la compare avec celle qu'employa DOELTER p. ex.

Mais dans le temps nous avons pu reconnaître que ces préparations avaient une action bien nette sur un mélange tonnant d'hydrogène et de chlore [2]) et sur l'iodoforme (dissous dans le chloroforme) [3]); il n'était donc pas impossible que dans des conditions avantageuses nous constaterions une action sur les sols.

D'après ce que HARDY et d'autres avaient trouvé, — la communication de DOELTER n'avait pas encore paru à cet époque —, nous nous attendions à trouver un résultat sensible pour le sol d'oxyde de fer, mais non pour le sol d'argent (les préparations étaient enfermées dans des tubes en verre mince, qui ne laissaient pas passer les rayons α).

3. D'un sol d'oxyde de fer, préparé par dialyse d'une solution de chlorure de fer digérée avec de l'oxyde de fer (teneur 5,9 gr. par litre), une partie fut exposée à l'influence des préparations de radium, et une

---

2°. p. 28. Le silicate de sodium pur, en solution sous forme de sol, est gélatinisé par le radium. Le gel devient légèrement brunâtre.

3°. p. 95. Une solution de silicate de sodium est décomposée par le radium, qui sépare complètement la silice sous forme de précipité blanc.

[1]) Une paroi de verre de 0,1 mm. d'épaisseur arrête complètement les particules α.

[2]) W.P.JORISSEN et W.E.RINGER, ces *Archives*, (2), 12, 157, 1907.

[3]) *Ibidem*, p. 173.

autre fut conservée à la même température à l'abri de cette action. Les deux petits récipients contenant le sol étaient enveloppés de plusieurs parois de verre et séparés en outre par une épaisse paroi en plomb; ils furent conservés à côté l'un de l'autre dans une armoire fermée et obscure où la température ne variait que lentement.

Au bout de 12 jours nous transportâmes 6 gouttes des deux sols dans deux tubes à essais à fond plat, contenant chacun 20 cm³. d'eau distillée. En examinant les deux tubes à la lumière entrant par le fond, nous ne pouvions pas constater une différence de teinte. Le résultat était le même pour un sol d'oxyde de fer, exposé pendant 4 mois environ au rayonnement du radium.

4. Pour un autre sol d'oxyde de fer, préparé de la même façon (2,172 gr. p. l.) nous avons déterminé la concentration limite d'une solution de nitrate de sodium, qui produit encore une coagulation. Un certain volume de la solution de nitrate de sodium fut étendu d'eau jusqu'à concurrence de 100 cm³.; puis on y ajouta 6 gouttes de sol. Nous avons de même ajouté 6 gouttes de sol à 100 cm³. de la même eau distillée. Au bout de 5 minutes nous comparions les teintes des deux liquides (dans des tubes à fond plat, où la lumière pénétrait par le fond). Nous avons trouvé que pour ce sol la limite était à 2,82 millimol. de nitrate de sodium par litre.

Nous avons pris ensuite une solution de nitrate de sodium en dessous de la concentration limite (1,88 millimol. p. l.) et nous y avons ajouté de nouveau 6 gouttes de sol par 100 cm³. La moitié de ce liquide fut exposée à l'influence des tubes à préparations de radium; dans l'autre nous avons placé le même nombre de tubes, mais sans radium (afin de rendre à ce point de vue les circonstances aussi semblables que possibles, sauf le radium). Après quelques épreuves infructueuses, où les deux solutions étaient coagulées au bout d'un certain temps (pendant l'absence de l'observateur), nous avons trouvé qu'au bout de 20 heures le liquide contenant les tubes à radium était coagulé, tandis que l'autre était resté clair.

Pour un sol d'argent (préparé d'après les préceptes de MUTHMANN; dialysé pendant 13 jours; 0,385 gr. par l.), traité de la même façon, nous n'avons pu constater aucune différence dans la vitesse de coagulation.

5. Le résultat obtenu par HENRY et MAYER était ainsi confirmé; mais maintenant se posait la question de savoir, si une longue exposition préalable aux préparations du radium ne rendrai pas le sol d'oxyde de fer plus „sensible" aux électrolytes.

Dans ce but nous avons exposé pendant près de 4 mois à l'influence du radium une certaine quantité du sol d'oxyde de fer mentionné au § 3; une seconde quantité de ce sol fut tenue à l'abri de cette influence, de la manière indiquée au § 3, les autres circonstances étant d'ailleurs les mêmes.

Les deux sols furent alors examinés de la façon suivante:

Nous avions choisi deux petits tubes de capacité à peu près égale. Dans l'un d'eux nous introduisions 3 cm^3. d'eau, dans l'autre 3 cm^3. de la solution saline. Dans tous deux nous versions, par gouttes, 0,02 cm^3. de sol et, après agitation et 1 minute d'attente, nous observions les deux tubes à la lumière transmise. Si la solution saline était devenue trouble, nous en prenions une qui était plus diluée, et nous avons continué ainsi jusqu'à ce que nous en trouvions une, qui produisait encore la coagulation, alors que la suivante n'en produisait pas dans les conditions mentionnées. La moyenne des deux concentrations fut prise comme concentration limite; celle-ci donne la mesure de la sensibilité du sol pour les électrolytes.

Nous avons trouvé ainsi, que pour le sol soumis au rayonnement du radium la concentration limite du sulfate de potassium était de 0,095 millimol. par l., alors que pour le sol non soumis au rayonnement elle était de 0,130 millimol. par l. La différence était donc assez considérable.

Puis une nouvelle quantité du même sol fut exposée au radium pendant plus d'un mois, de la même manière que tantôt.

Le tableau suivant fait connaître les concentrations limites observées pour ce sol.

Sel:	Concentrations limites	
	pour le sol exposé en millimol. par l.	pour le sol non exposé en millimol. par l.
$K_2C_2O_4$	0.027	0.035
K_2CO_3	0.24	0.26
KCl	44.0	44.5
$NaCl$	46.4	46.4
Na_2CO_3	0.22	0.16
Citrate de Na.	0.0005	0.0090
$CuSO_4$	0.13	0.17
$MgSO_4$	0.13	0.16
$MnSO_4$	0.18	0.18

On voit que dans la plupart des cas le sol exposé est plus sensible que le sol non exposé. Dans le cas du citrate de sodium la concentration limite est si faible, qu'on ne saurait attacher beaucoup d'importance aux nombres trouvés; pour le résultat discordant fourni par le carbonate de sodium nous ne connaissons pas d'explication. Eu égard à la petite quantité de radium dont nous disposons, il est douteux que nous puissions obtenir des résultats plus nets, à moins de prolonger considérablement la durée de l'exposition.

Leyde et *Helder*, août 1910.

SUR L'ÉTAT SOLIDE

PAR

J. J. VAN LAAR.

(*Suite*) [1]).

---

17. Avant de m'engager plus loin dans l'examen de la courbe de coexistence liquide solide, dont j'ai déduit l'équation antérieurement [2]), je désire donner à cette équation une forme un peu plus simple. D'après les équations (a) et (b) de la p. 48 (loc. cit.) on a, dans le cas d'équilibre:

$$\left(\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} - RT \log c_1\right)_{liq.} = (id.)_{sol.}, \qquad (\alpha)$$

où (voir p. 49)

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log \frac{RT}{p + {}^a/_{v^2}} - RT - b_1 (p + {}^a/_{v^2}) + \frac{2a}{v},$$

si l'on remplace notamment $v - b$ par $\frac{\Sigma n_1 . RT}{p + {}^a/_{v^2}}$ et a_1 par a (voir p. 5).

Et comme $c_1 = \frac{1-\beta}{1+\beta}$, la relation ($\alpha$) donne, après division par RT,

$$\log \frac{p + {}^a/_{v^2}}{p + {}^a/_{v'^2}} + \frac{b_1}{RT}\left(\frac{a}{v^2} - \frac{a}{v'^2}\right) - \frac{2a}{RT}\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v'}\right) + \log\left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\frac{1+\beta'}{1-\beta'}\right) = 0,$$

où les grandeurs qui se rapportent à l'état solide sont distinguées par des accents. Nous trouvons enfin:

$$\log\left(\frac{p + {}^a/_{v^2}}{p + {}^a/_{v'^2}}\frac{1-\beta}{1+\beta}\frac{1+\beta'}{1-\beta'}\right) = \frac{a}{RT}\left[2\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v'}\right) - b_1\left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v'^2}\right)\right], \qquad (19)$$

laquelle forme est plus intuitive que (16).

---

[1]) Voir ces *Archives*, (2), 15, 1, 1910.

[2]) *Ibidem*, p. 50, form. 16.

Elle présente cependant ce désavantage que, si β ou β' sont très rapprochés de 1 (dissociation presque complète des molécules doubles), elle devient pratiquement inutilisable. L'équation (19) ne pourra donc être appliquée avantageusement, que si β et β' sont voisins de zéro (faible dissociation).

Si β et β' sont tous deux voisins de l'unité, la relation (19) se transforme encore aisément à l'aide de l'équation de dissociation (l. c. p. 51)

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{cT^{\gamma+1}}{p+{}^a/_{v^2}} e^{\frac{(p+{}^a/_{v^2})(-\Delta b)-q_0}{RT}}.$$

On en déduit notamment:

$$log(1-\beta) = log\left[(p+{}^a/_{v^2})\frac{\beta^2}{1+\beta}\right] - log\,\theta + \frac{(p+{}^a/_{v^2})\Delta b}{RT},$$

où l'expression $cT^{\gamma+1}e^{-\frac{q_0}{RT}}$ a été remplacée par θ, pour plus de simplicité. Nous pouvons donc écrire aussi:

$$log\left[(p+{}^a/_{v^2})\frac{1-\beta}{1+\beta}\right] = 2\,log\left[(p+{}^a/_{v^2})\frac{1+\beta}{\beta}\right] - \\ - log\,\theta + \frac{(p+{}^a/_{v^2})\Delta b}{RT}; (\beta)$$

de sorte que (19) se transforme en

$$2\,log\left(\frac{p+{}^a/_{v^2}}{p+{}^a/_{v'^2}}\frac{\beta}{1+\beta}\frac{1+\beta'}{\beta'}\right) = \frac{a}{RT}\left[2\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{v'}\right) - b_1\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right) - \Delta b\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right)\right],$$

parce que nous avons une relation semblable pour les grandeurs affectées d'accents.

Mais $b_1 + \Delta b = b_1 + (-b_1 + 2\,b_2) = 2\,b_2$, de sorte que finalement:

$$2\,log\left(\frac{p+{}^a/_{v^2}}{p+{}^a/_{v'^2}}\frac{\beta}{1+\beta}\frac{1+\beta'}{\beta'}\right) = \frac{a}{RT}\left[2\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{v'}\right) - 2\,b_2\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right)\right]. (19^a)$$

Si, en déduisant la relatiou (19), nous étions partis immédiatement de molécules simples au lieu de partir de molécules doubles, nous aurions trouvé immédiatement la relation (19^a), qui ne se distingue de (19) qu'en ce que b_1 est remplacé par $2b_2$, $c_1 = \frac{1-\beta}{1+\beta}$ par $c_2 = \frac{2\beta}{1+\beta}$ et c'_1

par c'_2. En outre la partie sous le signe *log* y figure au 2^d^ degré, conformément à la relation de dissociation $c_2{}^2 : c_1 =$ etc.

Or, le cas qui se présente le plus souvent en réalité, est celui, où β est rapproche de 1 (dissociation presque complète des molécules dans le liquide), tandis que β' est voisin de 0 (molécules du solide presque pas dissociées); il nous faudra donc transformer encore l'équation (19) en vue de ce cas.

Si dans l'équation (19) on remplace uniquement $log\left[\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\frac{1-\beta}{1+\beta}\right]$ par le second membre de (β), sans toucher aux grandeurs affectées d'accents, on trouve:

$$log\left[\frac{(p+{}^a/_{v^2})^2}{p+{}^a/_{v'^2}}\,\frac{\beta^2}{(1+\beta)^2}\,\frac{1+\beta'}{1-\beta'}\,\frac{1}{cT^{\gamma+1}}\right]=$$

$$=\frac{a}{RT}\left[2\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{v'}\right)-b_1\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right)\right]+\frac{(p+{}^a/_{v^2})\,(-\Delta b)-q_0}{RT}.\quad(19^b)$$

Cette equation est encore rigoureusement exacte; mais lorsque β est suffisamment voisin de 1 et β' de 0, de sorte que v est voisin de $2b_2$ et v' de b_1, on peut simplifier notablement (19^b), en posant tout simplement:

$$\beta=1,\qquad \beta'=0,\qquad v=2b_2,\qquad v'=b_1.$$

Cela est effectivement permis dans beaucoup de cas, ainsi que cela résulte de la planche II (loc. cit.) et des tableaux qui s'y rapportent (pp. 38 et suiv.). Même à 100°, où la pression de coexistence est à peu près égale à zéro, pour la substance hypothétique que nous avons considérée, de sorte que la ligne pT solide-liquide coupe l'axe $p=0$ dans le voisinage du triple point solide-liquide-vapeur, le tableau de la p. 38 indique que, pour $p=0$, on a $\beta=1$ et $\beta'=0{,}06$ environ (compris entre 0,093 et 0,041). A toutes les températures comprises entre 0° (absolu) et 100° on pourra donc dans notre cas poser a fortiori $\beta=1$ et $\beta'=0$. Cela est d'ailleurs absolument vrai pour $T=0$ (voir pl. II).

Pour $2\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{v'}\right)-b_1\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right)$ on peut alors écrire $-\frac{1}{b_1}\left(\frac{-\Delta b}{2\,b_2}\right)^2$.

Si nous y ajoutons $\frac{-\Delta b}{v^2}=\frac{-\Delta b}{(2\,b_2)^2}$, la somme est $\frac{-\Delta b}{b_1\,.\,2\,b_2}$, puisque $b_1+\Delta b=2b_2$. L'équation (19^b) devient donc:

$$log\left[\frac{\left(p+\frac{a}{(2b_2)^2}\right)^2}{p+{}^a/_{b_1^2}}\frac{1}{4cT^{\gamma+1}}\right]=\frac{a}{RT}\frac{-\Delta b}{b_1 . 2b_2}+\frac{p(-\Delta b)-q_0}{RT}.$$

Or (voir p. 51), la pression de coexistence solide-liquide pour $T=0$ est

$$p_0=\frac{q_0}{-\Delta b}-\frac{a}{vv'}=\frac{q_0}{-\Delta b}-\frac{a}{b_1 . 2b_2},$$

de sorte que nous pouvons écrire pour le second membre de la précédente équation:

$$\frac{-\Delta b}{RT}(p-p_0).$$

Nous obtenons donc finalement:

$$p-p_0=\frac{RT}{-\Delta b}\,log\left[\frac{\left(p+\frac{a}{4b_2{}^2}\right)}{p+\frac{a}{b_1{}^2}}\frac{1}{4cT^{\gamma+1}}\right], \qquad (20)$$

mais cette équation ne s'applique que si reéllement on peut poser $\beta=1$ et $\beta'=0$, c. à d. lorsqu'on n'est pas trop près du point critique solide-liquide (voir plus loin). Si ces conditions ne sont pas exactement remplies, l'équation (20) peut être considérée comme une approximation. Dans le voisinage de $T=0$ la relation trouvée pourra être considérée comme rigoureusement exacte.

Posant:

$$log\left[\frac{\left(p+\frac{a}{4b_2{}^2}\right)^2}{p+\frac{a}{b_1{}^2}}\frac{1}{4c}\right]=C, \qquad (\gamma)$$

la grandeur C est variable à cause de p. Cependant, puisque p figure sous le signe *log*, la variation de C ne sera pas grande pratiquement, lorsque p diminue de p_0 à 0. Dans bien des cas nous pourrons donc considérer C pratiquement comme constant *tout le long* de la ligne $f(p,T)=0$, ce qui donne une forme excessivement simple pour la courbe de coexistence solide-liquide. Dans notre exemple, où $a=2700$, $b_1=1$, $2b_2=\frac{1}{2}$,

$c = 2$, nous trouvons p. ex., pour $p = 0$, $C = log \frac{(10800)^2}{2700 . 8} = log\, 5400 = 8{,}594$, alors que pour $p = 1100$ (pression maxima tout près de $T = 0$) cette grandeur a pour valeur $log \frac{(11900)^2}{3800 . 8} = log\, 4658 = 8{,}446$; la différence n'atteint donc pas même 2 %.

L'équation (20) peut alors être remplacée par la relation très simple:

$$p - p_0 = \frac{RT}{-\Delta b}[C - (\gamma + 1) log\, T], \tag{21}$$

que nous allons soumettre à un examen détaillé.

18. L'expression que nous venons de trouver pour $p - p_0$ est donc de l'ordre $\alpha T - \omega T log\, T$, ce qui est d'accord avec ce que nous avons trouvé antérieurement (loc. cit., p. 53). Nous trouvons pour $\frac{dp}{dt}$:

$$\frac{dp}{dt} = (\alpha - \omega\, log\, T) - \omega = \frac{p - p_0}{T} - \omega. \tag{22}$$

Pour $T = 0$ cette expression est égale à $+\infty$. On trouvera le maximum de pression dans le voisinage de $T = 0$ en posant $\frac{dp}{dt} = 0$, ce qui donne:

$$log\, T_m = \frac{\alpha}{\omega} - 1 = \frac{C}{\gamma + 1} - 1, \tag{23}$$

et, comme $\alpha - \omega\, log\, T_m' = \omega$, on a alors

$$p_m - p_0 = \omega \cdot T_m. \tag{24}$$

La température du maximum de pression sera donc sensiblement indépendante de la grandeur $-\Delta b$. Avec $C = 8{,}446$ et $\gamma + 1 = {}^5/_2$ nous trouvons $log\, T_m = 2{,}378$, d'où $T_m = 10°{,}8$.

Comme $\omega = \frac{(\gamma + 1)R}{-\Delta b}$, pour $-\Delta b = \frac{1}{2}$ ou aura $\omega = 10$ et par conséquent $p_m - p_0 = 10\, T_m = 108$. Avec $p_0 = 1000$ il vient donc $p_m = 1108$ [1]).

[1]) Au sujet des unités dans lesquelles toutes ces grandeurs sont exprimées, voir loc. cit., p. 20.

Calculons encore la température, à laquelle $p = p_0$ pour la seconde fois (point L de la fig. 14 de la planche ci-jointe). Dans l'expression $p - p_0 = T(\alpha - \omega \log T)$ on a alors à poser non pas $T = 0$, mais $\alpha - \omega \log T = 0$, ce qui donne:

$$\log T' = \frac{\alpha}{\omega} = \frac{C}{\gamma + 1}. \tag{25}$$

Cette température aussi est sensiblement indépendante de la valeur de $-\Delta b$. Comme $C = 8{,}456$ pour $p = 1000$, nous trouvons dans notre cas pour $\log T'$ la valeur 3,382, d'où $\underline{T' = 29°{,}4}$.

Je ferai encore remarquer que la relation (22) peut également se déduire de l'expression générale de $\frac{dp}{dt}$, savoir (voir loc. cit., p. 53; ΔV étant $= v - v'$):

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta E}{T \Delta V} = \frac{1}{T}\left[\left(p + \frac{\alpha}{vv'}\right) + \frac{\beta - \beta'}{v - v'}(q + \gamma RT)\right].$$

Or, l'expression $\left(p + \frac{a}{vv'}\right)(v - v')$ est issue de $\left(-\frac{a}{v} + pv\right) - \left(-\frac{a}{v'} + pv'\right)$; mais à la place de $-\frac{a}{v} + pv$ on peut écrire $-\frac{a}{b} + pb + \Sigma n_1 . RT$ (voir e. a. à la p. 219 de mon travail sur les courbes de fusion dans Zeitschr. f. physik. Chem., 63, 1908), de sorte que cette expression devient:

$$\left(p + \frac{a}{bb'}\right)(b - b') + (\beta - \beta')RT,$$

puisque la même chose peut se dire de $-\frac{a}{v'} + pv'$ et que $\Sigma n_1 = 1 + \beta$, $\Sigma n'_1 = 1 + \beta'$.

Il s'ensuit que

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{T}\left[\left(p + \frac{a}{bb'}\right)\frac{b - b'}{v - v'} + \frac{\beta - \beta'}{v - v'}\left(q_0 + (\gamma + 1)RT\right)\right].$$

Approximativement on a $\frac{b - b'}{v - v'} = 1$. Puis $v - v' = b - b' = (b_1 + \beta \Delta b) - (b_1 + \beta' \Delta b) = (\beta - \beta')\Delta b$, de sorte que $\frac{\beta - \beta'}{v - v'} = \frac{1}{\Delta b}$ et

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{T}\left[\left(p + \frac{a}{b_1 \,.\, 2b_2}\right) + \frac{1}{\Delta b}\left(q_0 + (\gamma + 1)\,RT\right)\right],$$

puisque l'on a approximativement $b = 2b_2$ et $b' = b_1$. Et comme (voir ci-dessus) $\frac{a}{b_1 \,.\, 2b_2} + \frac{q_0}{\Delta b} = -p_0$, il vient

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{T}\left(p - p_0 - \omega T\right) = \frac{p - p_0}{T} - \omega,$$

puisque $\omega = \frac{(\gamma + 1)R}{-\Delta b}$ (voir ci-dessus). Nous retrouvons ainsi l'équation (22).

L'équation (21) peut s'appliquer avec succès à la détermination de la température T_0 du point où $p = 0$, c. à d. du *point de fusion* à basse pression (à assimiler le plus souvent au triple-point). Si l'on écrit notamment:

$$p - p_0 = T(\alpha - \omega \log T),$$

il vient, pour $p = 0$:

$$-p_0 = T_0\,(\alpha - \omega \log T_0), \tag{26}$$

ce qui fait connaître T_0. Avec nos données $\alpha = \frac{RC}{-\Delta b} = 4 \times 8{,}594$ et $\omega = 10$, donc $\underline{T_0 = 92°{,}1}$. Le second membre devient ainsi $92{,}1 \times (34{,}38 - 45{,}23) = 92{,}1 \times -10{,}85 = -999{,}6$ et le premier $= -1000$.

Comme la température critique $= 400°$, nous avons

$$T_0 = 0{,}23\, T_c.$$

En général la valeur de $T_0 : T_c$ dépendra non seulement de celle de Δb, mais encore de celles de γ et de c (la constante de l'équation de dissociation), de sorte que ce rapport peut prendre des valeurs très différentes. Le fait, que l'on trouve si souvent pour ce rapport une valeur voisine de $^1/_2$, doit certainement être attribué à une coïncidence fortuite de circonstances. Nous nous proposons de revenir plus tard sur ce sujet très important, notamment lorsque nous examinerons l'influence sur mes formules de l'association, non pas seulement en molécules doubles, mais en molécules *multiples*.

Il résulte encore de (22), qu'à la température T_0 la valeur de $\frac{dp}{dt}$ est

fournie par l'expression $-\left(\frac{p_0}{T_0}+\omega\right)$. Cette valeur est négative, ainsi qu'il convient. Pour des valeurs *négatives* de Δb, $\frac{dp}{dt}$ n'est jamais positif à $T=T_0$ (la possibilité du contraire a été admise à tort dans la fig. 7 de la planche III, loc. cit.); cela résulte du fait que dans le cas contraire, il y aurait quelque part en un point A une tangente verticale. Or, ceci est une impossibilité, puisqu' alors dans l'expression de $\frac{dp}{dt}$ le dénominateur $\Delta V=v-v'$ devrait s'annuler. Mais $v=v'$ exigerait, en vertu de l'équation de dissociation, $\beta=\beta'$ (pour les mêmes valeurs de p et T). En effet, cette équation (voir ci-dessus, p. 52) ne contient β que dans le premier membre, notamment dans l'expression $\frac{\beta^2}{1-\beta^2}$, de sorte qu'à chaque valeur de v il ne correspond qu'une seule valeur de β. Et si l'on avait $v=v'$, $\beta=\beta'$, toutes les autres grandeurs (énergie, etc.) seraient les mêmes pour les deux phases en A, et on aurait affaire à un point critique. Il est vrai que l'existence d'un point critique solide-liquide est possible, ainsi que nous le verrons tantôt, mais d'une part il n'est pas nécessaire qu'en ce point $\frac{dp}{dt}$ soit infiniment grand, d'autre part la courbe de coexistence *se termine* en ce point critique.

Pour trouver une expression, permettant de calculer approximativement la valeur de T_0, nous allons partir de l'équation (19^a). Posant dans cette équation $p=0$, $v=2b_2$, $v'=b_1$, $\beta=1$, $\beta'=0$, il vient:

$$2\,log\left(\frac{b_1^{\,2}}{4b_2^{\,2}}\frac{1}{2}\frac{1}{\beta'}\right)=\frac{a}{RT_0}\left(\frac{1}{2b_2}-\frac{1}{b_1}\right)\left[2-2b_2\left(\frac{1}{2b_2}+\frac{1}{b_1}\right)\right],$$

c. à d. que

$$RT_0=\frac{a}{2b_2}\left(\frac{-\Delta b}{b_1}\right)^2 : 2\,log\left(\frac{b_1^{\,2}}{4b_2^{\,2}}\frac{1}{2\beta'}\right). \qquad (27)$$

Or $RT_c=\frac{8}{27}\frac{a_2}{b_2}=\frac{8}{27}\times\frac{1}{2}\frac{a}{2b_2}$, puisque $a_2={}^1/_4\,a_1={}^1/_4\,a$ (a_2 et b_2 se rapportent notamment à une molécule-gramme simple, a, a_1 et $2b_2$ à une molécule-gramme double). On a donc $\frac{a}{2b_2}=\frac{27}{4}RT_c$, et l'équation (27) peut s'écrire:

$$\frac{T_0}{T_c} = \frac{27}{8}\left(\frac{-\Delta b}{b_1}\right)^2 : log\left(\frac{b_1{}^2}{4b_2{}^2} \cdot \frac{1}{2\beta'}\right). \qquad (27^a)$$

Nous supposons ici qu'à la température T_c (400° environ) toutes les molécules sont complètement dissociées (tel est en effet le cas d'après le tableau de la p. 46, loc. cit.; au point K on a notamment $\beta = 0{,}9975$); nous pouvons donc écrire $RT_c = \frac{8}{27}\frac{a_2}{b_2}$.

L'équation (27^a) permet de déterminer une valeur de β' telle que, pour une valeur donnée de $-\Delta b : b_1$ celle de $T_0 : T_c$ devienne $= {}^1/_2$. C'est ainsi p. ex. que pour $b_1 = 1$, $-\Delta b = 0{,}5$, $2b_2 = 0{,}5$, nous trouvons pour $log^{10}\frac{2}{\beta'}$ la valeur 0,733, d'où $\beta' = 0{,}37$.

Nous voyons d'après cela que, puisque β' doit être très voisin de 0, seules de très grandes valeurs de $\frac{-\Delta b}{b_1}$, plus grandes que 0,5 [1]), peuvent donner pour $T_0 : T_c$ une valeur voisine de ${}^1/_2$. Mais, comme nous venons de le dire, le *nombre* des molécules s'associant en une molécule multiple aura une influence, que nous étudierons plus tard.

Mais si $T_0 : T_c$ est plus petit que ${}^1/_2$, égal p. ex. à ${}^1/_4$, comme c'est le cas dans notre exemple, la valeur de $log^{10}\frac{2}{\beta'}$ pour $-\Delta b = 0{,}5$ devient plus grande, égale notamment à 1,466, de sorte que nous trouvons pour β' une valeur beaucoup plus petite, savoir 0,07, conformément à ce que nous avons déjà trouvé. Même pour $T_0 : T_c = {}^1/_3$, où $log^{10}\frac{2}{\beta'} = 1{,}100$, nous trouvons pour le β' correspondant à $-\Delta b = 0{,}5$ une valeur encore assez basse, savoir 0,15.

La formule (21) donne ainsi pour diverses valeurs de p les valeurs correspondantes de T suivantes. Nous avons posé $-\Delta b = {}^1/_2$, $\gamma = {}^3/_2$ et $p_0 = 1000$.

---

[1]) Nous verrons tantôt que, pour des valeurs de $-\Delta b < 0{,}45$, la courbe de coexistence solide-liquide ne s'étend plus jusqu'à $p = 0$, mais s'arrête en un point critique, correspondant à une valeur positive, plus ou moins élevée, de p.

$p =$ 0	$C =$ 8.594	$T =$ 92 1
100	8.576	87.0
200	8.560	81.7
300	8.544	76.3
400	8.529	70.8
500	8.515	65.0
600	8.502	59.0
700	8.489	52.8
800	8.478	45.9
900	8.467	38.4
1000	8.456	29.4 et 0
1050	8.451	23.8 „ 1.8
1108	8.445	10.8 „ 10.8

L'allure de la courbe est représentée dans la fig. 14 de la planche I ci-jointe. Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer (loc. cit., p. 55) le point N se rapproche de plus en plus de 0 à mesure qui q_0 diminue.

---

19. Voyons maintenant quelle est l'allure de la courbe p, T solide-liquide pour des valeurs plus basses de $-\Delta b$.

$$\underline{-\Delta b = 0{,}1}\ (b_1 = 1,\ 2\,b_2 = 0{,}9).$$

Les valeurs de β sont données par (voir loc. cit., p. 10):

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \lambda\,\theta^{3/2}\,e^{-1/\theta}\,\frac{e^{\Phi}}{\Phi},$$

ou bien:

$$log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = log^{10}\lambda - ({}^3/_2\,log\frac{1}{\theta} + 0{,}4343\,.\,\frac{1}{\theta} + (0{,}4343\,\Phi - log^{10}\Phi), \quad (a)$$

où $\lambda = \frac{c q_0^{\gamma}}{R^{\gamma+1}}(-\Delta b)$, $\theta = \frac{RT}{q_0}$, tandis que nous attribuons à $\Phi = \frac{p + a/v^2}{RT}(-\Delta b)$ successivement des valeurs différentes. La valeur de a est alors déterminée par (voir loc. cit., p. 10)

$$v = b_1 - \left(\beta - \frac{1+\beta}{\Phi}\right)(-\Delta b), \quad (b)$$

et la valeur correspondante de p se déduit de

$$p = \frac{RT}{-\Delta b}\Phi - \frac{a}{v^2}. \qquad (c)$$

A la page 10 (loc. cit.) nous avons trouvé pour λ la valeur $64000 \times {}^1/_2$. Maintenant, avec $-\Delta b = 0{,}1$, il vient $\lambda = 6400$ seulement.

A $\underline{T = 0}$ (fig. 15) on trouve $p_E = \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{(2b_2)^2} = \frac{3200}{0.1} - \frac{2700}{(0{,}9)^2} = 32000 - 3333 = 28667$. Puis $p_D = \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{b_1{}^2} = \frac{3200}{0{,}1} - \frac{2700}{1^2} = 32000 - 2700 = 29300$. La pression de coexistence p_0 est ainsi $= \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{b_1 . 2b_2} = \frac{3200}{0{,}1} - \frac{2700}{1.0{,}9} = 32000 - 3000 = \underline{29000}$.

Ensuite on aura $p_C = -\frac{a}{b_1{}^2} = -\frac{2700}{1^2} = -2700$.

A $\underline{T = 2}$, où $\theta = \frac{1}{800}$, on aura les équations

$$\left.\begin{aligned} &log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -347{,}984 + 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\Phi \\ &v = 1 - 0{,}1\left(\beta - \frac{1+\beta}{\Phi}\right); \qquad p = 40\,\Phi - \frac{a}{v^2} \end{aligned}\right\}.$$

Si nous nous bornons à examiner l'allure de la courbe de E à D, c. à d. que nous ne considérions que des valeurs de Φ telles, que $log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta^2}$ soit compris entre les limites approximatives $+2$ et -2, nous obtenons le tableau suivant.

$T = 2$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
812	1.754	0.992	0.901	3326	29154
810	0.886	0.941	0.906	3289	29111 (E)
808	0.018	0.716	0.929	3131	29189
806	—0.849	0.352	0.965	2899	29341
804	—1.717	0.137	0.986	2775	29385 (D) ($\beta = 0.145$)
802	—2.584	0.051	0.995	2727	29353

Il y a donc encore un minimum bien accusé en E et un maximum en D, bien que la différence des deux valeurs extrêmes de la pression, qui à $T=0$ était encore égale à 633, soit déjà réduite à 274.

A $T=5$, où $\theta=\frac{1}{320}$, on a

$$log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta^2}=-138,926+0,4343\,\Phi-log^{10}\Phi;\ p=100\,\Phi-\frac{a}{v^2}.$$

Ceci donne les valeurs suivantes:

$T=5$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
328	1.006	0.954	0.905	3295	29505
326	0.141	0.762	0.924	3166	29434(E) ($\beta=0.80$)
324	—0.726	0.398	0.961	2926	29474(D) ($\beta=0.39$)
322	—1.591	0.158	0.985	2785	29415

La différence n'est plus que de 40 unités, et on peut s'attendre à ce qu'à une température un peu plus élevée les deux points D et E soient confondus en un point d'inflexion horizontal. Au-dessus de cette température on constatera le long de l'isotherme une décroissance continue de $p=\infty$ à $p=p_C$, de sorte qu'à partir de ce moment la coexistence solide-liquide est devenue impossible.

Ce *point critique* solide-liquide correspond à 6°,2, donc à une température inférieure à celle du maximum de la courbe p,T, qui est de 10°,8 (voir § 18).

Au-dessous de ce point il y a donc un passage *continu* de l'état liquide à l'état solide par abaissement de température. Le liquide devient de plus en plus visqueux et prend enfin l'état amorphe-vitreux; et c'est uniquement la situation relative des molécules qui déterminera si oui ou non il se produira éventuellement une cristallisation, c. à d. si la distribution irrégulière des complexes de molécules passera à une structure cristalline régulière. Dans tous les cas, la solidification n'est pas accompagnée d'un saut brusque; elle se fait de façon tout à fait continue.

On peut donc s'attendre à rencontrer cette circonstance pour tous les corps qui présentent une *faible* valeur de Δb. Aux pressions ordinaires

on n'observe pas alors un *point de fusion bien net* avec changement brusque des propriétés.

Pour des valeurs plus grandes de $-\Delta b$, p. ex. 0,2, 0,3 etc., ce point critique solide-liquide correspond à des pressions de plus en plus basses; mais il reste néanmoins un domaine de pressions considérable, où existe une *continuité* entre les états solide et liquide, comme nous le verrons dans la suite.

Voici comment la température du point critique peut être approximativement calculée. Lorsque Φ est assez grand pour que $1 + {}^1/_2\,\beta\,(1-\beta)\,(1-\Phi)^2$ puisse être remplacé par ${}^1/_2\,\beta\,(1-\beta)\,\Phi^2$, on a approximativement aux points D et E (voir loc. cit., p. 16):

$$\frac{2a}{v^3} = \frac{RT}{{}^1/_2\,\beta(1-\beta^2)(-\Delta b)^2}.$$

Les deux valeurs de β peuvent donc être déduites de

$$\frac{\beta(1-\beta^2)}{(b_1+\beta\Delta b)^3} = \frac{RT}{a(-\Delta b)^2},$$

s'il est notamment permis de poser $v = b$ et si l'on pose $b = b_1 + \beta\Delta b$. Avec $R = 2$, $a = 2700$, $b_1 = 1$, $-\Delta b = 0{,}1$ ceci donne:

$$\frac{\beta(1-\beta^2)}{(1-0{,}1\beta)^3} = \frac{2}{27}\,T.$$

Les deux valeurs de β, qui s'en déduisent pour une même valeur de T, coïncident lorsque le premier membre est maximum; ceci a lieu lorsque $\beta = 0{,}612$. La fraction devient alors 0,463 et nous avons $T_c = \frac{27}{2} \times 0{,}463 = 6°{,}25$. Si l'on tient compte de l'influence de Φ, que nous avons négligée, il vient une valeur un petit peu plus faible, savoir 6°2.

Pour $\Delta b = 0{,}1$ nous trouvons maintenant (p = pression de coexistence solide-liquide):

$$-\Delta b = 0{,}1$$

T	p	β	β'	v	v'
0	29000	1	0	0.90	1
2	29270	1	0.02	0.90	1
5	29460	0.81	0.26	0.91	0.97^5
$T_c = 6.2$	29500	0.61	0.61	0.94	0.94

Les valeurs de β et v ont été trouvées par interpolation; celles de p ont été obtenues en prenant la moyenne des pressions au maximum et au minimum.

20. Passons maintenant au calcul du cas

$$\underline{-\Delta b = 0{,}2} \; (b_1 = 1;\; 2b_2 = 0{,}8).$$

Pour λ nous trouvons la valeur $64000 \times 0{,}2 = 12800$.

A $\underline{T = 0}$ (fig. 16) on a $p_0 = \frac{3200}{0{,}2} - \frac{2700}{1 \times 0{,}8} = 16000 - 3375 = \underline{12625}$; $p_E = 16000 - \frac{2700}{(0{,}8)^2} = 11781$; $p_D = 16000 - \frac{2700}{1^2} = 13300$.

A $\underline{T = 10}$, $\theta = \frac{1}{160}$, et l'on trouve pour β, v et p les relations

$$\left.\begin{array}{l} log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -68{,}685 + 0{,}4343\,\phi - log^{10}\phi \\ v = 1 - 0{,}2\left(\beta - \frac{1+\beta}{\phi}\right); \quad p = 100\phi - \frac{a}{v^2} \end{array}\right\},$$

qui donnent:

$T = 10$

ϕ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
168	2.050	0.995	0.803	4183	12612
166	1.186	0.969	0.809	4130	12470 (E)
164	0.323	0.823	0.838	3848	12552
162	—0.541	0.473	0.907	3281	12919
160	—1.403	0.195	0.962	2915	13085 (D)
158	—2.267	0.073	0.987	2773	13027

La distance entre le maximum et le minimum de pression est descendu de 1519 unités ($T = 0$) à 615.

A $\underline{T = 20}$, $\theta = \frac{1}{80}$; les équations sont:

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -33{,}491 + 0{,}4343\,\phi - log^{10}\phi; \; p = 200\,\phi - \frac{a}{v^2}.$$

Il s'ensuit:

$$T = 20$$

ϕ	log^{10}	β	v	$a/_2$	p
84	1.066	0.960	0.813	4085	12715
82	0.207	0.785	0.847	3766	12634 (E)
80	—0.650	0.428	0.918	3202	12798 (D)
78	—1.508	0.174	0.968	2881	12719

La distance entre E et D n'est plus que de 154 unités. Encore une fois le calcul approché apprend, que les deux valeurs de β coïncidentes sont 0,648, et alors la valeur maxima de la fraction $\frac{\beta(1-\beta^2)}{(1-0{,}2\beta)^3}$ est 0,570. On trouve ensuite pour la température critique 30,8; mais cette valeur est trop élevée à cause de l'influence de ϕ (voir plus haut); si l'on tient compte de cette influence elle s'abaisse à 29° environ.

Pour $-\Delta b = 0{,}2$ nous avons donc le tableau suivant:

$$-\Delta b = 0{,}2$$

T	p	β	β'	v	v'
0	12625	1	0	0.80	1
10	12800	1	0.02	0.80	1
20	12720	0.97	0.19	0.81	0.96^5
$T_c = 29$	12640	0.65	0.65	0.88	0.88

Il a été calculé de la même façon que celui du § 19.

21. Prenons le cas:

$$-\underline{\Delta b = 0{,}3}\,(b_1 = 1,\ 2b_2 = 0{,}7).$$

La valeur de λ est $64000 \times 0{,}3 = 19200$.

Pour $\underline{T = 0}$ (fig. 17) on trouve $p_0 = \frac{3200}{0{,}3} - \frac{2700}{1 \times 0{,}7} = 10667 - 3857 = \underline{6810}$. Puis $p_E = 10667 - \frac{2700}{(0{,}7)^2} = 5157$; $p_D = 10667 - 2700 = 7967$.

Pour $T = 50$, $\theta = \frac{1}{32}$, et l'on a

$$\left.\begin{aligned} log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} &= -11{,}872 + 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\Phi \\ v = 1 - 0{,}3\left(\beta - \frac{1+\beta}{\Phi}\right); \quad p &= \frac{1000}{3}\,\Phi - \frac{a}{v^2} \end{aligned}\right\},$$

de sorte que

$T = 50$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
35	1.784	0.992	0.720	5215	6452
33	0.941	0.947	0.734	5017	5983 (E)
31	0.100	0.747	0.793	4294	6039
29	—0.739	0.393	0.897	3360	6307 (D)
27	—1.577	0.161	0.965	2902	6098

La différence de pression entre le maximum et le minimum est descendue de 2810 (pour $T = 0$) à 324 unités.

Pour $T = 75$, $\theta = \frac{3}{64}$, ce qui donne:

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -6{,}975 + 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\Phi; \quad p = 500\,\Phi - \frac{a}{v^2}.$$

On en déduit:

$T = 75$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
20	0.410	0.849	0.773	4520	5480
19.5	0.203	0.784	0.792	4300	5450
19	—0.003	0.706	0.815	4063	5437
18	—0.413	0.528	0.867	3951	5409

Le point critique est donc un peu plus bas que 75°.

Ainsi, pour $-\Delta b = 0{,}3$ nous avons:

$$-\Delta b = 0{,}3$$

T	p	β	β'	v	v'
0	6810	1	0	0.70	1
50	6150	0.96	0.22	0.73	0.95
$T_c = 75$	5440	0.70	0.70	0.82	0.82

Les valeurs relatives à 75° ne sont données que d'une façon approchée.

22. Examinons maintenant le cas

$$\underline{-\Delta b = 0{,}4}\ (b_1 = 1,\ 2b_2 = 0{,}6).$$

La valeur de λ est $64000 \times 0{,}4 = 25600$.

A $\underline{T = 0}$ (fig. 18) $p_0 = \dfrac{3200}{0{,}4} - \dfrac{2700}{1 \times 0{,}6} = 8000 - 4500 = \underline{3500.}$

Ensuite $p_E = 8000 - \dfrac{2700}{(0{,}6)^2} = 500$; $p_D = 8000 - 2700 = 5300$.

A partir d'ici le minimum en C vient dans le voisinage du point critique solide-liquide (E, D); rappelons à ce propos que, pour $T = 0$, $p_C = -\dfrac{a}{b_1{}^2} = -2700$.

A $\underline{T = 50}$, $\theta = \dfrac{1}{32}$ et l'on a:

$$\left.\begin{aligned} &log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -11{,}747 + 0{,}4343\,\phi - log^{10}\phi \\ &v = 1 - 0{,}4\left(\beta - \frac{1+\beta}{\phi}\right); \quad p = 250\,\phi - \frac{a}{v^2} \end{aligned}\right\},$$

d'où l'on déduit le tableau suivant.

$T = 50$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
35	1.909	0.994	0.625	6907	1843
33	1.066	0.960	0.640	6600	1650(E)
31	0.225	0.792	0.706	5411	2339
29	—0.614	0.442	0.843	3797	3453
27	—1.452	0.185	0.944	3032	3718(D)
25	—2.288	0.071	0.989	2763	3487
5	—	0	1.080	2315	—1065
3	—	0	1.133	2103	—1353(C)
1	—	0	1.400	1378	—1128

La distance entre E et D est descendue de 4800 unités (à $T = 0$) à 2068.

A $\underline{T = 100}$, $\theta = \frac{1}{16}$, et l'on trouve:

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = -4{,}347 + 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\,\Phi;\ p = 500\,\Phi - \frac{a}{v^2},$$

d'où l'on calcule:

$T = 100$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
16	1.398	0.981	0.657	6251	1749
14	0.587	0.891	0.698	5549	1451 (E)
12	—0.214	0.616	0.808	4140	1860
10	—1.004	0.300	0.932	3108	1892 (D)
8	—1.775	0.128	1.005	2672	1328
4	—3.212	0.025	1.093	2262	—262
2	—3.779	0.013	1.197	1883	—883 (C)
1	—3.912	0.011 (min).	1.400	1378	—878

La différence de pression entre E et D n'est plus que de 451 unités. Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer antérieurement (loc. cit., p. 21), le minimum de β correspond toujours à $\Phi = 1$.

A $T = 128$, où $\theta = \frac{2}{25}$, on a :

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -2{,}666 + 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\,\Phi, \quad p = 640\,\Phi - \frac{a}{v^2},$$

d'où se déduit:

$T = 128$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
10	0.677	0.909	0.723	5168	1232
9	0.289	0.812	0.756	4730	1030 (E)
8	—0.094	0.668	0.816	4051	1069 (D)
6	—0.838	0.356	0.948	3004	836
2	—2.098	0.089	1.182	1932	—652
1	—2.232	0.076 (min.)	1.400	1378	—738 (C)
0.5	—2.146	0.084	1.834	803	—483

Le point critique solide-liquide se trouve donc très peu au-dessus de 128°.

Pour $-\Delta b = 0{,}4$ nous avons ainsi l'aperçu suivant.

$-\Delta b = 0{,}4$

T	p	β	β'	v	v'
0	3500	1	0	0.60	1
50	2900	1	0.02	0.61	1
100	1700	0.96	0.23	0.66^5	0.97
$T_c = 128$	1050	0.74	0.74	0.79	0.79

A 128° le minimum de C correspond à $p = -740$.

23. Il s'agit maintenant de savoir ce qui passe entre $-\Delta b = 0{,}4$ et $-\Delta b = 0{,}5$. Avec $-\Delta b = 0{,}4$ il y a encore une température à laquelle s'opère un fusionnement des phases solide et liquide, par la coïncidence du minimum E et du maximum D en un point d'inflexion à tangente

horizontale (voir aussi fig. 20). Mais avec $-\Delta b = 0{,}5$ il s'opère, conformément à ce qui a été dit antérieurement, un fusionnement du maximum D et du minimum C, de sorte que le minimum E subsiste à des températures plus élevées, tout comme le minimum C continue à subsister après la coïncidence de E et D lorsque $-\Delta b$ a une valeur plus faible. Il faut donc qu'il existe entre les valeurs 0,4 et 0,5 de $-\Delta b$ une valeur particulière, pour laquelle les points E, D et C coïncident *tous trois* en un point d'inflexion d'ordre plusélevé. Pour des valeurs de $-\Delta b$ plus basses que cette valeur particulière on a affaire au cas où E et D seuls coïncident en un point critique solide-liquide Cr, situé au-dessus ou au-dessous de la courbe de coexistence vapeur-liquide, tandis que C subsiste [1]; pour des valeurs de $-\Delta b$ plus élevées, au contraire, il se présente le cas où D et C se fusionnent, alors que E reste. Dans ce dernier cas on trouve, il est vrai, un point d'inflexion, mais pas de point *„critique" solide-liquide.* Dans ce dernier cas la courbe NMS (voir figg. 14 et 20) n'aboutit pas au point où cette coïncidence des points D et C ce produit; elle se termine déjà avant (sous pression négative) en un point P, où la courbe de coexistence liq.-sol. touche encore en un point C la branche DC. (Il se présente quelque chose d'analogue pour les prolongements des courbes OS et KS au-delà du point O).

Le passage de l'un à l'autre cas s'effectue, comme nous allons le montrer, dans le voisinage de $-\Delta b = 0{,}455$.

$$\underline{-\Delta b = 0{,}46} \quad (b_1 = 1,\ 2b_2 = 0{,}54).$$

La valeur de λ est $64000 \times 0{,}46 = 29440$. Déterminons les valeurs de p de l'isotherme de 160°, c. à d. les valeurs voisines des points E, D et C. Avec $\theta = \frac{1}{10}$ on a:

---

[1]) Comme au point N de la courbe $NMCr$ (fig. 20) les deux phases solide et liquide ont des propriétés aussi différentes que possible ($\beta = 1, v = 2b_2$; $\beta' = 0$, $v' = b_1$), tandis qu'au point critique les deux phases sont identiques, on voit nettement que, si du triple-point S on va vers des pressions *plus élevées*, les phases *se différencient* davantage au lieu de se rapprocher, comme c'est le cas pour Δb positif, ainsi qu'on le verra plus loin. Même aux plus hautes pressions il n'est donc pas possible d'avoir une tangente verticale à la courbe de fusion NMS; car au point correspondant on devrait avoir $v = v'$ et $\beta = \beta'$.

$$\left.\begin{aligned} &log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -1{,}374 + 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\,\Phi \\ &v = 1 - 0{,}46\left(\beta - \frac{1+\beta}{\Phi}\right); \quad p = 695{,}7\,\Phi - \frac{a}{v^2} \end{aligned}\right\},$$

d'où (fig. 19)

$T = 160$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
8	1.197	0.970	0.667	6069	—504
7	0.821	0.932	0.698	5539	—669 (*E*)
6	0.454	0.860	0.747	4840	—666
5	0.098	0.746	0.817	4041	—563
4	—0.239	0.605	0.906	3288	—505 (*D*)
3	—0.548	0.470	1.009	2651	—564
2	—0.806	0.368	1.145	2054	—663 (*C*)
1	—0 940	0.321 (min.)	1.460	1267	—571

A cette température on ne voit donc pas encore clairement si c'est *E* et *D*, ou bien *D* et *C* qui coïncident. Calculons donc l'isotherme de 170°. Avec $\theta = \frac{17}{160}$ il vient:

$$log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -1{,}079 + 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\Phi, \quad p = 739{,}1\,\Phi - \frac{a}{v^2}.$$

On en déduit le tableau suivant.

$T = 170.$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
6	0.749	0.921	0.724	5158	—723
5	0.393	0.844	0.782	4421	—725 (*E*)
4	0.056	0.730	0.863	3626	— 669
3	—0.253	0.599	0.970	2872	—655 (*D*)
2	—0.511	0.485	1.119	2157	—679 (*C*)
1	—0.645	0.430 (min.)	1.460	1267	—528

Il résulte clairement de ce tableau que D et C coïncideront, de sorte que $-\Delta b = 0{,}46$ est déjà au-delà de la valeur limite. La coïncidence de D et C s'opère à 174°. Alors $\theta = \frac{174}{160}$, et l'on a:

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -0{,}970 + 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\Phi\,,\; p = 756{,}5\,\Phi - \frac{a}{v^2},$$

d'où l'on déduit:

$$T = 174$$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
6	0.858	0.937	0.718	5243	—704
5	0.502	0.872	0.771	4543	—760 (E)
4	0.165	0.771	0.849	3744	—718
3	—0.144	0.646	0.955	2958	—688 } D,C
2	—0.402	0.533	1.107	2203	—690 }
1	—0.536	0.475 (min)	1.460	1267	—510

Ce tableau montre qu'à $T = 174$ D et C coïncident, tandis que E continue à exister. Il est fort probable que la transition a lieu pour $-\Delta b = 0{,}455$, car la pression en $E (= -760)$ n'est plus fort éloignée de celle des points coïncidents D et C $(= -690)$.

$$\underline{-\Delta b = 0{,}455}\,(b_1 = 1,\; 2b_2 = 0{,}545).$$

Ici $\lambda = 64000 \times 0{,}455 = 29120$. Calculons d'abord l'isotherme de 175°. Avec $\theta = \frac{175}{1600}$ on a:

$$\left.\begin{aligned} log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} &= -0{,}948 + 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\Phi \\ v &= 1 - 0{,}455\left(\beta - \frac{1+\beta}{\Phi}\right);\; p = 769{,}2\,\Phi - \frac{a}{v^2} \end{aligned}\right\},$$

ce qui donne le tableau suivant.

$T = 175$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
6	0.880	0.940	0.719	5220	—605
5	0.524	0.877	0.772	4535	—689 (E)
4	0.187	0.778	0.848	3755	—678
3	—0.122	0.656	0.953	2975	—667 (D)
2	—0.380	0.543	1.104	2215	—677 (C)
1	—0.514	0.484 (min.)	1.455	1275	—506

$-\Delta b = 0{,}455$ est donc encore un peu au-delà de la limite, car il résulte du tableau ci-dessus, que pour une température un peu plus élevée D et C coïncideront et non E et D. Et en effet, à 177° ($\theta = \frac{177}{1600}$)

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -0{,}896 + 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\Phi,\ p = 778{,}0\,\Phi - \frac{a}{v^2}:$$

d'où:

$T = 177$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
5	0.576	0.889	0.768	4583	—693
4	0.239	0.797	0.842	3808	—696 (E)
3	—0.070	0.678	0.946	3018	—684
2	—0.328	0.566	1.099	2236	—680
1	—0.464	0.506 (min.)	1.455	1275	—497

On trouve aisément par interpolation que la température de coïncidence est 176°,4, où $p_E = -694$ et $p_{D,C} = -679$.

Remarquant maintenant que pour $-\Delta b = 0{,}46$ la distance entre p_E et $p_{D,C}$ était de 70 unités, alors que pour $-\Delta b = 0{,}455$ elle n'est plus que de 15, nous trouvons par extrapolation que la valeur limite de $-\Delta b$ sera:

$$\underline{-\Delta b = 0{,}454;}$$

pour cette valeur de $-\Delta b$ les points E, D, C se confondront à une température critique de 177°,0, sous une pression de —676 unités.

Résumant enfin tout ce que nous venons de trouver à propos des points critiques, nous obtenons l'aperçu suivant:

$-\Delta b$	$T_{E,D}$	p	
0.1	6.2	$p_{E,D} = 29500$	
0.2	29	12630	
0.3	75	5440	
0.4	128	1050	$p_C = -740$
0.454	177.0	$p_{E,D,C} = -676$	
	$T_{D,C}$		
0.455	176.4	$p_E = -694$	$p_{D,C} = -679$
0.46	174	—760	—690
0.5	160	—1540	—755

Si donc $-\Delta b$, c. à d. la différence entre le volume b_1 d'une certaine quantité de molécules doubles et le volume $2b_2$ de la quantité équivalente de molécules simples, atteint une valeur suffisamment grande, on peut s'attendre à trouver une courbe de fusion continue, comme celle représentée fig. 14. Pour des valeurs assez faibles de Δb (0,1 à 0,4 dans notre exemple), au contraire, la courbe de fusion aboutit nécessairement en un *point critique* solide-liquide [1]), qui fait qu'aux pressions ordinaires il y a par abaissement de température un passage *continu* de l'état liquide à l'état solide. Dans ce cas il n'y a pas à proprement parler de point de fusion, si ce n'est sous des pressions très élevées; et nous venons de trouver ainsi une nouvelle cause qui peut faire, que tant de substances deviennent solides sans qu'il y ait un point de transition bien marqué, où les propriétés changent brusquement. Cette conduite particulière trouve donc une explication naturelle dans ce qui avait déjà été avancé antérieurement (loc. cit., p. 56) et dans ce que nous venons de voir maintenant.

---

[1]) Il va de soi que pour $-\Delta b = 0$ ce point critique correspondra à $T = 0$ et qu'alors il n'y aura plus du tout de coexistence solide-liquide, même aux plus hautes pressions.

Δb positif.

24. Nous avons jusqu'ici considéré le cas où Δb est *négatif*. La courbe de coexistence solide-liquide part alors d'une haute pression, correspondant à la température $T = 0$, et passe par un maximum voisin de $T = 0$, pour aboutir soit à un point d'inflexion E, D, à tangente horizontale, qui est le *point critique solide-liquide*, où les deux phases coexistantes deviennent identiques et où le minimum E de l'isotherme coïncide avec le maximum D (voir e. a. la fig. 20 de la pl. I), soit dans le voisinage d'un point d'inflexion D,C, à tangente horizontale, où le maximum D coïncide avec le minimum C.

Dans l'exemple que nous avons choisi, le premier cas se présente aussi longtemps que $-\Delta b < 0{,}454$ et le second lorsque $-\Delta b > 0{,}454$. Pour $-\Delta b = 0{,}454$, c. à d. dans le cas de transition, les trois points E, D et C coïncident.

Pour que la courbe de coexistence liquide-solide coupe celle de la coexistence liquide-vapeur, de sorte qu'il se forme un triple-point, il est nécessaire que le point critique E,D ou le point d'inflexion D,C corresponde à une pression négative, puisque la pression au point triple a généralement une valeur positive très faible. Dans notre cas cela se présente p. ex. pour $-\Delta b = 0{,}5$ (fig. 14), et S correspond à peu près à $^1/_4\ T_c$.

Mais si Δb est positif, l'image change complètement. La courbe de coexistence solide-liquide surgit de la profondeur (figg. 23—25), à partir des basses pressions, coupe dans des circonstances favorables (Δb très grand) la courbe liquide-vapeur en un triple-point S et aboutit de nouveau en un *point critique* solide liquide E,D. Mais jamais la courbe ne s'arrête en un point d'inflexion D,C, comme dans le cas où Δb est négatif avec $-\Delta b > 0{,}454$. Dans le bas elle part au contraire d'un pareil point [ou d'un point voisin, car la première coexistence solide-liquide ne se produit qu'à une température un peu plus élevée (voir fig. 20, pl. I).

Lorsque Δb est *négatif*, la courbe de coexistence solide-liquide va donc de l'axe $T = 0$ à un point critique E,D ou à un point d'inflexion D,C (suivant la valeur de $-\Delta b$), c. à d. qu'elle va *de haut en bas* (en passant par un maximum de pression tout près de $T = 0$), en présentant toujours des valeurs *négatives* de $\frac{dp}{dt}$. Pour Δb *positif*, par contre, elle va

d'un point d'inflexion D,C à un point critique E,D, c. à d. *de bas en haut*, avec des valeurs toujours *positives* de $\frac{dp}{dt}$. Pour une certaine valeur de Δb les deux points d'arrêt de la courbe ainsi limitée coïncideront (donc encore une fois les trois points E,D et C), et toute la courbe de coexistence se réduira à un seul point (fig. 26).

C'est ce que nous allons prouver dans les paragraphes suivants.

25. Rappelons en premier lieu que l'équation de dissociation

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{cT^{\gamma+1}\, e^{-\frac{q_0}{RT}}\, e^{-\frac{(p+a/v^2)\,\Delta b}{RT}}}{p+a/v^2} \qquad (a)$$

exprime maintenant, pour T constant, une toute autre allure de $\beta = f(v)$. Pour Δb négatif l'allure est celle exprimée par la fig. 21, avec un minimum en M; pour Δb positif l'allure est celle de la fig. 22. On peut s'en convaincre immédiatement, en remplaçant dans l'équation précédente $p + \frac{a}{v^2}$ par $\frac{(1+\beta)\,RT}{v-b}$; l'équation devient ainsi:

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{c/RT^{\gamma} e^{-\frac{q_0}{RT}}\, e^{-\frac{(1+\beta)\Delta b}{v-b}}}{v-b} \qquad (b)$$

Δb étant négatif, la valeur de β tend vers 1 aussi bien pour $v = b$ que pour $v = \infty$; mais lorsque Δb est positif la valeur de β tend vers 1 pour $v = b$, à cause du facteur exponentiel, qui devient $e^{-\infty}$. Le passage de β de 1 (état liquide) à 0 à peu près (état solide) se fait, pour Δb négatif (fig. 21), dans la portion *descendante* AB; par contre, Δb étant positif (fig. 22), la transition de β de 0 (état solide) à 1 à peu près (état liquide) s'opère sur la portion *ascendante* AB. Ainsi que nous l'avons vu plus haut, lorsque Δb est négatif, le retour de β du minimum M à la valeur 1 se fait pour de grandes valeurs de v, dans la phase vapeur.

Lorsque Δb est positif, la variation entre A et B (fig 22) n'a lieu aux petits volumes que si q_0 n'a pas une valeur très grande. S'il en est autrement, la grande valeur du facteur exponentiel $e^{-\frac{q_0}{RT}}$, dont l'exposant a maintenant le même signe que $-\frac{(p+a/v^2)}{RT}\Delta b$, prolonge l'allure asymptotique de OA jusqu'aux grandes valeurs de v, et le pas-

sage de β de A à B se fait dans la *phase vapeur*. Mais cette circonstance empêche évidemment que, par suite de la rapide décroissance de a/v^2 depuis $\frac{a}{b_1^2}$ jusqu'à $\frac{a}{(2b_2)^2}$, l'isotherme s'infléchisse deux fois entre les volumes $v = b_1$ (solide) et $v = 2b_2$ (liquide), de façon à rendre possible la coexistence solide-liquide. En d'autres termes, pour aucune valeur de Δb il n'y aura une courbe de coexistence solide-liquide.

Nous nous en apercevons immédiatement en posant p. ex. $q_0 = 3200$, comme dans notre exemple précédent, où Δb était négatif. Posant notamment (loc. cit., p. 10):

$$\frac{p + a/v^2}{RT} \Delta b = \Phi \quad ; \quad \frac{RT}{q_0} = \theta \quad ; \quad \frac{c q_0^{\gamma}}{R^{\gamma+1}} \Delta b = \lambda, \tag{c}$$

(a) devient

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \gamma \theta^{3/2} e^{-1/\theta} \frac{e^{-\Phi}}{\Phi}. \tag{d}$$

Ceci concorde tout à fait avec la forme précédente, sauf que l'on a $e^{-\Phi}$ au lieu de e^{Φ}. Avec les mêmes valeurs de a, b_1, c et q_0 que ci-devant, nous trouvons, pour $\Delta b = 0{,}5$ et $T = 9$ (voir loc. cit., p. 11):

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -76{,}077 - 0{,}4343\, \Phi - log^{10} \Phi,$$

où il y a maintenant $-0{,}4343\, \Phi$ au lieu de $+0{,}4343\, \Phi$. Or, ce changement fait que ce n'est que pour $\Phi = 10^{-74}$ que la valeur de $log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2}$ deviendra telle, que β commencera à s'éloigner de 0 (point A, fig. 22), notamment égale à $-2{,}077$; et pour $= 10^{-78}$ la valeur de cette expression sera devenue 1,923, de sorte que β sera devenu voisin de 1 (point B de la même figure). Mais en vertu de la relation $v = b + (v - b)$, c. à d. $v = (b_1 + \beta \Delta b) + \frac{1+\beta}{\Phi} \Delta b$, ou bien (voir la formule 5 à la page 10, loc. cit.)

$$v = b_1 = \left(\beta + \frac{1+\beta}{\Phi}\right) \Delta b, \tag{e}$$

v sera de l'ordre 10^{74}, ou 10^{78}.

Même à $T = 100$, où

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -4{,}250 - 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\,\Phi,$$

la portion AB est comprise entre $\Phi = 10^{-2}$ et 10^{-6}, c. à d. entre $v = 50$ et $v = 10^6$ (dans le premier cas $\beta = 0$, dans le second $\beta = 1$), donc s'étend dans une région de volumes bien trop grands.

Ce n'est que pour $T = 200$ que la transition de β de 0 à 1 vient dans un domaine de volumes plus convenable, mais alors nous sommes déjà au-dessus de la température critique liquide-vapeur, 133° pour $\Delta b = 0{,}5$.

Nous sommes donc forcés d'abaisser la valeur de q_0 au point que λ prenne une valeur notablement plus petite. Prenant p. ex. pour q_0 une valeur cent fois plus petite que dans notre exemple précédent, c. à d. $q_0 = 32$, nous avons les valeurs suivantes (pour $\Delta b = 0{,}5$):

$$c = 2, q_0 = 32 \text{ (grammes cal.)}\ ,\ b_1 = 1, 2b_2 = 1{,}5\ ,\ a = 2700.$$

Maintenant la valeur de $2b_2 = b_1 + \Delta b$ (liquide) n'est pas $1 - 0{,}5 = 0{,}5$, mais $1 + 0{,}5 = 1{,}5$ et est donc supérieure à b_1 (solide). Quant à la temrature critique (liquide-vapeur), on la déduit de

$$(1+\beta)\, RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{2b_2},$$

en admettant qu'à T_c toutes les molécules doubles sont dissociées, de sorte que $b = 2b_2$. Ceci donne $(\beta = 1)\, 4T = \frac{8}{27} \times \frac{2700}{1^1/_2} = \frac{1600}{3}$,

donc

$$T_c = \frac{400}{3} = 133^1/_3.$$

Dans notre exemple précédent, où $\Delta b = -\,^1/_2$, donc $2b_2 = {}^1/_2$, nous avions $T_c = 400°$.

La pression critique est $p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{(2b_2)^2} = \frac{1}{27} \times \frac{2700}{2^1/_4} = \frac{400}{9} = 44^4/_9$, au lieu de 400 pour $\Delta b = -0{,}5$.

26. Nous passons maintenant à l'examen détaillé de la courbe de coexistence solide-liquide, représentée dans la figure 23 pour

$$\underline{\Delta b = 0{,}5}\ (b_1 = 1, 2b_2 = 1{,}5).$$

Les isothermes successives, correspondant aux divers points de la courbe *PQSRCr* de la fig. 23, sont représentées dans les figures 27 à 32. La fig. 27 fait connaître les circonstances au-dessous du point *P*, où seule une coexistence solide-vapeur est possible (sur la ligne *OS* de la fig. 23). Dans la fig. 28 (correspondant au point *P* de la fig. 23) il apparaît un point d'inflexion *D,C,* et un peu plus tard (fig. 29) se produit la première coexistence solide-liquide (point *Q* de la fig. 23). Mais cette coexistence se produit sous des pressions négatives et n'est donc pas réalisable, de sorte que pour le moment on n'a encore que la coexistence solide-vapeur des figg. 27 et 28.

Ce n'est qu'à des températures plus élevées encore (p. ex. au point *R* de la fig. 23) que la coexistence solide-liquide devient réalisable (à partir du triple point *S*), comme le représente la fig. 30. On rencontre d'abord la coexistence liquide-vapeur, puis, sous des pressions plus élevées, l'équilibre liquide-solide. La fig. 31 montre le *point critique* solide-liquide (point *Cr* de la fig. 23), au-delà duquel (fig. 32) il n'y a plus possibilité de coexistence liquide-solide. Il ne reste plus alors que l'équilibre liquide-vapeur, qui disparaît à son tour à la température critique (liquide-vapeur) ordinaire.

Dans les figg. 24, 25 et 26 ces circonstances se succèdent exactement dans le même ordre; seulement le tout est plus rapproché: la distance des points *P* et *Cr* devient de plus en plus petite, jusqu'à ce que finalement (fig. 26) la courbe de coexistence sort complètement du champ.

Calculons maintenant l'isotherme $\underline{T = 50}$ pour $\Delta b = 0{,}5$ (fig. 28). La valeur de λ (formule (*c*)) est $= 32$. Ensuite $\theta = \frac{25}{8}$, de sorte que l'équation (*d*) devient:

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = 2{,}109 - 0{,}4343\,\phi - lg^{10}\phi.$$

Les valeurs de v se déduisent de (*e*), c. à d. de

$$v = 1 + 0{,}5\left(\beta + \frac{1+\beta}{\phi}\right),$$

et celles de p sont données par (équ. 4, p. 10, loc. cit.).

$$p = \frac{RT}{\Delta b}\phi - \frac{a}{v^2}, \qquad (f)$$

ce qui, dans ce cas, s'écrit:

$$p = 200\,\Phi - \frac{2700}{v^2}.$$

Nous en déduisons l'aperçu suivant.

$T = 50.$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
8	4.377	0.073	1.104	2217	—617
7	3.885	0.128	1.145	2029	—629
6	3.384	0.225	1.214	1852	—632 (E)
5	2.871	0.384	1.330	1526	—526
4	2.339	0.609	1.505	1192	—392
3	1.780	0.825	1.717	916	—316
2	1.170	0.947	1.960	703	—303
1	0.434	0.990	2.490	435	—235

La température du point d'inflexion D,C est donc un peu supérieure à 50°, notamment $\underline{T = 52{,}3}$ ($p_{D,C} = -282$).

Pour $\underline{T = 60}$, où $\theta = \frac{15}{4}$, il vient:

$$log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = 2{,}250 - 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\Phi\ ,\ p = 240\,\Phi - \frac{2700}{v^2},$$

d'où

$T = 60.$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
8	—2.127	0.086	1.111	2188	—268
7	—1.635	0.150	1.157	2016	—336 (E)
6	—1.134	0.262	1.236	1767	—327
5	—0.621	0.440	1.364	1451	—251
4	—0.089	0.670	1.544	1133	—173
3	+0.470	0.864	1.743	889	—169 (D)
2	1.080	0.961	1.971	695	—215 (C)
1	1.816	0.992	2.492	435	—195

Il s'est montré un maximum en D et un minimum en C, mais il n'y

a pas encore de coexistence, parce que la droite horizontale, correspondant à la pression de coexistence ($p = -250$ environ; à peu près à égale distance de E et D), passe encore au-dessous de C (fig. 29).

Répétons donc le calcul pour $T = 65$. Là $\theta = \frac{65}{16}$, et

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = 2{,}311 - 0{,}4343\Phi - log^{10}\Phi \ , \ p = 260\Phi - \frac{2700}{v^2}$$

donne l'aperçu suivant.

$T = 65$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
7	—1.574	0.161	1.164	1992	—172
6	—1.073	0.279	1.246	1739	—179(E)
5	—0.560	0.465	1.379	1419	—119
4	—0.028	0.696	1.560	1110	— 70(D)
3	+0.531	0.879	1.752	879	— 99
2	1.141	0.966	1.974	693	—173
1	1.877	0.993	2.493	435	—175(C)
0.5	2.395	0.998	3.437	221	— 91

La pression de coexistence liquide-solide est environ —125; elle est réelle puisque —125 est actuellement supérieur à la pression en C. Le cas de la fig. 29 est donc intermédiaire entre 60° et 65°. Par interpolation on calcule aisément que l'apparition de la pression de coexistence (fig. 29) se fait à 62°, où $p = p_C = -200$ environ.

Cette pression existe réellement, mais elle est encore irréalisable, puisqu'elle est négative.

Calculons ensuite l'isotherme de $T = 70$. Ici $\theta = \frac{35}{8}$ et

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = 2{,}367 - 0{,}4343\Phi - log^{10}\Phi \ , \ p = 280\Phi - \frac{2700}{v^2},$$

d'où se déduit le tableau suivant.

$T = 70$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
7	—1.518	0.172	1.170	1972	— 12
6	—1.017	0.296	1.256	1711	— 31 (E)
5	—0.504	0.488	1.393	1392	+ 8
4	+0.020	0 718	1.574	1090	+ 30 (D)
3	0.587	0.891	1.761	871	— 31
2	1.197	0.970	1.977	691	—131
1	1.933	0.994	2.494	434	—154 (C)
0.5	2.451	0.998	3.497	221	— 81

La pression de coexistence est environ $p = 0$; nous avons donc le triple-point S (fig. 23), et à partir de ce moment la pression de coexistence est réalisable.

Pour déterminer le point Cr (fig. 23), nous allons calculer l'isotherme $\underline{T = 75}$ (fig. 30). Avec $\theta = \frac{75}{16}$ il vient:

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = 2{,}419 - 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\Phi \;,\; p = 300\,\Phi - \frac{2700}{v^2}.$$

Ceci donne:

$T = 75$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
7	—1.466	0.182	1.175	1955	145
6	—0.965	0.313	1.266	1684	116 (E)
5	—0.452	0.511	1.406	1366	134 (D)
4	+0.080	0.739	1.587	1072	128
3	0.639	0.902	1.768	864	36
2	1.249	0.973	1.979	689	— 89
1	1 985	0.995	2.495	434	—134 (C)
0.5	2.503	0.998	3.497	221	— 71

La coïncidence des points E et D en un *point critique* solide-liquide s'effectuera par conséquent au-dessus de 75°.

Calculons donc pour finir l'isotherme $\underline{T = 80}$ (fig. 31). Alors $\theta = 5$ et

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = 2{,}467 - 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\,\Phi \;,\; p = 320\,\Phi - \frac{2700}{v^2},$$

ce qui donne le tableau suivant.

$T = 80$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
7	—1.418	0.192	1.181	1935	305
6	—0.917	0.329	1.275	1661	259 } E,D
5	—0.404	0.532	1.419	1341	259 }
4	+0.128	0.757	1.598	1057	223
3	0.687	0.911	1.774	858	102
2	1.297	0.976	1.982	687	— 47
1	2.033	0.995	2.495	434	—114 C
0.5	2.551	0.998	3.497	221	— 61

La coïncidence se fait donc exactement à 80°.

Si nous passons encore une fois en revue les tableaux précédents, nous constatons (fig. 23) que toute la courbe de coexistence solide-liquide s'étend de $T = 62$, $p = -200$ (point Q), à $T = 80$, $p = 259$ point Cr). Seule la portion au-dessus de S ($T = 70, p = 0$) est réalisable.

Comme le point S correspond à 70° et que la température critique liquide-vapeur = 133°, on a ici

$$\frac{T_0}{T_c} = \frac{70}{133} = 0{,}53,$$

ce qui s'accorde parfaitement avec la valeur que l'on trouve dans beaucoup de cas pour ce rapport.

Rappelons que la valeur de ce rapport (du moins si T_0 n'est pas trop près d'un point critique) est fournie par la relation générale (formule 27*a*, p 59):

$$\frac{T_0}{T_c} = \frac{27}{8}\left(\frac{-\Delta b}{b_1}\right)^2 : log\left(\frac{b_1^{\,2}}{4b_2^{\,2}} \cdot \frac{1}{2\beta'}\right),$$

qui, pour $\Delta b = 0{,}5$, $b_1 = 1$, $b_2 = 1{,}5$ devient:

$$\frac{T_0}{T_c} = \frac{27}{32} : log\left(\frac{2}{9\beta'}\right).$$

On trouve ainsi la valeur 0,5, si $\frac{2}{9\beta'} = 5{,}5$, c. à d. $\beta' = 0{,}04$, ce qui est une valeur fort plausible.

Lorsque la valeur de Δb s'abaisse, la valeur du rapport $T_0 : T_c$ devient aussi un peu plus petite, mais elle reste néanmoins voisine de 0,5. Mais nous allons voir immédiatement que pour $\Delta b = 0{,}4$ la ligne de coexistence est déjà toute entière au-dessous de $p = 0$ et n'est donc plus réalisable, du moins avec les valeurs de b_1 etc. que nous avons admises.

27. Dans le cas où (fig. 24)

$$\underline{\Delta b = 0{,}4}\ (b_1 = 1,\ 2b_2 = 1{,}4),$$

nous calculerons les isothermes de 50°, 60° et 70°. La valeur de λ est maintenant $= 25{,}6$. Les données critiques sont $T_c = 143°$, $p_c = 51$ (voir § 25; car $2b_2 = 1{,}4$).

A $\underline{T = 50}$ on a $\theta = \frac{25}{8}$, et la formule (d) devient:

$$log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = 2{,}012 - 0{,}4343\,\Phi - log^{10}\Phi;$$

en même temps:

$$v = 1 + 0{,}4\left(\beta + \frac{1+\beta}{\Phi}\right),\quad p = 250\,\Phi - \frac{2700}{v^2}.$$

Nous trouvons donc:

$T = 50$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
7	—1.873	0.115	1.110	2193	—443
6	—1.372	0.202	1.161	2004	—504(E)
5	—0.859	0.348	1.247	1735	—485
4	—0.327	0.566	1.383	1412	—412
3	+0.232	0.794	1.557	1114	—364(D)
2	0.842	0.935	1.761	871	—371(C)
1	1.578	0.987	2.190	563	—313

A $\underline{T = 60}$ on a $\theta = \frac{15}{4}$, et

$$log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta^2}=2,154-0,4343\,\Phi-log^{10}\Phi\ ,\ p=300\,\Phi-\frac{2700}{v^2},$$

d'où l'on déduit:

$T=60$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
7	—1.731	0.135	1.119	2156	— 56
6	—1.230	0.236	1.177	1951	—151
5	—0.717	0.401	1.273	1668	—168(E)
4	—0.185	0.628	1.414	1350	—150(D)
3	+0.374	0.838	1.580	1082	—181
2	0.984	0.952	1.771	861	—261
1	1.720	0.991	2.193	562	—262(C)
0.5	2.238	0.997	2.996	301	—151

La coïncidence de D et C se produit donc un peu avant 50°, et c'est entre 50° et 60° qu'apparaît la première coexistence. On trouve aisément par interpolation que le point P (fig. 28) correspond à $T=49$ ($p=-382$), et le point Q (voyez aussi fig. 29) à $T=54$ ($p=p_c=-327$).

Afin de pouvoir déterminer le point Cr, nous calculerons encore l'isotherme $T=70$. Comme $\theta=\frac{35}{8}$, nous avons:

$$log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta}=2,271-0,4343\,\Phi-log^{10}\Phi\ ,\ p=350\,\Phi-\frac{2700}{v^2},$$

ce qui fournit le tableau suivant.

$T=70$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
7	—1.614	0.154	1.128	2123	+327
6	—1.113	0.267	1.191	1903	+197
5	—0.600	0.448	1.295	1610	+140 }
4	—0.068	0.679	1.439	1303	+ 97 }
3	+0.491	0.869	1.597	1059	— 9
2	1.101	0.963	1.778	855	—155
1	1.837	0.993	2.194	561	—211(C)
0.5	2.355	0.998	2 998	300	—125

On voit (fig. 32) que la coïncidence E,D est déjà de beaucoup dépassée. Mais par interpolation entre 60° et 70° nous trouvons, pour $T=63$:

$a/v^2 =$	2146	1937	1651	1336	1074	859	562
$315\,\Phi =$	2205	1890	1575	1260	945	630	315
$p =$	59	—47	—76	—76	—129	—229	247
			E,D				C

de sorte que la coïncidence a lieu pour $T=63$ ($p_{E,D}=-76$).

Nous voyons donc que toute la ligne de coexistence solide-liquide est située dans la région des pressions négatives; elle s'étend de $T=54$, $p=-327$ à $T=63$, $p=-76$. La courbe de coexistence liquide-vapeur OK n'est donc *pas* coupée par la courbe solide-liquide, et il n'y a pas *d'état solide.*

Si pour $\Delta b=0{,}5$ la ligne QCr s'étendait de 62° à 80°, c. à d. sur un espace de 18°, pour $\Delta b=0{,}4$ elle est réduite à un espace de 9°, savoir de 54° à 63°.

28. Prenons maintenant (fig. 25)

$$\Delta b=0{,}3\ (b_1=1,\ 2b_2=1{,}3).$$

La courbe toute entière est comprise entre 40° et 50°; déterminons donc pour ces deux températures les valeurs de p. La valeur de λ est 19,2; puis $T_c=154$, $p_c=59$.

A $T=40$, $\theta={}^5/_2$ et l'on a

$$\left.\begin{aligned} &log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta^2}=1{,}706-0{,}4343\,\Phi-log^{10}\,\Phi \\ &r=1+0{,}3\left(\beta+\frac{1+\beta}{\Phi}\right);\quad p=266{,}7\,\Phi-\frac{2700}{v^2}\end{aligned}\right\}.$$

On en déduit:

$T=40$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
6	—1 678	0.143	1.100	2231	—631
5	—1.165	0.253	1.151	2038	—705 (E)
4	—0.663	0.435	1.238	1761	—694
3	—0.074	0.677	1.371	1436	—636
2	+0.536	0.880	1.546	1130	—597
1	1.272	0.974	1.884	761	—494

A $\underline{T=50}$, $\theta=\frac{25}{8}$, ce qui donne:

$$log^{10}\frac{\beta^2}{1-\beta^2}=1{,}887-0{,}4343\,\Phi-log^{10}\Phi\ ,\ p=333{,}3\,\Phi-\frac{2700}{v^2},$$

d'où résulte le tableau suivant.

$T=50$

Φ	log^{10}	β	v	a/v^2	p
6	—1.497	0.176	1.112	2183	—183
5	—0.984	0.306	1.170	1982	—305
4	—0.452	0.511	1.267	1683	—350 }
3	+0.107	0.749	1.400	1378	—378 }
2	0.717	0.916	1 562	1107	—440 (*C*)
1	1.453	0.983	1.890	756	—423

A 40° (fig. 27) on n'a pas encore atteint le point d'inflexion *D,C* (fig. 28); à 50° (fig. 32) on a déjà dépassé la coïncidence *E,D* (fig. 31).

Nous trouvons par interpolation:

$T=44$

$$p=293{,}3\,\Phi-\frac{2700}{v^2}$$

Φ	a/v^2	p
6	2212	—452
5	2012	—545
4	1730	—557 (*E*)
3	1413	—533 } *D,C*
2	1121	—534 } *D,C*
1	759	—466

$T=45$

$$p=300\,\Phi-\frac{2700}{v^2}$$

Φ	a/v^2	p
6	2207	—407
5	2005	—505
4	1722	—522 (*E*)
3	1407	—507 (*D*)
2	1119	—519 (*C*)
1	758	—459

$T = 46$

$$p = 306{,}7\,\Phi - \frac{2700}{v^2}$$

Φ	a/v^2	p
6	2202	—362
5	1998	—465
4	1714	—487 (E)
3	1401	—481 (D)
2	1116	—503 (C)
1	758	—451

$T = 47$

$$p = 313{,}3\,\Phi - \frac{2700}{v^2}$$

Φ	a/v^2	p
6	2197	—317
5	1992	—425
4	1706	—453 }
3	1395	—455 }
2	1114	—487 (C)
1	757	—444

Il résulte de ces tableaux, que la coïncidence D,C a lieu à $\underline{T = 44}$ ($p_{D,C} = -534$). La première coexistence liquide-solide (fig. 29) se présente à $\underline{T = 44{,}7}$ ($p = p_C = -524$); en effet, $p = 298\,\Phi - \frac{2700}{v^2}$ donne successivement pour $\Phi = 4$, 3 et 2:

$a/v^2 =$	1724,4	1408,8	1119,6
$p =$	—532,4	—514,8	—523,6
	E	D	C

de sorte que la pression de coexistence est environ 523,6 alors que p_C a la même valeur.

Enfin la coïncidence E,D s'opère à $\underline{T = 46{,}7}$ ($p_{E,D} = -463$). En effet, pour $\Phi = 4$ et 3 on a

$$a/v^2 = 1708{,}4 \text{ et } 1396{,}8 \quad , \quad p = 463{,}1 \text{ et } 462{,}8.$$

Toute la courbe de coexistence s'étend donc, dans le cas $\Delta b = 0{,}3$, sur un espace de 2° seulement, notamment entre 44°,7 et 46°,7; encore une fois, les pressions étant négatives, elle n'est pas réalisable.

29. Il est facile de voir que la courbe de coexistence disparaît pour

$$\underline{\Delta b = 0{,}276}\ (T_c = 157,\ p_c = 61).$$

Ses extrémités P et Cr se confondent à

$$\underline{T = 43, \quad p = -570},$$

et les points E, D et C se confondent à 43° en un point où le contact est d'ordre élevé.

En effet, pour $\Delta b = 0{,}4$ la différence de température entre les extrémités P et Cr est de 14°, alors que pour $\Delta b = 0{,}3$ elle n'est plus que de 2°,7. On en déduit par extrapolation que la différence s'annulle pour $\Delta b = 0{,}3 - 0{,}24\,(0{,}4 - 0{,}3) = 0{,}276$. Alors $T_{D,C} = T_{E,D,C} = 44 - 0{,}24 \times 5 = 42{,}8$, et $p_{D,C} = p_{E,D,C} = -534 - 0{,}24 \times 152 = -570$.

Récapitulons enfin en un seul tableau tout ce que nous avons trouvé dans le cas où Δb est positif; nous obtenons l'aperçu suivant.

$\Delta b = 0.5$	0.4	0.3	0.276
$T_P = 52.3$ ($p = -282$)	49 (—382)	44 (—534)	
$T_Q = 62$ ($p = -200$)	54 (—327)	44.7 (—524)	42.8 (—570)
$T_{Cr} = 80$ ($p = +259$)	63 (— 76)	46.7 (—463)	

Tout comme dans le cas où Δb était négatif, la courbe de coexistence solide-liquide n'est réalisable, c. à d. n'atteint des valeurs *positives* au-dessus d'un *triple point S*, que si Δb a une valeur *suffisamment grande* (ici 0,5). Pour Δb positif le triple-point correspond à une température qui est environ $^1/_2\, T^c$, conformément à ce que l'on a trouvé pour un grand nombre de corps.

Nous verrons dans la suite quelles sont les modifications que ces résultats doivent subir, dans le cas où ce ne sont pas *deux* molécules qui se s'associent pour former une molécule double, ainsi que nous l'avons supposé jusqu'ici, mais où plusieurs molécules se réunissent pour former une molécule complexe.

ASSOCIATION APPARENTE OU AGRÉGATION MOLÉCULAIRE

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

On sait depuis longtemps que les phénomènes, surtout présentés par l'état liquide, conduisent à cette conclusion, que l'équation d'état $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ n'est pas d'accord avec ce qu'apprend l'expérience, même si l'on admet la variabilité de b avec le volume; aux grandes densités, et à des températures inférieures à la température critique, on doit tenir compte d'une circonstance, qui aux faibles densités de la matière et aux températures élevées fait à peine sentir son influence, tandis que cette influence peut devenir tellement considérable aux fortes densités, qu'elle y régit complètement l'allure des phénomènes.

Dans sa forme primitive l'équation d'état a été déduite en tenant compte de la cohésion de la matière et de l'espace occupé par les molécules elles-mêmes, mais pour le reste elle suppose, que les molécules sont uniformément distribuées dans l'espace occupé par la matière. Or plus d'une fois l'idée a été exprimée, par Reinganum p. ex., qu'il y a lieu de supposer une distribution *hétérogène* des molécules dans l'espace, et qu'il se produirait des amas moléculaires, dont le nombre dépendrait de la température et de la densité. Si tel est réellement le cas, cette circonstance doit faire sentir son influence sur la valeur de p qui correspond à un T et à un v donnés, c. à d. qu'on doit ajouter quelque chose à l'équation d'état.

Bien que depuis quelques années déjà je me représente parfaitement de quelle façon la distribution hétérogène des molécules dans l'espace qui leur est offert doit exercer son influence sur l'équation d'état, je n'avais pas encore tous mes apaisements sur certains détails et j'ai laissé reposer la question pendant quelque temps. Une des raisons pour lesquelles j'ai repris maintenant ces recherches et que j'en publie les

résultats, c'est que l'étude que l'on a faite dans ces derniers temps du mouvement brownien et des phénomènes connexes ont prouvé en toute évidence ce que j'avais admis a priori, à savoir qu'au point de vue cinétique de grands amas moléculaires se comportent comme une molécule unique. Cette constatation m'a permis d'admettre, sans trop craindre de me tromper, que les molécules peuvent se grouper en des amas considérables.

1. *L'équation* $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ *ne suffit pas pour représenter l'état liquide, si l'on se contente d'admettre que a et b sont indépendants de T et que b est uniquement fonction du volume.*

Il résulte de la relation thermodynamique $T\left(\frac{dp}{dT}\right) - p = \left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T$ que dans la coexistence des phases liquide et vapeur:

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}}{v_2 - v_1}$$

ou

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1\right) p\, v_1\, v_2 = a$$

et que pour l'état critique

$$\left\{\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c - 1\right\} p_c\, v_c^2 = a.$$

Si l'on divise ces deux équations l'une par l'autre et que représentant $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$ par f on pose approximativement, aux basses températures, $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{f}{m}$, où $m = \frac{T}{T_c}$, on trouve:

$$\frac{\left(\frac{f}{m} - 1\right) p\, v_1\, v_2}{(f-1)\, p_c\, v_c^2} = 1.$$

Posant d'ailleurs $\frac{p}{p_c} = \pi$, $\frac{v_1}{v_c} = \nu_1$ et $\frac{v_2}{v_c} = \nu_2$, cette équation devient:

$$\frac{\left(\frac{f}{m}-1\right)}{(f-1)}\pi\nu_1\nu_2=1.$$

Soumettant cette équation au contrôle de l'expérience, en faisant usage des observations bien connues de SYDNEY YOUNG [1]), on trouve que le second membre n'est pas égal à 1; ainsi p. ex. pour l'éther on trouve:

m	*second membre*
1	1
0,9920	1,101
0,9825	1,156
0,89	1,342
0,81	1,414
0,68	1,425

Il est vrai qu'on peut emprunter les valeurs de $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ directement aux observations et éviter ainsi ce qu'il y a d'approximatif dans l'expression $\frac{f}{m}$. On trouve alors qu'il faudrait prendre pour f une valeur, qui augmente un peu à mesure que la température s'abaisse.

Dans le voisinage de $T=T_c$ l'excès du 2d membre ci-dessus sur l'unité semble pouvoir être représenté assez bien par $\sqrt{1-m}$ et aux températures plus basses mieux encore peut être par $\sqrt{1-m}-\frac{1-m}{2}$ Il est d'ailleurs regrettable que l'observation ne puisse pas s'étendre à des températures bien plus basses encore par suite de l'apparition de l'état solide; car il semble, d'après le tableau ci-dessus, que l'excès du second membre sur 1 tend vers une limite. Je représenterai cette limite par Φ_l.

II. *Suffit-il, pour expliquer cet écart, d'admettre que a et b sont fonctions de la température?*

L'existence de cet excès, croissant à mesure que la température s'abaisse, pourrait faire croire qu'il suffirait, pour expliquer cet excès, d'admettre que a et b sont fonctions de la température. Mais on aurait alors [2]):

---

[1]) *Proc. Phys. Society of London*, 1892; *Phil. Trans.*, 178; etc.

[2]) J. D. VAN DER WAALS, Lehrbuch der Thermodynamik, p. 76.

$$\frac{\left(\frac{f}{m}-1+\frac{T}{b_g}\frac{db_g}{dT}\right)\pi\,\nu_1\,\nu_2}{f-1+\left(\frac{T}{b_g}\frac{db_g}{dT}\right)_c}=\frac{1+\frac{T}{b_g}\frac{db_g}{dT}-\frac{T}{a}\frac{da}{dT}}{1+\left(\frac{T}{b_g}\frac{db_g}{dT}\right)_c-\left(\frac{T}{a}\frac{da}{dT}\right)_c}\frac{a}{a_c},$$

où b_g représente la valeur limite de b pour $v=\infty$.

Il ne suffit pas du tout de remplacer avec Clausius a par $a_T = a\frac{T_c}{T}$.

On peut s'en convaincre immédiatement. En effet, si $\frac{T}{b_g}\frac{db_g}{dT}=0$, cette expression de a_T donne pour $\frac{T}{a_T}\frac{da_T}{dT}$ la valeur -1 et

$$\frac{\left(\frac{f}{m}-1\right)\pi\,\nu_1\,\nu_2}{f-1}=\frac{2}{2}\frac{1}{m}=\frac{1}{m}.$$

L'excès est ici égal à $1-m$ dans le voisinage de T_c et non à $\sqrt{1-m}$, donc trop faible; et aux basses températures il est bien trop grand; il tendrait même vers ∞. D'ailleurs, il est inutile d'examiner d'autres fonctions de a, variant continûment avec la température; car

$$\frac{a_m - m\frac{da_m}{dm}}{\left(a_c-\frac{da_c}{dm}\right)}=1+\sqrt{1(-m)}$$

donne par différentiation par rapport à m:

$$\frac{-m\frac{d^2a_m}{dm^2}}{\left(a_c-\frac{da_c}{dm}\right)}=-\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{(1-m)}},$$

une expression qui, pour $m=1$, devient égale à ∞, et prouve que seule une valeur de a dépendante de la température, présentant un saut brusque à la température T_c, pourrait rendre compte de la variation de cet excès. Admettre une pareille possibilité serait rejeter tous les principes qui ont servi de base à l'établissement de l'équation d'état. Car alors la température critique ne serait plus celle à laquelle $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T$ et

$\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_T$ s'annulent en même temps, mais qui en dehors de cela n'a rien de particulier; car l'anhydride carbonique p. ex. pourrait alors présenter à l'état gazeux, à 30° et à 31°, un changement brusque de propriétés.

Un examen analogue apprend, qu'on n'explique pas davantage cet excès du second membre sur l'unité en supposant que b est une fonction de la température; à moins d'admettre qu'à la température T_c cette fonction présente une discontinuité; d'ailleurs, toute autre hypothèse au sujet de la valeur de la pression moléculaire est également impuissante à expliquer cet excès, car elle exigerait toujours un changement brusque à la température T_c.

III. *Deux formules empiriques déterminant les densités des phases coexistantes liquide et vapeur.*

Avant de passer à l'explication de ce qui, à mon sens, est la cause de cet excès, je désire parler d'une des significations du résultat obtenu.

Suivant la règle empirique connue sous le nom de loi du diamètre rectiligne de Mathias, on a, en appelant ρ_1 la densité du liquide et ρ_2 la densité de la vapeur:

$$\frac{\rho_1 + \rho_2}{2\rho_c} = 1 + \gamma(1 - m).$$

Le coefficient γ varie un peu d'une substance à une autre, mais dans les discussions suivantes nous supposerons $\gamma = 0{,}8$. D'après la formule précédente:

$$\frac{\frac{f}{m} - 1}{f - 1} \frac{p}{p_c} \frac{v_1 v_2}{v_c^2} = 1 + \Phi = 1 + \sqrt{1 - m} - \frac{1 - m}{2}$$

ou

$$\frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_c^2} = \frac{\left(\frac{f}{m} - 1\right)\pi}{(f - 1)(1 + \Phi)}.$$

On peut considérer ceci comme une seconde formule empirique, donnant le produit des densités réduites. Connaissant donc à la fois la somme et le produit des densités réduites, on peut déduire ces densités de l'équation du 2d degré:

$$\left(\frac{\rho}{\rho_c}\right)^2 - 2[1+\gamma(1-m)]\left(\frac{\rho}{\rho_c}\right) + \frac{\left(\frac{f}{m}-1\right)\pi}{(f-1)(1+\Phi)} = 0.$$

A T_c le coefficient de $\frac{\rho}{\rho_c}$ est égal à 2 et le terme connu $= 1$; nous trouvons donc $\frac{\rho_1}{\rho_c} = 1$ et $\frac{\rho_2}{\rho_c} = 1$. Mais à température plus basse le coefficient de $\frac{\rho}{\rho_c}$ devient plus grand, tandis que le terme connu devient beaucoup plus petit, surtout à cause de la grandeur π, qui peut être représentée approximativement par $e^{-f\frac{1-m}{m}}$.

La relation, qui a servi à former le terme connu, savoir

$$\frac{\left(\frac{Tdp}{pdT}-1\right)pv_1v_2}{(f-1)p_cv_c^2} = 1+\Phi,$$

donne lieu aux basses températures aux remarques suivantes. Lorsque m est descendu jusqu'au voisinage de $1/2$, en quel cas la phase vapeur suit presque exactement les lois de Boyle et Gay-Lussac, on a $pv_2 = RT = mRT_c$. Substituant cette valeur de pv_2 dans la relation précédente, nous trouvons :

$$\frac{\left(\frac{Tdp}{pdT}-1\right)mRT_cv_1}{(f-1)p_cv_c^2} = 1+\Phi,$$

Sydney Young et d'autres ont déterminé le rapport $\frac{RT_c}{p_cv_c}$ pour un grand nombre de substances. Nous le représenterons par s. Par l'introduction de cette grandeur la relation donnée devient :

$$\frac{\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right)}{f-1}sm\frac{v_1}{v_c} = 1+\Phi.$$

Si l'on néglige la densité de la vapeur vis à vis de celle du liquide, la loi du diamètre rectiligne donne, à un haut degré d'approximation, $\frac{v_1}{v_c} = \frac{1}{2[1+\gamma(1-m)]}$; remplaçant d'ailleurs $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right)m$ par $f'-m$,

où le signe f' sert à indiquer qu'aux basses températures la valeur de f s'est élevée un peu au-dessus de celle, que cette grandeur a à T_c, nous obtenons:

$$\frac{f'-m}{f-1}\,\frac{s}{2[1+\gamma(1-m)]}=1+\Phi.$$

Voilà donc une relation qui, en vertu du diamètre rectiligne, doit exister aux basses températures entre les 4 grandeurs f', s, γ et Φ. Si nous appliquons cette relation avec une valeur de f' un peu supérieure à f ($f=7$), $s=3{,}7$ et $\gamma=0{,}8$, nous trouvons à $m=\frac{1}{2}$ pour $1+\Phi_{\frac{1}{2}}$ la valeur $\frac{13}{12}\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{7}{8}=1{,}43$. Calculant Φ d'après $\Phi=\sqrt{1-m}-\frac{1-m}{2}$ on trouve $1+\Phi_{\frac{1}{2}}=1{,}447$. Mais cette équation ne peut pas servir à trouver avec certitude l'allure de Φ à des températures plus basses encore. Il faudrait pour cela connaître e. a. f'. Si à $m=0$ la valeur de Φ répond encore à l'équation donnée et est égale à $\frac{1}{2}$, f' devrait s'élever jusqu'à près de 9 à $m=0$.

Je ferai remarquer en passant l'égalité exacte ou approchée de s et $2(1+\gamma)$. Nous avons donc exactement, ou avec une grande approximation, cette règle, que le rapport de la densité limite de la matière à la densité critique est le même que celui de la densité critique réelle à la valeur qui résulterait des lois des gaz parfaits.

La relation

$$\frac{\frac{f}{m}-1}{f-1}\,\pi\nu_1\,\nu_2=1+\Phi$$

ne nous montre pas seulement quelques propriétes des phases coexistantes d'une substance, que sans elle nous aurions remarqué à peine, mais elle nous permet encore de calculer d'avance la température à laquelle ces propriétés se présentent.

Je donnerai comme exemple la propriété suivante. A T_c on a évidemment $\pi\nu_1\,\nu_2=1$. Si nous nous demandons quelle est la grandeur de ce produit à d'autres températures, nous trouvons que, si la température s'abaisse, ce produit commence par s'élever, atteint un maximum

une certaine température T_1, revient à 1 à une autre température T_2 et s'abaisse ensuite au-dessous de 1.

Calculons d'abord T_2. Pour déterminer la valeur de m qui correspond à cette température nous avons:

$$\frac{f}{m} - 1 = (f-1)(1+\Phi) = (f-1) + \Phi(f-1)$$

ou

$$f\frac{1-m}{m} = (f-1)\left\{\sqrt{1-m} - \frac{1-m}{2}\right\}$$

ou

$$\frac{f}{f-1}\frac{\sqrt{(1-m)}}{m} + \frac{\sqrt{(1-m)}}{2} = 1$$

ou encore

$$\left(\frac{f}{f-1} + \frac{m}{2}\right)\frac{\sqrt{(1-m)}}{m} = 1.$$

Pour $m = 0{,}75$ le premier membre est $(1{,}541)\,\frac{1}{1{,}5}$ et un peu plus grand donc que le second, tandis que pour $m = 0{,}7975$, ou $1 - m = 0{,}2025$ et $\sqrt{1-m} = 0{,}45$, le premier membre est notablement plus petit. On aura donc $\pi\nu_1\,\nu_2 = 1$ à une valeur de m un peu plus grande que 0,75.

Or, l'éther donne, pour $m = 0{,}7371$, $\pi = 0{,}088465$, $\nu_1 = 0{,}4033$ et $\nu_2 = 28{,}3$ et pour $m = 0{,}7798$ on trouve $\pi = 0{,}14744$, $\nu_1 = 0{,}4209$ et $\nu_2 = 17{,}1$.

Avec ces données la valeur de $\pi\nu_1\,\nu_2$ est égale à 1,02 pour $m = 0{,}7371$ et à 1,06 pour $m = 0{,}7798$. D'après les observations, la température où $\pi\nu_1\,\nu_2 = 1$ serait donc un peu plus basse que 0,7371. Mais les observations apprennent qu' à $m = 0{,}6866$ le produit $\pi\nu_1\,\nu_2$ s'est déjà notablement abaissé au-dessous de 1, notamment jusqu' à 0,93.

Quant à la temperature T_1, où le produit $\pi\nu_1\,\nu_2$ atteint son maximum, elle est voisine de $m = 0{,}9$. Les observations sur l'éther ont fourni comme valeur de ce produit:

m	0,9728	0,9573	0,9277	0,8923	0,8472
$\pi\nu_1\,\nu_2$	1,14	1,16	1,165	1,173	1,13

On reconnaît aisément que cette température s'obtient avec une

approximation suffisante, en cherchant la valeur de m pour laquelle le produit $m\ (1 + \Phi)$ est maximum. D'ailleurs il est certain a priori qu'il doit exister un maximum de $m\,(1 + \Phi)$. Lorsque m descend au-dessous de 1, $1 + \Phi$ augmente assez fort, de sorte que le produit augmente, bien que m diminue. Plus tard $1 + \Phi$ reste à peu près stationnaire, et comme m continue à diminuer, le produit diminue aussi. Calculant $m\ (1 + \Phi)$ on trouve

$1-m$	0,01	0,04	0,09	0,16
$m(1 + \Phi)$	1,08	1,13	1,14	1,09

donc un accord satisfaisant.

Si partant de l'équation du second degré, qui sert à déterminer $\frac{\rho}{\rho_c}$, on en forme une autre dont les racines sont les inverses de celles de la première, la nouvelle équation détermine ν_1 et ν_2. On trouve alors p. ex.

$$\pi \frac{\nu_1 + \nu_2}{2} = [1 + \gamma\,(-m)] \frac{f-1}{f-m}\, m(1 + \Phi).$$

Dans le diagramme $\pi\nu$ on a que $\frac{\nu_1 + \nu_2}{2}$ est l'abscisse du point milieu de la droite de vaporisation et π est l'ordonnée de ce point. Au point critique les deux membres de cette équation sont égaux à 1; mais il y a une autre valeur de m pour laquelle le second membre est egal à 1, et le point correspondant est donc situé sur l'hyperbole passant par le point critique. Pour $m = 0{,}64$ le second membre est égal à 1,09 et pour $m = 0{,}51$ il est égal à $\frac{1}{1{,}08}$. Entre $m = 1$ et la valeur de m pour laquelle $\pi \frac{\nu_1 + \nu_2}{2}$ est redevenu égal à 1, le point milieu de la droite de vaporisation est à l'intérieur de l'hyperbole, tandis qu' aux températures plus basses il est à l'extérieur. On pourrait remarquer bien d'autres particularités du même genre, mais celles-ci suffiront pour faire voir quelle est l'importance de l'équation dont il s'agit.

Connaissant $\frac{\rho_1 + \rho_2}{2\rho_c}$ et $\frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_c^2}$, on connaît évidemment aussi $\frac{\rho_1 - \rho_2}{2\rho_c}$, une grandeur dont il importe souvent de savoir de quelle façon elle dépend de m. On trouve notamment:

$$\left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{2\rho_c}\right)^2 = [1 + \gamma(1 - m)]^2 - \frac{(f - m)}{(f - 1)} \frac{\pi}{m(1 + \Phi)}.$$

Avec $\gamma = 0{,}8$ et $f = 7$ j'ai calculé les valeurs de $\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c}$ pour quelques valeurs de m, afin de les comparer avec les résultats de l'observation.

C'est ainsi que pour $1 - m = 0{,}09$ la formule donne pour $\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c}$ la valeur 1,73, alors que les observations donnent, pour $m = 0{,}89$, donc à une température un peu plus basse, $\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c} = 1{,}83$.

A $1 - m = 0{,}16$ le calcul donne 2,1, alors qu'à $m = 0{,}8472$ l'observation donne un peu plus de 2,0. A des températures très basses il n'y a évidemment pas grande différence entre $\frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho_c}$ et $\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c}$ et, négligeant $\frac{\rho_2}{\rho_c}$ pour $m = {}^1/_2$, on trouverait la valeur 2,8.

Lorsque m est très voisin de 1 on peut prendre la formule approchée:

$$\left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{2\rho_c}\right)^2 = \sqrt{1 - m} + f(1 - m),$$

qui pour $1 - m = 0{,}01$ donne

$$\frac{\rho_1 - \rho_2}{2\rho_c} = \sqrt{0{,}17}$$

ou

$$\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c} = 0{,}82,$$

tandis que pour $m = 0{,}9915$, c. à d. à une température un peu plus élevée, les observations fournissent 0,775. A $1 - m = 0{,}04$ la formule approchée donne $\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c} = 1{,}384$ et les observations donnent à $m = 0{,}9573$ la valeur 1,345, Il y a donc une concordance suffisante.

Dans ma théorie thermodynamique de la capillarité, je suis arrivé à ce résultat, que dans le voisinage de la température critique la constante capillaire est proportionnelle à $\left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c}\right)^3$; comme à cette époque je ne

connaissais pas encore la grandeur Φ, j'attribuai à $\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c}$ la forme $\sqrt{1-m}$. Nous avons trouvé maintenant pour $\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c}$ une forme plus compliquée, qui se réduit toutefois à $\sqrt{1-m}$ lorsque $\Phi = 0$. Lorsque $1-m$ est très petit, on trouve que $\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c}$ est proportionnel à $(1-m)^{3/4}$, mais alors la constante capillaire est trop petite pour pouvoir être mesurée avec précision. A des valeurs de $1-m$ un peu plus grandes, le terme $f(1-m)$ de l'expression

$$\frac{\rho_1 - \rho_2}{2\rho_c} = [\sqrt{1-m} + f(1-m)]^{1/2}$$

commence à faire sentir son influence, et alors la constante capillaire n'est proportionnelle ni à $(\sqrt{1-m})^{3/4}$, ni à $(1-m)^{3/2}$, comme ce serait le cas pour $\Phi = 0$.

On a trouvé sur une grande étendue une proportionnalité avec

$$(1-m)^{1,23},$$

c. à d. avec une puissance de $1-m$ plus grande que $^3/_4$ et plus petite que $^3/_2$. Le caractère inexplicable de l'exposant 1,23 se trouve par là éclairci en grande partie. A vrai dire tout ce calcul devrait être revu, mais je dois remettre cette révision à une autre occasion.

IV. *Les grandeurs critiques.*

Si dans l'équation d'état on considère a et b comme une constante, et que l'on n'admette pas d'autre influence sur la façon de se comporter de la substance, on trouve:

$$v_c = 3b, RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b}, p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}, \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}, \frac{RT_c}{p_c} = 8b, \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{RT}\right)_c = 4,$$

$$\frac{a}{v_c RT_c} = \frac{9}{8}, \frac{v_c}{v_c - b} = \frac{3}{2}.$$

Tout cela change, lorsqu'on admet que b varie avec le volume. Il est alors question d'un b_g, d'une valeur de b correspondant à un volume

infiniment grand. La valeur de $\frac{b}{b_g}$ peut être déduite de considérations théoriques; on trouve qu'elle est de la forme:

$$\frac{b}{b_g} = F\left(\frac{b_g}{v}\right),$$

mais elle n'est pas entièrement connue. Si l'on développe $F\left(\frac{b_g}{v}\right)$ en série suivant les puissances croissantes de $\frac{b_g}{v}$, on connaît tout au plus deux des coefficients des termes successifs. Cela suffit cependant pour faire voir, que le facteur r dans $v_c = rb_g$ n'est pas 3, mais est beaucoup plus rapproché de 2 que de 3. Il s'ensuit que tous les autres coefficients, qui figurent dans les valeurs des grandeurs critiques, doivent être modifiés. C'est ainsi que $\left(\frac{dp}{dT}\right)_c$ fait connaître $\frac{R}{(v-b)_c}$; dans cette expression v est beaucoup plus petit que 3 et b n'est pas beaucoup plus petit que b_g; et si l'on substitue dans l'équation d'état la valeur de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{v_c}$, que l'on peut remplacer par le coefficient de pression $\frac{dp}{dT}$ de la vapeur saturée au point critique, on trouve $p_c = \frac{a}{b_g{}^2}\frac{1}{r^2(f-1)}$, f représentant la valeur de $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$. Nous avons déjà remarqué que f est beaucoup plus grand que 4; mais il est bien remarquable qu'on retrouve pour $r^2(f-1)$ presque exactement la valeur 27. Comme f est connu par les observations et peut être posé égal à 7, on trouve $r = \sqrt{4,5}$, donc un peu plus fort que 2,124; cela n'est pas notablement modifié si l'on abaisse f jusqu'à 6,17; on trouve alors $r = 2,17$. On pouvait d'ailleurs s'attendre a priori à ce que les coefficients figurant dans les deux grandeurs, ordinairement employées pour le calcul de a et b_g, savoir p_c et RT_c, fussent de même grandeur, ou presque, comme je l'ai indiqué tout d'abord. Les valeurs de a et b_g ainsi calculées satisfaisaient bien. A l'aide des coefficients r et f et du coefficient s déjà nommé on peut écrire:

$$\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad v_c = rb_g$$

$$\beta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{1}{s}$$

$$\gamma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \frac{RT_c}{p_c} = rs\, b_g$$

$$\delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right) = f$$

$$\alpha' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad p_c = \frac{a}{b_g{}^2}\frac{1}{r^2(f-1)}$$

$$\beta' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad RT_c = \frac{a}{b_g}\frac{s}{r(f-1)}$$

$$\gamma' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \frac{a}{v_c RT_c} = \frac{f-1}{s}$$

$$\delta' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \left(\frac{v}{v-b}\right)_c = \frac{f}{s}.$$

La même remarque, que je viens de faire pour p_c, savoir que $\frac{1}{27}$ reste encore valable, peut se faire pour RT_c. Maintenant encore on a $RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b_g}$. Pour le prouver nous n'avons qu'à calculer $\frac{s}{r(f-1)} = \frac{sr}{r^2(f-1)} = \frac{sr}{27}$. Nous devons donc trouver $sr = 8$. Prenons de nouveau $r = 2{,}124$; nous trouvons alors $s = 3{,}77$, lequel nombre appartient à la série des valeurs peu différentes, que Sydney Young a trouvées pour s dans le cas des substances normales. Je ne prétends pas qu'on doive toujours trouver exactement pour les coefficients les valeurs $\frac{1}{27}$ et $\frac{8}{27}$; cela exigerait un examen plus approfondi, tant expérimental que théorique. Néanmoins, les remarques précédentes me semblaient indiquer que, si je voulais expliquer complètement la manière de se comporter des liquides par l'hypothèse des amas moléculaires, il me fallait songer à examiner si le nombre des molécules qui se combinent en un amas ne pourrait pas être tel que, bien qu'il y eût association apparente dans l'état critique, l'influence de cette association apparente sur les grandeurs critiques fût nulle. Remarquez, en effet, que le tableau précédent a été dressé en supposant que l'équation d'état fût applicable sans addition à l'état critique.

D'après ce qui précède la cause des écarts des constantes critiques

doit être uniquement cherchée dans une variabilité de b avec le volume. Il se peut que la loi de cette variabilité diffère suivant la forme des molécules, et on expliquerait ainsi les écarts à la loi des états correspondants. Si r diminuait par une modification de la loi de variabilité, f et s devraient s'accroître. Nous avons conclu plus haut à la constance de $r^2(f-1)$ et rs, sans que cependant je considère déjà cette constance comme complètement démontrée. Si tel était le cas on pourrait ajouter $\frac{s^2}{f-1} = \frac{64}{27}$, ce qui fournirait évidemment de nouveau $f = 7$ et $s = 3{,}77$.

V. *Association apparente.*

J'ai tâché de rendre compte de l'existence de la grandeur Φ, en admettant qu'il peut se former dans la substance des complexes moléculaires, qui à un point de vue cinétique se comportent comme une molécule unique, sans que pourtant elles puissent être considérées comme telles à un point de vue chimique. La perte d'énergie dans l'agglomération doit alors être mise entièrement sur le compte de l'attraction moléculaire ordinaire, et est égale à la valeur limite de la chaleur latente interne. Elle est donc bien plus petite, que s'il y avait réellement combinaison chimique à l'état de molécules doubles ou multiples. Pour distinguer je parle d'association *apparente*, bien qu'à un point de vue physique la distinction soit assez peu justifiée.

Posons la quantité de substance $= 1$, et supposons qu'une fraction $1 - x$ existe à l'état de molécules simples et une fraction x à l'état de molécules complexes, formées par la réunion de n molécules simples en une molécule composée; à un point de vue cinétique le nombre des molécules s'est alors abaissé de 1 à $1 - \frac{n-1}{n}x$. On doit donc introduire dans l'équation d'état un premier changement, qui consiste à multiplier RT par $1 - \frac{n-1}{n}x$. Puis, si n est grand, on devrait apporter une modification à la grandeur a. Il est vrai que dans ma Théorie Moléculaire, où j'ai traité une pareille question au sujet de l'association réelle en molécules doubles (Cont. II, § 14, p. 29), j'ai gardé la grandeur a sans modification.

Je suis parti alors de cette idée, que si dans une partie de l'espace occupé par la substance la quantité d'énergie perdue $= -\frac{a}{v}$, cette

quantité doit être considérée comme une moyenne. La substance contenue dans cet espace est en mouvement. Un point déterminé de l'espace est vide à tel moment et rempli à tel autre. Si toutes les molécules devenaient subitement des molécules doubles, le temps pendant lequel un point de l'espace peut être considéré comme rempli serait deux fois plus petit, mais ce point contiendrait deux fois plus de substance. Les forces, qui sont entrées en jeu dans la formation des molécules doubles, sont des forces nouvelles; elles ne sont pas empruntées à une partie des forces moléculaires.

Mais ces considérations ne s'appliquent plus au cas dont il est question maintenant, où n devra être considéré comme grand, et où les forces constitutives du groupement moléculaire sont les forces attractives moléculaires elles-mêmes. J'arriverai à cette conclusion, que n se rapproche assez bien du nombre, pour lequel une molécule est environnée d'autres dans tous les sens, c. à d. du mombre de sphères qui peuvent toucher à la fois une sphère donnée. Une partie des forces moléculaires exercées par les molécules de la couche de recouvrement est alors dirigée vers l'intérieur, et sert à conserver le complexe, tandis que les forces extérieures de la couche externe ne servent plus qu'à faire office de pression interne, qui, ajoutée à la pression extérieure p, empêche la substance mobile de se répandre dans l'espace. Je multiplierai donc a par le facteur $\{1-(1-k)x\}^2$, et plus tard je ferai voir la probabilité de $1-k=\frac{1}{2}$.

Voici comment on arrive à la forme $a[1-(1-k)x]^2$. La part fournie à la constante de cohésion par $1-x$ molécules simples est $a(1-x)^2$. L'action des molécules complexes sur la substance à l'état de molécules simples est égale à $akx(1-x)$, où k est plus petit que 1. L'attraction inverse est d'ailleurs de même grandeur, tandis que les molécules complexes s'attirent avec une force exprimée par ak^2x^2. Ces quatre termes donnent ensemble la valeur admise [1]).

Doit-on aussi modifier b? Rien que cette considération, que les molécules complexes peuvent être regardées comme la même substance dans un état plus condensé, et que dans un état plus condensé b est plus

---

[1]) Puisqu'il s'agit ici toujours de la même substance, et que par conséquent il n'y a pas à tenir compte d'une action spécifique, on peut admettre $a_1 a_2 = a_{12}^2$.

petit, suffit pour faire comprendre, qu'il doit être question d'un $\left(\frac{db}{dx}\right)_v$, et que cette grandeur sera négative. Mais la difficulté de trouver l'expression exacte de b, dans le cas où les molécules complexes n'existeraient pas, difficulté qui sera encore considérablement accrue par l'existence de groupements moléculaires, m'ont décidé à négliger provisoirement $\left(\frac{db}{dx}\right)_v$. C'est là une des raisons pour lesquelles le présent examen ne peut pas être considéré comme définitif; mais je pense que cette hypothèse simplicatrice n'aura d'influence que sur quelques détails.

L'équation d'état présente donc la forme:

$$p = \frac{RT\left(1 - \frac{n-1}{n}x\right)}{v-b} - \frac{a\{1-(1-k)x\}^2}{v^2},$$

où b est une fonction inconnue de v et x. Mais dans les applications nous ferons abstraction de la variabilité avec x.

VI. *Détermination de la valeur de x relative à des valeurs données de v et T.* [1])

Si pour un x quelconque, mais constant, on cherche la valeur de ψ (Théorie Moléculaire, § 14; Cont. II, pp. 28 etc.), on trouve la valeur de x qui correspond à l'état d'équilibre, déterminé par v et T, en posant $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{vT} = 0$.

On trouve alors successivement:

$$\psi = -RT\left[1 - \left(\frac{n-1}{n}\right)x\right]\int\frac{dv}{v-b} - \frac{a[1-(1-k)x]^2}{v} +$$

$$+RT\left\{(1-x)\log(1-x) + \frac{x}{n}\log x\right\} + E_1(1-x) + E_2 x - T[H_1(1-x) + H_2]$$

et

$$0 = RT\frac{n-1}{n}\int\frac{dv}{v-b} + 2(1-k)a\frac{1-(1-k)x}{v} +$$

$$+ RT\left\{\frac{\log x}{n} - \log(1-x) - \frac{n-1}{n}\right\} + E_2 - E_1 - T(H_2 - H_1).$$

---

[1]) Depuis la publication de ce travail j'ai reconnu que le chapitre VI devait être examiné à nouveau; j'y reviendrai à une prochaine occasion.

La grandeur $E_1 - E_2$ est égale à la valeur limite de la chaleur latente interne, mais nous la représenterons par $-E$. La grandeur $H_2 - H_1$ doit être considérée comme inconnue. Si nous la connaissions, $\left(\frac{d\mathfrak{L}}{dx}\right)_{vT} = 0$ pourrait servir à déterminer la valeur de x correspondant à chaque système de valeurs de v et T. On trouverait ainsi x_c en posant $T = T_c$ et $v = v_c$. Inversement, cette constante peut être déduite de la connaissance de x relative à un volume quelconque et à une température donnée.

Déterminons d'autre part la valeur de $T\frac{dp}{dT} - p$ pour les phases coexistantes. Cette valeur étant égale à $\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{v_2 - v_1}$, nous devons pouvoir exprimer l'énergie ε au moyen des grandeurs qui déterminent ces phases. S'il n'y avait pas d'association apparente, l'énergie serait égale à $-\frac{a}{v}$; on devrait encore y ajouter une fonction de T, qui disparaîtrait il est vrai dans la différence $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Mais maintenant, qu'il y a une association apparente, on doit employer la valeur de a pour cette phase, savoir $a[1-(1-k)x]^2$, et on doit y ajouter encore $-Ex$.

On obtient ainsi

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{E(x_1 - x_2) + \frac{a[1-(1-k)x_1]^2}{v_1} - \frac{a[1-(1-k)x_2]^2}{v_2}}{v_2 - v_1}$$

ou

$$\left(\frac{Tdp}{pdT} - 1\right)\frac{p v_1 v_2}{a} = \frac{\frac{E}{a}(x_1 - x_2)v_1 v_2}{v_2 - v_1} + \\ + \frac{v_2[1-(1-k)x_1]^2 - v_1[1-(1-k)x_2]^2}{v_2 - v_1}$$

ou

$$\left(\frac{Tdp}{pdT} - 1\right)\frac{pv_1v_2}{a} = \frac{Ev_c}{a}\frac{x_1 - x_2}{\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c}} + \frac{\rho_1 + \rho_2}{2(\rho_1 - \rho_2)}\{[1-(1-k)x_1]^2 - \\ -[1-(1-k)x_2\}^2 + \frac{1}{2}\{[1-(1-k)x_1]^2 + [1-(1-k)x_2]^2\}$$

ou encore

$$\left(\frac{Tdp}{pdT}-1\right)\frac{pv_1v_2}{a}=\frac{x_1-x_2}{\rho_1-\rho_2}\rho_c\left\{\frac{Ev_c}{a}-(1-k)\frac{\rho_1+\rho_2}{\rho_c}\left[1-\frac{1-k}{2}(x_1+x_2)\right]\right\}+$$
$$+1-(1-k)(x_1+x_2)+\frac{(1-k)^2}{2}(x_1{}^2+x_2{}^2).$$

Lorsqu'il n'y a pas d'association, le 2d membre devient 1, et la grandeur Φ disparaît.

Prenons le cas extrême. A T_c on a $x_1=x_2=x_c$ et $v_1=v_2=v_c$ ou $\rho_1=\rho_2=\rho_c$. Pour $\frac{x_1-x_2}{\rho_1-\rho_2}$ nous devons prendre alors $\left(\frac{dx}{d\rho}\right)_c$.

Nous obtenons ainsi:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right)_c\frac{p_cv_c{}^2}{a}=\left(\frac{dx}{d\rho}\right)_c\rho_c\left\{\frac{Ev_c}{a}-2(1-k)[1-(1-k)x_c]\right\}+$$
$$+1-2(1-k)x_c+(1-k)^2x_c{}^2.$$

Ici encore le second membre devient égal à 1, s'il n'y a pas d'association.

Tel serait le cas, si dans l'état critique x_c et $\left(\frac{dx}{d\rho}\right)_c$ étaient nuls. Mais bien qu'il soit probable que x_c est petit, la circonstance que $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{vT}=0$ nous empêche d'admettre $x_c=0$. Dans ce cas $log\ x=-\infty$ et il est impossible de satisfaire à l'équation. Je me suis donc demandé s'il serait possible, que tous les termes, sauf 1, figurant dans le second membre, fassent ensemble 0. Dans ce cas $\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T$ au point critique serait égal à $\frac{a}{v_c{}^2}$, qu'il y ait association ou non, et de même $T\frac{dp}{dT}-p$ serait égal à $\frac{a}{v_c{}^2}$ ou $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1=\frac{a}{pv_c{}^2}$, donc $f-1=\frac{a}{p_cr^2b_g{}^2}$ ou $p=\frac{a}{b_g{}^2}\frac{1}{(f-1)r^2}$. Même si les grandeurs r, s et f sont un peu modifiées par l'existence d'une association, les relations que nous avons établies entre ces grandeurs et leurs relations avec les grandeurs critiques se conservent. Ce n'est que dans la grandeur $\left(\frac{v}{v-b}\right)_c$, encore peu connue, que l'association apporte un changement, dont je parlerai plus loin, lorsque j'aurai

montré ce que l'hypothèse que nous venons de faire apprend au sujet de la valeur de n.

VII. *Valeur possible de n.*

Examinons de plus près la formule trouvée pour $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_c = 0$. On peut la mettre sous la forme:

$$\frac{-\int\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} dv}{RT} + \left\{\frac{\log x}{n} - \log(1-x)\right\} - \frac{E}{RT} = \text{Cte},$$

qui conduit à l'équation différentielle

$$\frac{-\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}}{RT} dv + dx\left\{\frac{1}{nx} + \frac{1}{1-x} - \frac{\int\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_{vT} dv}{RT}\right\} + \frac{dT}{T}\left\{\frac{E + \frac{1}{v}\frac{da_x}{dx}}{RT}\right\} = 0$$

ou

$$\frac{dv}{v}\left\{\frac{n-1}{n}\frac{v}{v-b} - \frac{2a(1-k)[1-(1-k)x]}{vRT}\right\} + dx\left\{\frac{1}{nx} + \frac{1}{1-x} - \frac{2a(1-k)^2}{vRT}\right\} +$$
$$+ \frac{dT}{T}\frac{E - \frac{2a(1-k)[1-(1-k)x]}{v}}{RT} = 0.$$

Pour trouver $\left(\frac{dx}{d\rho}\rho\right)_c$ ou $-\left(\frac{dx}{dv}v\right)_c$, nous devons poser dans cette équation $dT = 0$ et substituer pour les autres grandeurs leurs valeurs critiques.

On trouve alors l'équation compliquée suivante:

$$\frac{\left\{\frac{Ev_c}{a} - 2(1-k)[1-(1-k)x]\right\}\left\{\frac{n-1}{n}\frac{1+(f-1)[1-(1-k)x]^2}{1-\frac{n-1}{n}x} - 2(1-k)n(f-1)[1-(1-k)x]\right\}}{s} =$$
$$1 + \frac{nx}{1-x} - nx\,2(1-k)^2\frac{f-1}{s}$$
$$= 2(1-k) + x(1-k)^2.$$

Si l'on veut malgré tout se servir de cette équation pour se faire une idée de la valeur de n, on peut poser $x = 0$ à l'état critique, parce que cette grandeur est certainement petite. Au dénominateur se trouve nx, de sorte que posant $x = 0$ il peut sembler que l'on néglige nx. Mais $\frac{nx}{1-x} - nx.2(1-x)^2\frac{f-1}{s}$ pourra bien être négligé, même si nx n'était pas très petit. L'équation devient ainsi

$$\left\{\frac{Ev_c}{a} - 2(1-k)\right\}\left\{(n-1)f - 2(1-k)n(f-1)\right\} = 2(1-k)s$$

ou

$$n\{f - 2(1-k)(f-1)\} = s\frac{2(1-k)}{\frac{Ev_c}{a} - 2(1-k)} + f.$$

Comme on peut s'attendre à ce que E soit égal à la valeur limite de la chaleur latente interne, donc $\frac{a}{v_{min}}$, et que la plus petite valeur de v est contenue $2(1+\gamma)$ fois dans v_c, d'après la règle du diamètre rectiligne, on a $\frac{Ev_c}{a} = 2(1+\gamma).\frac{Ev_c}{a}$ est donc toujours plus grand que $2(1-k)$. Dans cette dernière équation toutes les grandeurs sont connues sauf n et $1-k$. Mais dans tous les cas nous avons donc trouvé entre ces deux grandeurs une relation, qui sera approximativement satisfaite. La valeur de $2(1-k)$ ne peut pas être plus grande que $\frac{f}{f-1}$, car autrement n serait négatif; à $2(1-k) = \frac{f}{f-1}$ correspondrait $n = \infty$. Pour $2(1-k) = 1$ on trouve $n = f + \frac{s}{\frac{Ev_c}{a} - 1}$ ou $n = 7 + \frac{3,77}{2,6}$. Pour une pareille valeur de n nous avions conclu à $1-k = \frac{1}{2}$, et c'est pour cela que cette valeur de n me paraissait probable. Dans tous les cas je concluais à $n > f$. Cette conclusion devient presque une certitude lorsqu'on examine la valeur de $\frac{T}{x}\frac{dx}{dT}$, que l'on déduit de la même équation différentielle pour la phase vapeur aux basses températures. Lorsque v est très grand l'équation se simplifie:

$$\frac{T}{v}\frac{dv}{dT}\frac{n-1}{n}+\frac{T}{x}\frac{dx}{dT}\left\{\frac{1}{n}+\frac{x}{1-x}\right\}+\frac{E}{RT}=0.$$

Le troisième terme peut s'ecrire $\frac{E}{mRT_c}=\frac{\frac{Ev_c}{a}a}{mRT_cv_c}=\frac{f-1}{s}\frac{Ev_c}{a}\frac{T_c}{T}$.

Comme nous examinons la façon dont se comportent les substances normales, de sorte que nous posons pour la phase vapeur $pv = RT$ ou $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}+\frac{T}{v}\frac{dv}{dT}=1$, si nous supposons que x est très petit, nous obtenons pour la formule précédente:

$$\frac{n-1}{n}\left\{1-\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right\}+\frac{T}{x}\frac{dx}{dT}\frac{1}{n}+\frac{f-1}{s}\frac{Ev_c}{a}\frac{T_c}{T}=0$$

ou

$$\frac{T}{x}\frac{dx}{dT}=(n-1)f\frac{T_c}{T}-n(f-1)\frac{\frac{Ev_c}{a}}{s}\frac{T_c}{T}-(n-1).$$

J'ai déjà fait remarquer plus haut l'égalité presque parfaite de $2(1+\gamma)$ et s, qui donne $\frac{\frac{Ev_c}{a}}{s}=1$. Il en résulte:

$$\frac{T}{x}\frac{dx}{dT}=[(n-1)f-n(f-1)]\frac{T_c}{T}-(n-1).$$

Et comme nous devons conclure à une variation de x avec T, telle que je l'ai représentée dans la fig. 58 de mon „Lehrbuch der Thermodynamik", $\frac{T}{x}\frac{dx}{dT}$ sera dans tous les cas positif aux basses températures, d'où $(n-1)f>n(f-1)$ ou $n>f$.

La formule montre la possibilité d'un changement de signe aux hautes températures, donc une allure dans laquelle le x des phases gazeuses coexistantes passe par un maximum et un minimum, car pour atteindre T_c il faudra dans tous les cas que $\frac{dx}{dT}$ soit redevenu positif. Si l'on veut donc faire des déterminations précises du poids moléculaire en partant de la densité de la phase vapeur à des températures inférieures à T_c, on

doit non seulement apporter une correction pour l'existence de a et b, mais encore examiner si x a une valeur notable, — ce qui pourra se faire en chauffant à volume constant, car alors a et b ne changent pas, tandis que la valeur de x diminue rapidement à mesure que la température s'élève. J'ai déjà fait remarquer que ce n'est que de cette façon, que l'on pourra expliquer la trop grande densité de la vapeur d'eau saturante à 100° C.

Il résulte avec certitude de ce qui précède, que si l'on veut attribuer l'existence de la grandeur Φ à des amas de molécules, qui à un point de vue cinétique se comportent comme des molécules simples, on devra admettre un degré d'agrégation n plus grand que f, en même temps que l'on devra faire décroître a de telle façon, que $1-k$ ne s'écarte pas beaucoup de $\frac{1}{2}$; on ne saurait évidemment décider pour le moment, si l'existence de Φ pourrait s'expliquer par une autre espèce d'agglomération moléculaire, dans laquelle le nombre des molécules, présentes à un point de vue cinétique, devrait être considéré comme invariable, ou variable d'une autre façon. Mais la difficulté de trouver alors une forme exacte pour l'équation d'état m'a fait renoncer à un pareil examen. S'il s'était uniquement agi de donner des valeurs pour $\frac{Ev_c}{a}$ et x_1 et x_2, pouvant satisfaire à l'équation:

$$\left(\frac{Tdp}{pdT}-1\right)p\,\frac{v_1 v_2}{a}=1+\Phi=\frac{\frac{Ev_c}{a}(x_1-x_2)}{(\rho_1-\rho_2)}\rho_c+\frac{v_2 f(x_1)-v_2 f(x_2)}{v_2-v_1},$$

on aurait pu choisir p. ex. $f(x_1)=f(x_2)=1$, donc supposer a invariable et poser

$$\Phi=\frac{Ev_c}{a}\,\frac{x_1-x_2}{\rho_1-\rho_2}\,\rho_c;$$

si l'on avait alors, jusqu'à $m=0$, $\Phi=\sqrt{(1-m)}-\frac{1-m}{2}$, il viendrait

$$\tfrac{1}{2}=\frac{\frac{Ev_c}{a}}{2(1+\gamma)}$$

ou

$$\frac{Ev_c}{a}=(1+\gamma)$$

et à l'aide de cette valeur de $\frac{Ev_c}{a}$ et connaissant $\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_c}$ on pourrait calculer $x_1 - x_2$ à toute température. Il vient ainsi, pour $T = T_c$, $\frac{dx}{d\rho} = 0$, une valeur qui est fort peu probable. Mais il doit pourtant exister une certaine loi, exprimant de quelle façon x dépend de v et T. Et il faut que cette loi soit satisfaite, si nous voulons que notre façon de ramener l'explication de la valeur de Φ à l'existence d'une grandeur x ait quelque signification. C'est ce que j'ai voulu essayer de faire, mais il reste encore bien des questions à trancher. J'en donnerai un seul exemple. Il résulte de nos hypothèses concernant l'existence de la grandeur Φ, v_2 étant infini,

$$1 + (\Phi)_{m=0} = \frac{\frac{Ev_c}{a}}{2(1+\gamma)} + \{1 - (1-k)\}^2$$

$$1 + (\Phi)_{m=0} = 1 + k^2$$

ou

$$(\Phi)_{m=0} = k^2.$$

Comme nous avons admis $\Phi = \sqrt{1-m} - \frac{1-m}{2}$, de sorte que $\Phi_{m=0} = \frac{1}{2}$ et $k^2 = \frac{1}{4}$, il y a ici une contradiction.

Il ne me semble pas pourtant que cette contradiction soit d'un poids suffisant pour nous faire rejeter notre explication. L'allure de la grandeur Φ ne nous est connue qu'entre $m = 1$ et $m = 0{,}6$ environ. Nous savons avec quasi-certitude, que pour de très petites valeurs de $1 - m$ la valeur de Φ est fournie essentiellement par le terme $\sqrt{1-m}$. Mais la valeur théorique, réelle, aura certainement une toute autre forme, et on ne saurait contester à coup sûr que pour $m = 0$ elle soit revenue à $\frac{1}{4}$. D'ailleurs la valeur de $1 - m$ ne peut pas s'élever notablement au-dessus de $\frac{1}{2}$ pour les liquides, car dans ce voisinage se produit la solidification.

Contre la déduction de $n > f$ du signe de $\frac{T}{x}\frac{dx}{dT}$ dans la phase gazeuse on pourrait objecter, que dans la preuve de ce fait on pose

$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{f}{m}$ et non $= \frac{f'}{m}$, comme nous l'avons déjà fait avant. J'ai conservé cependant cette preuve, parce qu'elle me paraît suggestive à plusieurs égards; mais pour écarter tout doute concernant la grandeur de la valeur de n j'indiquerai un mode de démonstration tout à fait rigoureux.

D'après la définition de Φ on aura, à des températures où la phase vapeur suit sensiblement la loi $pv_2 = RT$, la relation déjà donnée:

$$\frac{f'-m}{f-1}\,\frac{s}{2[1+\gamma(1-m)]} = 1 + \Phi_m.$$

La condition, exprimant que $\frac{Tdx}{xdT}$ est positif, peut s'écrire:

$$\frac{n-1}{n}\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1\right) > \frac{f-1}{s}\,E\frac{v_c}{a}\frac{1}{m}$$

ou

$$\frac{n-1}{n}(f'-m) > \frac{f-1}{s}\,E\frac{v_c}{a}.$$

Donc

$$\frac{n-1}{n}(1+\Phi_m) > \frac{E\frac{v_c}{a}}{2[1+\gamma(1-m)]}.$$

Comme pour $m = 0$ la valeur de $\frac{T}{x}\frac{dx}{dT}$ est certainement positive, il faut donc:

$$\frac{n-1}{n}(1+\Phi_0) > \frac{E\frac{v_c}{a}}{2(1+\gamma)}.$$

Or, nous avons trouvé ci-dessus comme valeur du second membre:

$$\frac{E\frac{v_c}{a}}{2(1+\gamma)} = 1 + \Phi_0 - k^2.$$

On aura donc

$$\frac{n-1}{n}(1+\Phi_0) > 1 + \Phi_0 - k^2$$

ou

$$\frac{n-1}{n} > 1 - \frac{k^2}{1+\Phi_0}$$

ou

$$\frac{k^2}{1+\Phi_0} > \frac{1}{n}$$

ou encore

$$n > \frac{1+\Phi_0}{k^2}.$$

Avec $\Phi_0 = \frac{1}{2}$ et $k^2 = \frac{1}{4}$ cette relation devient:

$$n > 6.$$

Le fait, que nous avons négligé $\left(\frac{db}{dx}\right)_{vT}$, est sans influence sur la déduction de la grandeur de n, à l'aide des propriétés de la phase gazeuse. Par contre, la question de l'existence d'un $\left(\frac{db}{dx}\right)_{vT}$ n'est pas sans influence sur la déduction de la valeur de n de la phase critique. Car une valeur négative de cette dérivée fait diminuer la valeur de n. Or, comme les deux résultats sont si voisins, on peut supposer que cette dérivée, si elle n'est pas nulle, a du moins une petite valeur.

Je ferai encore une remarque au sujet de la valeur de la grandeur $\frac{Ev_c}{a}$. J'ai nommé E la valeur limite de la chaleur latente interne, et jusqu' ici j'ai déduit de là que $\frac{Ev_c}{a}$ est égal à $2(1+\gamma)$. De l'équation

$$1 + \Phi_{m=0} = \frac{\frac{Ev_c}{a}}{2(1+\gamma)} + k^2$$

il résulte que, si nous continuons à admettre $\Phi = \sqrt{1-m} - \frac{1-m}{2}$,

$$\frac{\frac{Ev_c}{a}}{2(1+\gamma)} = \frac{5}{4}.$$

J'ai pour un moment eu l'air d'admettre qu'il y ait là une contradiction. Mais si l'on considère que la chaleur latente interne est plus

grande pour une masse limitée par une surface sphérique, que pour une masse limitée par une surface plane, et que cette différence peut et doit devenir sensible lorsque la sphère a un tout petit rayon, comme cela doit être le cas pour nos agrégats moléculaires, on reconnaît que l'on aurait pu a priori s'attendre à ce que $\frac{Ev_c}{a} > 2(1+\gamma)$. En évaluant les dimensions moléculaires (Cont., chap. X), je suis arrivé à cette conclusion, que le rapport $\frac{H}{K}$ est du même ordre que le diamètre d'une molécule. D'après la formule ordinaire de la pression moléculaire, $K + \frac{H}{R} = K\left\{1+\frac{\frac{H}{K}}{R}\right\}$, supposant que nous la conservions sans modification dans le cas où R est descendu à une aussi petite valeur; mais les molécules complexes étant entourées de matière de densité ordinaire, nous ne devons pas nous étonner de ce que $1+\frac{\frac{H}{K}}{R}$ soit monté jusqu'à $^5/_4$.

VIII. *Formules exprimant la relation entre x_1 et x_2 à une température donnée.*

Lorsqu'il n'y a pas d'association apparente, il n'y a, à température donnée, que deux grandeurs inconnues, savoir v_1 et v_2, et pour déterminer ces deux inconnues nous avons deux équations :

$$p = p'$$

et

$$\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = p(v_2 - v_1).$$

La dernière relation peut encore s'écrire :

$$\mu = \mu'.$$

Lorsqu'il y a association apparente il y a 4 grandeurs inconnues, savoir v_1, v_2, x_1 et x_2. S'il était possible de tirer la valeur de x de $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_T = 0$, et de l'exprimer au moyen de v et T, cette valeur pourrait

être substituée dans p et puis p pourrait être intégré par rapport à v; il ne resterait plus alors que deux inconnues et deux équations pour les déterminer. Mais cette élimination de x n'étant pas possible, nous devons conserver les 4 inconnues et il nous faut donc aussi 4 équations pour les déterminer. Or, nous pouvons considérer le potentiel thermodynamique des molécules simples et celui des molécules complexes. Représentons par μ_1 le premier potentiel pour le liquide et par $(\mu_1)'$ pour la vapeur; de même le second par μ_2 et $(\mu_2)'$. Nous avons pour déterminer les 4 inconnues:

$$p = p'$$
$$\mu_1 = (\mu_1)'$$
$$\mu_2 = (\mu_2)'$$

et comme 4e équation $\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = 0$ ou $\mu_1 = \mu_2$ ou encore $(\mu_1)' = (\mu_2)'$.

Il reste évidemment un obstacle à la détermination exacte, sous forme de la constante inconnue, qui figure dans $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{vT}$; mais cet obstacle aurait également existé, s'il avait été possible de tirer x de $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{vT} = 0$. Mais pour nous le problème se simplifie en ce sens, que nous pouvons dire que nous connaissons les deux grandeurs v_1 et v_2 par les deux formules empiriques données, de sorte qu'il ne reste plus qu'à déterminer x_1 et x_2.

Les fonctions, qui peuvent servir à déterminer x_1 et x_2, sont:

1°. $\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = 0$ ou $\mu_2 - \mu_1 = 0$. En posant

$$(\mu_2 - \mu_1) = (\mu_2 - \mu_1)'$$

la constante inconnue disparaît et nous obtenons:

$$RT\left(\frac{n-1}{n}\right)\int^{v_1}\frac{dv}{v-b} - \left(\frac{da}{dx}\frac{1}{v}\right)_1 + RT\left\{\frac{\log x}{n} - \log(1-x)\right\}_1 =$$
$$= RT\frac{n-1}{n}\int^{v_2}\frac{dv}{v-b} - \left(\frac{da}{dx}\frac{1}{v}\right)_2 + RT\left\{\frac{\log x}{n} - \log(1-x)\right\}_2$$

2°. $$\mu_1 = (\mu_1)'$$

Comme $\mu_1 = \psi - x\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{vT} + pv$, on a]

$$\mu_1 = pv - RT\int\frac{dv}{v-b} - \frac{a_x - x\dfrac{da_x}{dx}}{v} + RT\,log\,(1-x) + xRT\frac{n-1}{n}$$

3°. $$\mu_2 = (\mu_2)'$$

Comme $\mu_2 = \psi + (1-x)\left(\dfrac{d\psi}{dx}\right)_{vT} + pv$, on a

$$\mu_2 = pv - \frac{RT}{n}\int\frac{dv}{v-b} - \frac{a_x - x\dfrac{da_x}{dx} + \dfrac{da_x}{dx}}{v} + RT\frac{log\,x}{n} - (1-x)RT\frac{n-1}{n}$$

4°. $$n\mu_2 = (n\mu_2)'$$

La grandeur $\int\dfrac{dv}{v-b}$ figure aussi bien dans μ_1 que dans $n\mu_2$; cette grandeur ne peut pas être remplacée par $log\,(v-b)$ et empêche donc un calcul précis; mais en calculant $n\mu_2 - \mu_1$ nous pouvons faire disparaître cette grandeur et employer:

5°. $$(n\mu_2 - \mu_1) = (n\mu_2 - \mu_1)'.$$

Pour la valeur de $n\mu_2 - \mu_2$ ou $(n-1)\mu_1$ nous trouvons:

$$(n-1)pv - (n-1)\frac{a_x - x\dfrac{da_x}{dx}}{v} - n\frac{\dfrac{da_x}{dx}}{v} + RT\,log\frac{x}{1-x} - RT(n-1)\left[1 - \frac{n-1}{x}x\right].$$

Chacune de ces formules peut évidemment servir au calcul de $\left(\dfrac{dx}{dp}\right)_c$, la dernière p. ex. en différentiant par rapport à x et v et maintenant T et p constants. On retrouve alors évidemment la valeur obtenue plus haut.

Les relations données peuvent surtout rendre service lorsqu'il s'agit de calculer le rapport entre les valeurs de x_1 et x_2, relatives aux phases coexistantes. Nous ferons usage de la dernière équation

$$(n\mu_2 - \mu_1) = (n\mu_2 - \mu_1)'$$

pour montrer qu'aux températures, où la phase vapeur peut être considérée comme un gaz dilué, la valeur de x_2 s'est abaissée à un tout petit nombre. On peut alors poser pour la phase gazeuse $pv = RT$ et l'on trouve:

$$(n-1)+\log\frac{x_2}{1-x_2}+\frac{(n-1)^2}{n}x_2=\log\frac{x_1}{1-n_1}+\frac{(n-1)^2}{n}x_1-\frac{(n-1)\left(a_x-x\frac{da_x}{dx}\right)+x\frac{da_x}{dx}}{vRT}.$$

On trouve ainsi :

$$(n-1)\left(a_x-x\frac{da_x}{dx}\right)+n\frac{da_x}{dx}=a[1-(1-k)x][n-1-2n(1-k)+(n-1)(1-k)x]$$

ce qui, puisque $1-k=\frac{1}{2}$, peut encore s'écrire $a\left[1-\frac{x}{2}\right]\left[-1+\frac{n-1}{2}x\right]$.

La relation entre x_1 et x_2 devient donc

$$\log\frac{x_1}{1-x_1}\frac{1-x_2}{x_2}+\frac{(n-1)^2}{n}(n_1-x_2)=n-1+$$
$$\frac{(f-1)2[1+\gamma(1-m)]}{sm}\left(1-\frac{x_1}{2}\right)\left(-1+\frac{n-1}{2}x_1\right).$$

Une première conclusion, que nous pouvons tirer de cette équation, c'est qu'à de pareilles valeurs de m $\left(\text{p. ex. } m=\frac{1}{2}\right)$ la grandeur $-1+$ $+\frac{n-1}{2}x_1$ doit être positive, ou $x_1>\frac{2}{n-1}$ Nous y reviendrons plus tard; pour le moment nous dirons simplement que pour $m=\frac{1}{2}$ et plus bas $x_1>\frac{1}{2}$.

Avec $x_1=0{,}6$, $m=\frac{1}{2}$ nous trouvons pour x_2 une valeur de l'ordre de 10^{-7}. Si la vapeur d'eau présente donc un écart beaucoup plus considérable dans la densité, cela doit être attribué à d'autres causes. D'ailleurs, tout ce que nous remarquons ici ne s'applique qu'à ce qu'on appelle des substances normales.

IX. *Relations approchées entre x_1 et x_2 à des températures données.*

Si l'on intègre l'équation différentielle

$$-\frac{d\rho}{\rho}\left\{\frac{n-1}{n}\frac{v}{v-b}-\frac{2x(1-k)[1-(1-k)x]}{vRT}\right\}+$$
$$+\frac{dx}{nx}\left\{1+\frac{nx}{1-x}-nx\frac{2a(1-k)^2}{vRT}\right\}+$$
$$+\frac{dT}{T}\left\{\frac{E-\dfrac{2a(1-k)[1-(1-k)x]}{v}}{RT}\right\}=0$$

qui dans le voisinage du point critique prend la forme plus simple:

$$-\frac{d\rho}{\rho_c}\left\{\frac{n-f}{s}\right\}+\frac{dx}{x_c}+\frac{dT}{T}n\left\{\frac{Ev_c}{a}-1\right\}\frac{f-1}{s}=0$$

on obtient les équations approchées

$$\frac{x_1-x_c}{x_c}=\frac{n-f}{s}\frac{\rho_1-\rho_c}{\rho_c}+(1-m)n\left(\frac{Ev_c}{a}-1\right)\frac{f-1}{s}$$

et

$$\frac{x_2-x_c}{x_c}=\frac{n-f}{s}\frac{\rho_2-\rho_c}{\rho_c}+(1-m)n\left(\frac{Ev_c}{a}-1\right)\frac{f-1}{s}.$$

Par addition on trouve:

$$\frac{x_1+x_2-2x_c}{2x_c}=\frac{n-f}{s}\frac{\rho_1-\rho_2-2\rho_c}{2\rho_c}+(1-m)n\left(\frac{Ev_c}{a}-1\right)\frac{f-1}{s}$$

ou

$$\frac{x_1+x_2-2x_c}{2x_c}=(1-m)\left\{\gamma\frac{n-f}{s}+n\frac{Ev_c}{a}-1\right\}\frac{f-1}{s}.$$

Si cette équation pouvait s'appliquer non seulement tout près du point critique, mais à toute température, il serait question d'un diamètre rectiligne pour la valeur de x et nous aurions une formule permettant de calculer x_c. Nous trouverions ainsi pour x_c la valeur approchée 0,01. L'équation pourrait alors s'écrire

$$x_1+x_2-2x_c=(1-2x_c)(1-m)$$

et aux basses valeurs de m, où x_2 pourrait être complètement négligé, la valeur de x_1 serait donnée par:

$$x_1 = 2x_c + (1 - 2x_c)(1 - m)$$

ou

$$x_1 = 1 - m + 2x_c m.$$

Je n'oserais prétendre que cette valeur de x_1 est absolument exacte, mais on peut montrer qu'elle l'est approximativement pour les températures $m < \frac{1}{2}$; il est vrai que par là son exactitude approchée pour toutes les températures n'est pas encore démontrée. Pour calculer x_1 aux basses températures, nous pouvons faire usage de l'équation, qui sert à définir la grandeur Φ, savoir:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1\right) p \frac{v_1 v_2}{a} = 1 + \Phi = \frac{\frac{Ev_c}{a}(x_1 - x_2)}{\rho_1 - \rho_2}\rho_c + \left(1 - \frac{1}{2}x_1\right)^3.$$

En prenant v_2 très grand et négligeant $\frac{v_1}{v_2}$, c'est là la formule qui s'applique aux basses températures. Si dans cette formule nous négligeons encore ρ_2 ou $\frac{1}{v_2}$ et x_2, nous obtenons:

$$\frac{Ev_c}{a}\frac{x_1}{\frac{\rho_1}{\rho_c}} - x_1 + \frac{x_1^2}{4} = \sqrt{1 - m} - \frac{1 - m}{2} = \Phi$$

ou

$$\frac{\frac{5}{4}2(1+\gamma)x_1}{2\{1 + \lambda(1 - m)\}} - x_1 + \frac{x_1^2}{4} = \sqrt{1 - m} - \frac{1 - m}{2} = \Phi.$$

Pour

$1 - m = 0{,}49$	$\Phi = 0{,}455$
$1 - m = 0{,}64$	$\Phi = 0{,}48$
$1 - m = 0{,}81$	$\Phi = 0{,}495$
$1 - m = 1$	$\Phi = 0{,}5$

On trouve alors pour x_1 successivement:

$x_1 = 0{,}6$ $\quad$ $x_1 = 0{,}71$ $\quad$ $x_1 = 0{,}85$ $\quad$ $x_1 = 1.$

Mais ces nombres indiquent une valeur de x_c plus grande que celle

que nous avons admise ci-dessus, donc une courbure du diamètre $\frac{x_1 + x_2}{2}$, de sorte que la valeur de x_c reste encore incertaine.

Si pour $\frac{x_1 + x_2 - 2x_c}{2x_c}$ on admet une expression de la forme suivante :

$$\frac{x_1 + x_2 - 2x_c}{2x_c} = A(1 - m) - B(1 - m)^2$$

on satisfait aux nombres trouvés au moyen de $A = \frac{1,4}{2x_c} - 3$ et $B = \frac{0,4}{2x_c} - 1$. Alors x_c serait égal à 0,015.

IX. *Une substance en association apparente considérée comme un système binaire.*

Lorsqu'une substance est à l'état d'association apparente, elle se compose de molécules à propriétés différentes, savoir des molécules simples et des molécules multiples. Nous avons simplifié la question en ce sens, que nous n'avons supposé que deux espèces de molécules, des simples et des n-uples, bien qu'il soit probable que n est variable, surtout si n est grand. Dans ce cas il faudra attribuer à n une valeur moyenne. Nous devrons supposer que le volume des molécules multiples est n fois plus grand que celui des molécules simples, et nous sommes arrivés à ce resultat, que l'attraction qui s'exerce entre les molécules a alors un double effet. En premier lieu elle a pour conséquence l'agglomération des molécules en groupes moléculaires, et pour une autre partie elle reste comme pression moléculaire, mais avec une moindre valeur : la pression moléculaire s'est notamment abaissée de a à $a\left(1 - \frac{x}{2}\right)^2$. On peut s'attendre à une pareille agglomération lorsque l'attraction moléculaire décroît très rapidement par augmentation de distance et ne se fait sentir qu'à des distances comparables à la moyenne distance des molécules ; c'est là un fait que fut déjà prévu par Boltzmann, ainsi que Debye [1]) l'a fait remarquer. Mais à mon avis on doit alors admettre aussi, que cette agglomération est accompagnée d'une diminution de la pression moléculaire.

Une pareille agglomération, que j'ai appelée association apparente,

---

[1]) *Ann. d. Physik*, 1910.

existe réellement, ainsi que j'ai pu le déduire ci-dessus des écarts qui se présentent entre l'expérience et toute équation d'état qui ne suppose pas une telle association. J'ai montré qu'on ne rend pas compte de l'allure de ces écarts en admettant que a est une fonction de la température. J'ai montré aussi qu'on n'explique pas les différences en supposant que b est une fonction de la température. J'ai dit encore que d'autres hypothèses relatives à la valeur de la pression moléculaire sont impuissantes à lever le désaccord, bien que j'en aie laissé la preuve de côté. Et afin d'augmenter la confiance dans l'existence de cette association apparente, je commencerai par fournir cette preuve. A une valeur $\frac{a}{v^\mu}$ de la pression moléculaire correspond pour l'énergie une valeur $-\frac{1}{\mu-1}\frac{a}{v^{\mu-1}}$ et

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right)p=\frac{1}{\mu-1}\frac{\frac{a}{v_1^{\mu-1}}-\frac{a}{v_2^{\mu-1}}}{v_2-v_1},$$

ou bien, en posant $\frac{1}{v}=\rho$,

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right)\frac{pv_1v_2}{a}=\frac{1}{\mu-1}\frac{\rho_1^{\mu-1}-\rho_2^{\mu-1}}{\rho_1-\rho_2},$$

de sorte que

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right)_c\frac{p_cv_c^2}{a}=\rho_c^{\mu-2}$$

En effectuant le quotient de ces deux équations membre à membre, on trouve

$$1+\Phi=1+\sqrt{(1-m)}-\frac{1-m}{2}=\frac{1}{\mu-1}\frac{\left(\frac{\rho_1}{\rho_c}\right)^{\mu-1}-\left(\frac{\rho_2}{\rho_c}\right)^{\mu-1}}{\left(\frac{\rho_1}{\rho_c}\right)-\left(\frac{\rho_2}{\rho_c}\right)}$$

Pour $\mu=2$ le dernier terme a la valeur 1, pour $\mu=3$ la valeur $\frac{1}{2}\left(\frac{\rho_1+\rho_2}{\rho_c}\right)$, ou bien, comme $\frac{\rho_1+\rho_2}{\rho_c}=2\{1+\gamma(1-m)\}$, la valeur $1+\gamma(1+m)$.

L'accroissement rapide de la grandeur Φ, qui d'après les observations a déjà la valeur 0,1 pour $1-m=0{,}01$, n'est donc pas encore expliquée par $\mu=3$, qui ne donnerait encore que 0,008 pour cette valeur de Φ. La valeur $\mu=\frac{7}{3}$, admise par KLEEMAN [1]), convient encore moins bien.

Pour une valeur de μ comprise entre 2 et 3 la valeur de Φ est comprise entre 0 et $\gamma\,(1-m)$. On peut notamment montrer que si $1-m$ reste constant Φ augmente avec μ. En effet, posant $\frac{\rho_1}{\rho_c}=1+\Delta_1$ et $\frac{\rho_2}{\rho_c}=1-\Delta_2$,

$$1+\Phi=\frac{1}{\mu-1}\,\frac{(1+\Delta_1)^{\mu-1}-(1-\Delta_2)^{\mu-1}}{\Delta_1+\Delta_2},$$

d'où résulte

$$\frac{d\Phi}{(1+\Phi)d\mu}=-\frac{1}{(\mu-1)^2}+\frac{(1+\Delta_1)^{\mu-1}\,log\,(1+\Delta_1)-(1-\Delta_2)^{\mu-1}\,log\,(1-\Delta_2)}{(1+\Delta_1)^{\mu-1}-(1-\Delta_2)^{\mu-1}}.$$

Si nous nous bornons aux petites valeurs de $1-m$, donc aussi aux petites valeurs de Δ_1 et Δ_2, nous trouvons:

$$\frac{d\Phi}{(1+\Phi)\,d\mu}=-\frac{1}{(\mu-1)^2}+\frac{1}{\mu-1}=\frac{\mu-2}{(\mu-1)^2}.$$

D'ailleurs, pour de petites valeurs de Δ_1 et Δ_2, la valeur de $1+\Phi$ est

$$\frac{(\mu-1)(\Delta_1+\Delta_2)+\frac{(\mu-1)(\mu-2)}{1.2}(\Delta_1{}^2-\Delta_2{}^2)}{(\mu-1)(\Delta_1+\Delta_2)}$$

ou

$$1+\Phi=1+\frac{\mu-2}{1\;2}(\Delta_1-\Delta_2)=1+(\mu-2)\,\gamma\,(1-m).$$

Pour $\mu=\frac{7}{3}$ on aurait $\Phi=\frac{1}{3}\gamma\,(1-m)$, ce qui est donc bien trop petit, du moins pour de petites valeurs de $1-m$.

Nous arrivons donc à cette conclusion, que les observations dans le voisinage du point critique, et a fortiori aux basses températures et aux

[1]) *Phil. Mag*, oct. 1910.

fortes densités, conduisent à admettre une association apparente, et, si nous admettons pour simplifier une valeur entière pour n, nous avons un système binaire.

Si, représentant par $1-x$ la fraction de molécules existant à l'état de molécules simples, nous cherchons la valeur de ψ pour toutes les valeurs de x et à une température donnée, une pareille valeur de ψ, considérée comme fonction de x et v, représente une surface. Il est vrai que, vu la possibilité du passage de la substance de l'état moléculaire simple dans l'état complexe, tous les points de cette surface ne représentent pas des états qui peuvent réellement exister. Pour déterminer les points de la surface ψ qui représentent des états réellement existants, il faut une seconde relation. Si la valeur de ψ est déterminée à poids constant, cette seconde relation est donnée par $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{vT}=0$. Si au contraire on a construit ψ pour $1-y$ mol. simples et y mol. multiples, la seconde relation s'obtient en posant que le potentiel thermodynamique moléculaire est n fois plus grand pour une molécule multiple que pour une molécule simple. Mais cette relation peut être ramenée à la forme précédente, ainsi qu'il résulte immédiatement d'une équation que j'ai donnée antérieurement [1]), en divisant dans le second cas la valeur de ψ par le poids de $1-y$ molécules simples et y molécules multiples, c. à d. en considérant l'expression $\frac{\psi}{1+(n-1)y}$.

Mais, quelle que soit la forme que l'on choisisse pour ψ, on trouve toujours une seconde relation, d'où il suit que sur la surface ψ il y a une courbe qui représente les états réellement existants. Cette courbe peut être considérée comme l'intersection de la surface ψ avec une seconde surface $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{vT}=0$; nous trouvons donc tous les points de cette courbe en cherchant dans chaque section $v=$ Cte de la surface ψ la plus petite valeur de ψ. Maintenant encore les états coexistants seront fournis par les points de la surface ψ pour lesquels les plans tangents coïncident. Si, dans le cas où il y a sur la surface ψ une ligne spinodale et une ligne binodale, on laisse rouler le plan bitangent, il n'y aura qu'une position de ce plan qui fera connaître des états réellement existants. Les points de contact sont alors les points où la courbe de tantôt coupe la

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 8, 104, 1903.

binodale, et l'intersection avec la spinodale fait connaître les points entre lesquels se trouvent les états instables.

Lorsque la température s'est élevée jusqu'au-dessus de la température critique de la substance, de sorte qu'il n'y a plus d'états coexistants, la courbe en question doit passer dans toute son étendue, donc de $v = \infty$ à $v = b$, par des points représentant des phases stables de la surface ψ, de sorte que ni la courbe spinodale, ni la courbe binodale ne peuvent occuper de façon continue toute la largeur de la surface ψ. A la température critique même les deux points d'intersection de la courbe avec la courbe binodale et aussi avec la spinodale coïncident, et le point critique est un point de plissement de la surface ψ.

Sur la surface ψ d'un système binaire les conditions de stabilité d'une phase sont

$$\left(\frac{d^2\psi}{dv^2}\right)_{xT} > 0$$

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} > 0$$

et

$$\left(\frac{d^2\psi}{dv^2}\right)_{xT}\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} > \left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2$$

ou bien

$$-\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} > 0$$

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} > 0$$

et

$$-\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} - \frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)^2_{vT}}{\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT}} > 0.$$

La dernière forme peut s'écrire:

$$-\left(\frac{dp}{dv}\right)_T > 0$$

et prend ainsi la forme simple que l'on trouve dans le cas d'une substance simple, associée ou non. En effet

$$\frac{dp}{dv}_T = \left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} + \left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} \frac{dx}{dv}.$$

De $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{vT} = 0$ on tire par différentiation:

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx dv}\right)_T dv + \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} dx + \left(\frac{d^2\psi}{dx dT}\right)_v dT = 0$$

ou

$$-\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} dv + \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} dx - \left(\frac{d\eta}{dx}\right)_{vT} dT = 0$$

ou

$$-\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} dv + \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} dx - \left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_{vT} \frac{dT}{T} = 0.$$

Pour T constant on a donc $\frac{dx}{dv} = \frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}}{\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{xT}}$; si nous introduisons cette valeur de $\frac{dx}{dv}$ dans l'expression de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T$, la troisième condition de stabilité devient

$$-\frac{dp}{dv} > -\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} - \frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)^2_{vT}}{\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT}},$$

ainsi que nous l'avions déduit de la théorie d'un système binaire.

Les limites qui comprennent les états instables sont donc plus larges qu'on le déduirait de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$. Elles sont déterminées par:

$$-\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = \frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)^2_{vT}}{\frac{d^2\psi}{dx^2}}.$$

Ce n'est que dans le cas où l'on a aussi $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ qu'elles se confondent avec celles de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$.

Le fait, que le point critique du mélange binaire à x constant est situé dans la région instable, est d'accord avec tout ceci. Pour un mélange à x constant on a au point critique $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$, de sorte que $\frac{dp}{dv}$ est positif. Le point critique de la substance associée est donc, comme nous l'avons vu plus haut, un point de plissement. On pourrait faire plusieurs remarques du même genre, toutes résultant de cette considération d'une substance associée comme un système binaire et conformes à cette manière de voir.

X. *Forme de la surface* ψ.

Pour la surface ψ à poids constant, $1-x$ représentant la fraction en poids de substance présente à l'état de molécules simples et x la fraction sous forme de molécules multiples, nous devons prendre pour p la forme:

$$p = \frac{RT\left(1-x+\frac{x}{n}\right)}{(v-b)_x} - \frac{a\left(1-\frac{x}{2}\right)^2}{v_x{}^2}.$$

Pour la surface ψ à masse moléculaire constante nous devons, si $1-y$ représente la fraction existant sous forme de molécules simples et y la fraction sous forme de molécules multiples, poser:

$$p = \frac{RT}{(v-b)_y} - \frac{a\left[1-y+\frac{n}{2}y\right]^2}{v_y{}^2}.$$

Entre les grandeurs x et y existe la relation:

$$\frac{ny}{1-y} = \frac{x}{1-x}.$$

En effet, les deux membres de cette équation représentent le rapport des masses des parties associées et non associées.

Nous trouvons ainsi:

$$x = \frac{ny}{1-y+ny}$$

$$1-x = \frac{1-y}{1-y+ny}$$

$$1-x+\frac{x}{n}=\frac{1}{1-y+ny}$$

$$1-\frac{x}{2}=\frac{1-y+\frac{n}{2}y}{1-y+ny}.$$

L'égalité des deux valeurs de p, exprimées au moyen de x ou de y, donne

$$\frac{1-x+\frac{x}{n}}{(v-b)_x}=\frac{1}{(v-b)_y} \text{ ou } (v-b)_y=(1-y+ny)(v-b)_x$$

et

$$\frac{\left(1-\frac{x}{2}\right)^2}{v_x{}^2}=\frac{\left(1-y+\frac{n}{2}\right)^2}{v_y{}^2} \text{ ou } v_y=(1-y+ny)v_x.$$

Nous trouvons donc, ce que l'on aurait pu d'ailleurs écrire immédiatement,

$$b_y=b(1-y+ny)$$

et par conséquent

$$p=\frac{RT}{v_y-b_x(1-y+ny)}-\frac{a\left(1-y+\frac{n}{2}\right)^2}{v_y{}^2}.$$

La grandeur b_x ne dépend pas de x et peut donc s'écrire sans indice. Dans la dernière forme nous pouvons appliquer avec le plus de certitude les caractères, que nous avons trouvés dans la théorie d'un système binaire, pour déterminer si nous avons affaire à un mélange à valeur décroissante ou croissante de T_c ou peut-être à minimum de T_c. C'est le dernier cas qui se présente. Le minimum de T_c exige que l'on puisse trouver pour y une valeur, comprise entre 0 et 1, satisfaisant à la relation:

$$\frac{1}{a_y}\frac{da_y}{dy}=\frac{1}{b_y}\frac{db_y}{dy}.$$

Avec $a_y=a\left(1-y+\frac{n}{2}y\right)^2$ et $b_y=b(1-y+ny)$ nous trouvons, pour déterminer y, l'équation:

$$\frac{n-2}{1-y+\frac{n}{2}y}=\frac{n-1}{1-y+ny}.$$

Pour $y=0$ le premier membre, c. à d. $n-2$, est plus petit que le second, qui devient alors $n-1$. Pour $y=1$ le premier membre est égal à $2\,\frac{n-2}{n}$ et le second est égal à $\frac{n-1}{n}$. Si $2n-4>n-1$ il y aura donc un minimum de T_c, c. à d. si $n>3$. Comme valeur de $\frac{y}{1-y}$ nous trouvons $\frac{2}{n(n-3)}$ et pour $\frac{x}{1-x}$ nous trouvons la valeur $\frac{2}{n-3}$.

En partant de l'expression de p comme fonction de x nous aurions pu arriver à la même conclusion, en examinant si la grandeur

$$\frac{\left(1-\frac{x}{2}\right)^2}{1-x+\frac{x}{n}}$$

peut passer par un minimum pour une valeur de x comprise entre 0 et 1. Nous aurions donc à déterminer x au moyen de

$$-\frac{1}{1-\frac{x}{2}}=-\frac{1-\frac{1}{n}}{1-x+\frac{x}{n}}$$

ou

$$\frac{1}{1-x+\frac{x}{2}}=\frac{n-1}{n(1-x)+x}$$

ou

$$(n-1)(1-x)+\frac{x(n-1)}{2}=n(1-x)+x$$

ou

$$\frac{x}{1-x}=\frac{2}{n-3}$$

ou

$$x=\frac{2}{n-1}.$$

A cette valeur correspond cette autre:

$$y = \frac{2}{(n-1)(n-2)}.$$

C'est surtout sur la surface ψ à masse moléculaire constante que le mélange à température critique minimum est très proche de la composante, qui a le plus petit volume moléculaire. Et on peut s'attendre à ce qu'un mélange pour lequel la ligne de plissement (projection p, T) touche la projection p, T des points critiques, n'existe plus. Un pareil point est notamment situé encore plus du côté de la composante ayant le plus petit volume moléculaire.

Pour déterminer la teneur d'un pareil mélange j'ai d'abord donné (Cont. II, p. 120) la formule

$$\frac{1}{a_y}\frac{da_y}{dy} = \frac{2}{3}\frac{1}{b_y}\frac{db_y}{dy}.$$

Plus tard (ces *Archives*, (2), 7, 370, 1902), j'ai cru pouvoir conclure que la forme

$$\frac{1}{a_y}\frac{da_y}{dy} = \frac{f-1}{f-2}\frac{db_y}{dy}$$

où $f = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c$ satisferait mieux.

Pour déterminer y nous avons alors l'équation:

$$\frac{n-2}{1-y+\frac{n}{2}y} = \frac{f-2}{f-1}\,\frac{n-1}{1-y+ny}.$$

La valeur de y, qui satisfait à cette équation, est

$$y = \frac{f-n}{f}\,\frac{2}{(n-1)(n-2)}.$$

Si $n > f$, ce que j'ai cru pouvoir admettre, y et négatif. En d'autres termes, le contact de la ligne de plissement et de la courbe des points critiques n'existe pas dans ces conditions. Mais alors tombe aussi la principale raison pour laquelle, dans le dessin des deux courbes p, T, savoir celles des points de plissement et des points critiques, pour des

mélanges à minimum de température critique, la distance des deux courbes est rendue aussi petite.

La projection p,T des points critiques commence à une température, donnée par $RT_{c_1} = \frac{s}{r(f-1)} \frac{a}{b_g}$ et finit à $RT_{c_2} = \frac{s}{r(f-1)} \frac{a}{b_g} \frac{n}{4}$; elle a un minimum de température donné par $RT_{cm} = \frac{s}{r(f-1)} \frac{a}{b_g} \frac{n(n-2)}{(n-1)^2}$. Ainsi donc, bien que la température finale soit au moins deux fois plus élevée que la température initiale, la température a commencé par s'abaisser et pour $x = \frac{2}{n-1}$ ou $y = \frac{2}{(n-1)(n-2)}$ elle est descendue à la fraction

$$\frac{n(n-2)}{(n-1)^2} = 1 - \frac{1}{(n-1)^2}$$

de la température initiale; elle n'est donc pas descendue beaucoup plus bas que cette dernière.

La valeur de p_c a constamment diminué. Au point de départ cette valeur est $\frac{a}{b_g^2} \frac{1}{r^2(f-1)}$; au minimum de température elle est la fraction $\left(\frac{n-2}{n-1}\right)^2$, $\frac{a}{b_g^2}\left(\frac{n-2}{n-1}\right)^2$, donc un peu plus que les $\frac{2}{3}$ de la valeur primitive. La température de la courbe des points de plissement est évidemment coïncidente pour T_{c_1} et pour T_{c_2}, mais pour toutes les valeurs intermédiaires de x ou y elle est plus élevée. Ce n'est que dans le cas où il y aurait un mélange, pour lequel les deux courbes se touchent, qu'elles coïncideraient de nouveau. Si ce point de contact existe, lequel est alors situé, en partant du point initial, avant celui où il y a minimum de température, il s'ensuit que la courbe de plissement aussi doit commencer par retourner vers des températures plus basses. Mais ici cette raison péremptoire pour le retour de la ligne de plissement fait défaut. Et l'on peut donc se demander si, dans le cas où il n'y a pas ce point de tangence, la ligne de plissement ne commencerait pas par se diriger vers des températures plus élevées. Pour la surface ψ particulière d'une substance associée la réponse à cette question ne présente pas grand intérêt. Mais pour la théorie des systèmes binaires en général son importance est assez grande. Si la question devait être résolue affirmativement, la projection T,x de la ligne de plissement ne devrait pas présenter de minimum

de $T_p{}^l$ et l'existence d'une double condensation rétrograde, dont j'ai parlé antérieurement [1]), ne serait pas nécessaire. Mais il se présente alors d'autres difficultés, dont je ne saurais parler ici.

Pour la surface ψ d'une substance associée la question serait résolue, si l'on pouvait montrer que la valeur de T_c, que présenterait la substance si elle n'était pas associée, est également élevée ou plus basse que la valeur de T_{pl} dans le cas où il y a association.

Si l'on cherche T_c dans le cas où

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

on trouve pour déterminer T_c:

$$\frac{RT_c}{(v-b)^2}\left(1-\frac{db}{dv}\right) = \frac{2a}{v^3}$$

et pour déterminer v:

$$\frac{2}{(v-b)}\left(1-\frac{db}{dv}\right) + \frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}} = \frac{3}{v}$$

ou

$$\frac{v}{v-b}\left(1-\frac{db}{dv}\right) + \frac{v}{2}\frac{\frac{d^2b}{dv^2}}{\left(1-\frac{db}{dv}\right)} = \frac{3}{2}.$$

Mais, même si l'on se borne à considérer la forme simplifiée

$$\frac{b}{b_g} = 1 - \alpha\frac{b_g}{v},$$

la détermination de v exige la connaissance de α, et la détermination de v devient incertaine, donc aussi celle de

$$RT_c = \frac{2a(v-b)^2}{v^3}\frac{1}{1-\frac{db}{dv}}.$$

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 15, 126, 1910.

On trouve bien que RT_c diffère fort peu de $\frac{a}{b_y}\frac{1}{r(f-1)}$; mais on ne saurait décider avec certitude si cette différence est positive ou négative.

Provisoirement ce point doit donc rester indécis.

L'équation

$$MRT\,v^3 - 2a(v-b)^2 = \frac{y(1-y)}{2}\,a_y\left(\frac{v}{a_y}\frac{da_y}{dy} - 2\frac{db_y}{dy}\right)^2$$

(Cont II, § 21) donne il est vrai un moyen de se rendre compte, au moins qualitativement, des diverses circonstances dans l'allure de la ligne spinodale au voisinage immédiat du bord, pour des mélanges où la valeur minima de T_c correspond à une très petite valeur de y. Cette équation simple suppose notamment que $a_1 a_2 = a_{12}{}^2$, ce qui est vrai dans le cas d'association apparente.

Posons $T = T_c$ pour $y = 0$, donc $MRT\,v_1{}^3 = 2a_1(v_1 - b_1)^2$, et puis $\frac{db_y}{dv} = 0$, comme nous l'avons toujours supposé en déduisant cette équation, et $MRT_c = \frac{8}{27}\frac{a_1}{b_1}$ et $v_1 = 3b_1$.

Cherchons maintenant combien il y a de points d'intersection de la ligne $v = v_1$ avec la ligne spinodale. Comme $a_y = a_1\left(1 + \frac{n-2}{2}y\right)^2$ et $b_y = b_1\,[1 + (n-1)y]$, l'équation ci-dessus devient:

$$MRT_c\,27b_1{}^3 - 2a_1\left(1 + \frac{n-2}{2}y\right)^2[3b_1 - b_1 - b_1(n-1)y]^2 =$$

$$= \frac{y(1-y)}{2}\,a_1\left(1 + \frac{n-2}{2}y\right)^2\left\{\frac{3b_1(n-2)}{1 + \frac{n-2}{2}y} - 2(n-1)b_1\right\}^2$$

ou bien, en divisant par $8a_1 b_1{}^2$:

$$1 - \left(1 + \frac{n-2}{2}y\right)^2\left(1 - \frac{n-1}{2}y\right)^2 = \frac{y(1-y)}{16}\left\{3(n-2) - 2(n-1) - (n-1)(n-2)y\right\}^2.$$

Si la température critique minima se présentait juste au bord, on aurait

$$\left(\frac{1}{a_y}\frac{da_y}{dy}\right)_1 = \left(\frac{1}{b_y}\frac{db_y}{dy}\right)_1$$

ou $n-2=n-1$, ce qui ne serait vrai que pour $n=\infty$; si c'était là que se présentait la tangence de la ligne de plissement et de la ligne critique dont nous avons parlé plus haut, on aurait

$$\left(\frac{1}{a_y}\frac{da_y}{dy}\right)_1=\frac{2}{3}\left(\frac{1}{b_y}\frac{db_y}{db}\right)_1$$

ou

$$3(n-2)=2(n-1),$$

ce qui serait vrai pour $n=4$. Comme nous supposons que les propriétés au point initial sont intermédiaires, nous devons poser

$$\left(\frac{1}{a_y}\frac{da_y}{dy}\right)_1=k\left(\frac{1}{b_y}\frac{db_y}{dy}\right)_1,$$

où k est compris entre 1 et $\frac{2}{3}$. Je mets ici $\frac{2}{3}$ et non, comme plus haut, $\frac{f-2}{f-1}$, conformément à ce que j'ai remarqué à propos des simplifications, que l'on peut introduire dans l'équation dont nous faisons la discussion.

Nous avons donc

$$(n-2)=k(n-1).$$

Eu égard à la haute valeur de n, k tend donc vers l'unité et le minimum de température critique n'est pas fort éloigné du bord.

Nous avons à examiner la valeur de y dans l'équation:

$$1-\left(1-\frac{n-2}{2}y\right)^2\left(1-\frac{n-1}{2}y\right)^2=\frac{y(1-y)}{16}\left\{n-4-(n-1)(n-2)y\right\}^2$$

On satisfait à cette équation en posant $y=0$ et le point critique situé au bord est un point de la ligne spinodale. Il va de soi que la ligne $v=v_1$ ne peut couper que la branche de la ligne spinodale située du côté des liquides. En divisant les deux membres de l'équation par y, il semble que nous obtenions une équation du 3e degré, mais celle-ci se simplifie et devient du 2d degré, parce que les deux membres contiennent le terme $-\frac{(n-1)^2(n-2)^2}{16}y^3$, qui disparaît donc. Suivant la valeur de n, cette équation du 2d degré aura deux racines positives, ou une positive et une négative.

Mais, sans examiner la signification des divers points d'intersection d'après le nombre des racines, nous trouvons *pour de petites valeurs de y* une réponse immédiate à la question posée, en remplaçant l'égalité des deux membres de l'équation par le caractère de la stabilité,

$$1-\left(1-\frac{n-2}{2}y\right)^2\left(1-\frac{n-1}{2}y\right)^2>\frac{y(1-y)}{16}\left\{(n-4)-(n-1)(n-2)y\right\}^2$$

ce qui, pour de petites valeurs de y, devient

$$y>\left(\frac{n-4}{4}\right)^2 y.$$

Ainsi donc, dès que $\left(\frac{n-4}{4}\right)^2>1$, la ligne spinodale s'étend sur toute la largeur et dès le commencement il faut que la température s'élève au-dessus de T_c.

Ce résultat pourrait être rendu compréhensible par la remarque, que pour un mélange à minimum de température critique la scission de la ligne $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$ se produit à $(T_c)_{min}$, mais que la scission de la ligne spinodale ne se produit qu'à une température plus élevée, et d'ailleurs pour une autre valeur de y. Le point de scission se déplace donc, notamment vers le bord le plus rapproché de $(T_c)_{min}$. Pour $\left(\frac{n-4}{4}\right)^2=1$ le point de scission a atteint ce bord. Pour des valeurs de n plus petites il ne l'atteint pas encore. Il est évident que, vu le caractère approché de l'équation mise en discussion tout ceci ne peut pas être considéré comme une preuve rigoureuse, et que numériquement le résultat ne sera pas exact. Mais le résultat concorde si bien avec ce que nous pouvions attendre a priori, notamment qu'il doit être possible que la ligne de plissement s'élève au commencement, même pour des mélanges à minimum de T_c, que je crois que nous pouvons parfaitement admettre cette possibilité. Mais cela ne peut se présenter, que si la valeur de y, pour laquelle T_c est minimum, est très faible. Si pour $(T_c)_{min}$ la valeur de y était nulle, ce serait évident.

REMARQUES SUR LES VALEURS DES GRANDEURS CRITIQUES

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Sous le nom de *grandeurs critiques* on a entendu tout d'abord le volume, la pression et la température au point critique. On déduit pour ces trois grandeurs les valeurs $v_k = 3b_g$, $p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_g^2}$ et $RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b_g}$. Mais dans la détermination de ces valeurs on suppose, que la grandeur b, qui a été reconnue variable avec le volume, s'est modifiée si peu au volume critique qu'on peut l'y considérer encore comme égale à ce qu'elle est aux volumes infiniment grands, c. à d. égale à ce que nous avons représenté par b_g. Poser $b_c = b_g$ revient d'ailleurs à négliger $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$ et $\left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c$. Dans le cours des années il y a d'autres grandeurs, dont la valeur au point critique a acquis de l'importance.

Dans mon travail sur l'association apparente [1]) j'ai posé $\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{1}{s}$, $\frac{RT_c}{p_c} = r\,s\,b_g$, $\left(\frac{T}{p}\frac{dT}{dp}\right)_c = f$, $\frac{a}{v_c RT_c} = \frac{f-1}{s}$ et $\left(\frac{v}{v-b}\right)_c = \frac{f}{s}$, ce qui, avec les trois grandeurs nommées ci-dessus : $v_c = rb_g$, $p_c = \frac{a}{b_g^2}\frac{1}{(f-1)r^2}$ et $RT_c = \frac{a}{b_g}\frac{sr}{(f-1)r^2}$ fournit un système de 8 grandeurs, qui toutefois ne sont pas indépendantes les unes des autres. Du moment que a et b_g sont déterminés par le choix de la substance, la connaissance de 3 grandeurs, savoir, r, s et f suffit pour tout calculer.

Il résulte du caractère du point critique, que c'est le point du réseau d'isothermes où les grandeurs $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T$ et $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_T$ sont nulles. Deux équa-

---

[1]) Ces *Archives*, (3), 1, 90, 1911.

tions doivent donc suffire pour le déterminer. Ces deux équations fournissent les grandeurs v_c et RT_c, après quoi l'équation d'état elle-même fournit la valeur de p_c. Les autres grandeurs critiques, que nous venons de citer, s'ensuivent alors par de simples opérations mathématiques

Posant

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

les deux équations qui déterminent v_c et RT_c sont

$$\left(\frac{dp}{dv}\right) = 0 = \frac{RT\left(1 - \frac{db}{dv}\right)}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} \qquad \text{(I)}$$

et

$$\frac{v}{v-b}\left(1 - \frac{db}{dv}\right) + \frac{\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}} = \frac{3}{2}; \qquad \text{(II)}$$

cette dernière s'obtient par différentiation de (I) et élimination de RT.

Si b était connu en fonction de v, (II) pourrait servir à déterminer v_c, et (I) fournirait ensuite la valeur de RT_c. S'il existait pour toutes les substances une même fonction $\frac{b}{b_g} = f\left(\frac{b_g}{v}\right)$, l'équation II donnerait pour $\frac{b_g}{v_c}$ toujours la même valeur; en d'autres termes, le nombre r dans $v_c = r\,b_g$ serait le même pour toutes les substances. Mais alors RT_c serait pour toutes les substances la même fraction de $\frac{a}{b_g}$, et p_c la même fraction de $\frac{a}{b_g{}^2}$. De même $\left(\frac{pv}{RT}\right)_c = \frac{1}{s}$ aurait pour toutes les substances la même valeur, et les recherches, surtout celles de Sydney Young, ont appris qu'entre les valeurs de s obtenues pour diverses substances il existe de grandes différences. Nous sommes donc forcés d'abandonner cette hypothèse, que l'allure de la fonction $\frac{b}{b_g} = f\left(\frac{b_g}{v}\right)$ est exactement la même pour toutes les substances.

Il est évident que par là la question de savoir, quelle peut bien être la cause de la diminution de b avec le volume, est remise à l'ordre du

jour, mais pour le moment je ne m'en occuperai pas. Je tiendrai seulement pour certain, que la valeur de $r = \frac{v_c}{b_g}$ est plus petite que 3, et peut varier d'une substance à une autre. Et de même que r descend d'autant plus au-dessous de 3, que la variation de b avec v est plus rapide. Si nous admettons comme cause de la variation de b avec v une véritable diminution de la molécule, on pourrait exprimer cela comme suit: la grandeur r à l'état critique est d'autant plus petite, que la molécule est plus compressible.

Mais, quelle que puisse être la cause de la variabilité de b, la loi de cette variabilité est inconnue, et il en est de même des grandeurs $\frac{db}{dv}$ et $\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}$, qui figurent dans les équations (I) et (II). Il est donc impossible de faire servir ces équations à la détermination de $\frac{v_c}{b_g}$ et RT_c. Mais inversement, r et RT_c étant connus d'autre façon, elles pourront servir à déterminer les valeurs de $\frac{db}{dv}$ et $\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}$ au point critique. Puisque deux relations, qui pouvaient servir à déterminer $\frac{v_c}{b_g}$ et RT_c nous échappent, nous devons chercher deux nouvelles grandeurs pouvant servir dans ce but, et à cela s'ajoute cette circonstance, que l'égalité $b_c = b_g$ disparaît également. De là que, pour déterminer les grandeurs critiques, il nous faut connaître les valeurs des trois grandeurs r, f et s.

Je prendrai p sous sa forme la plus simple

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

avec cette seule addition, que b dépend de v. Je supposerai d'ailleurs que ni a ni b ne varient avec T. Dans mon travail sur l'association apparente j'ai montré qu'une pareille variabilité avec T n'explique pas les écarts entre la théorie et l'expérience; seule l'hypothèse de l'association permet de les expliquer. Par là tombe la nécessité d'admettre que a et b sont des fonctions de la température; mais cela ne veut pas dire évidemment que la variabilité de a et b avec T soit impossible. Je me propose toutefois d'examiner ici jusqu'à quel point les résultats, obtenus dans

les hypothèses les plus simples, s'accordent avec l'expérience, et je n'introduirai pas une nouvelle variabilité, p. ex. de b avec T, qui rendrait évidemment impossible la deduction d'une valeur numérique déterminée. J'ai démontré dans mon travail sur l'association apparente que probablement une telle variabilité serait sans influence sur les grandeurs critiques, sous la forme que je leur ai données; ce n'est que pour $\frac{v}{v-b}=\frac{f}{s}$ qu'une faible influence pourrait se faire sentir. Et puisque l'influence de l'association apparente sur la valeur des grandeurs critiques est si faible, je la négligerai pour plus de simplicité dans la déduction des relations qui existent, exactement ou approximativement, entre ces grandeurs critiques. Mais à la fin je calculerai la grandeur des écarts, qui sont la conséquence de cette association.

Différentiant l'expression de p par rapport à T, en laissant v constant, on trouve $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v=\frac{R}{v-b}$ ou $T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v=\frac{RT}{v-b}=p+\frac{a}{v^2}$; et comme au point critique $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v=\left(\frac{dp}{dT}\right)_c$ on a

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_c-p=\frac{a}{v^2}.$$

Dans cette équation $\left(\frac{dp}{dT}\right)_c$ représente la variation avec la température de la tension de saturation de la vapeur, telle qu'elle est au point critique. On peut écrire aussi:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c-1=\frac{a}{p_c v_c^2}$$

ou

$$p_c=\frac{a}{v_c^2\left[\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right]_c}.$$

Posant $v_c=rb_g$:

$$p_c=\frac{a}{b_g^2}\frac{1}{r^2\left[\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right]_c}. \qquad (I)$$

On a déterminé expérimentalement, pour un grand nombre de sub-

stances, la tension de saturation jusqu'à T_c; en particulier SYDNEY YOUNG, dans les „Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society" (juin 1910), a déterminé pour une trentaine de substances les valeurs de p_{coex}, pour des températures comprises entre T_c et $\frac{1}{2}$ T_c. Elles peuvent être représentées approximativement par la formule empirique:

$$-\log\frac{p}{p_c} = f\,\frac{T_c - T}{T}$$

ou

$$-\log\pi = f\,\frac{1-m}{m}.$$

Mais la grandeur f varie un peu avec m; à partir de T_c ou $m = 1$ un abaissement de m entraine d'abord une faible diminution de f, puis f augmente de nouveau et à $m = \frac{1}{2}$ la valeur de f est remontée au-dessus de f_c. A des valeurs de m plus petites que $\frac{1}{2}$ l'apparition de l'état solide empêche les déterminations ultérieures. Certains phénomènes m'ont fait considérer comme probable que, si $f_c = 7$, f tend vers une limite voisine de 9 au zéro absolu.

On déduit de cette formule empirique:

$$-\frac{d\pi}{\pi\,dm} = -\frac{f_m}{m^2} + \frac{1-m}{m}\,\frac{df_m}{dm}$$

ou

$$\frac{m\,d\pi}{\pi\,dm} = \frac{f_m}{m} - (1-m)\,\frac{df_m}{dm},$$

et par conséquent

$$\left(\frac{m}{\pi}\,\frac{d\pi}{dm}\right)_c = f_c.$$

En voulant déterminer exactement la valeur de f_c, on se heurte, même avec les déterminations de SYDNEY YOUNG, à des difficultés. SYDNEY YOUNG représente p_{coex} au moyen de la formule BIOT:

$$\log p_{coex} = a + b\alpha^t + c\beta^t;$$

en général il parvient à déterminer les nombreuses constantes, qui figurent dans ces formules, de façon à avoir un bon accord avec les observations. Mais, même en se bornant aux substances dites normales, c. à d. laissant de côté l'acide acétique et les alcools, il se présente pourtant

de notables écarts, surtout au voisinage de T_c. Ces différences sont telles, qu'elles ont une influence sur la valeur de $\left(\frac{m}{\pi}\frac{d\pi}{dm}\right)_c$. Il faudrait donc des recherches très détaillées pour trouver la valeur la plus probable de f_c. La voie directe est peut-être encore la plus certaine pour la détermination de cette grandeur: à des températures voisines de T_c on déduit du tableau $d\pi$, dm, π et m. Je prendrai comme exemple les nombres trouvés pour l'acétate d'éthyle.

p	T
26740	245
27535	247
28370	249
28800	250
28877	250,1

Des deux premières observations on déduit $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{m}{\pi}\frac{d\pi}{dm} = \frac{795 \times 519}{27137 \times 2}$ $= 7{,}6$. Des 3e et 4e $\frac{430 \times 522{,}5}{28585} = 7{,}86$. Entre les deux dernières observations la différence de température est trop faible pour permettre le calcul. L'élévation de p, qui est de 395 par degré à $T = 246$ et de 430 à 249,5, serait tout à coup de 770 à 250,05. Dans tous les cas on peut conclure, que pour l'acétate d'éthyle la valeur de f_c sera voisine de 7,6 ou 7,8. J'ai cru devoir insister sur cette incertitude de la valeur exacte de f_c, parce que tantôt nous allons soumettre au contrôle de l'expérience une relation probable entre les valeurs de quelques grandeurs critiques.

Passons maintenant à la déduction d'une valeur de RT_c. Nous allons le faire à l'aide de la valeur de ce qu'on appelle souvent le „coefficient critique", c. à d. de la grandeur

$$\frac{RT_c}{p_c v_c} = s;$$

la valeur de ce coefficient peut également être déduite des déterminations de Sydney Young et a été calculée chaque fois par cet auteur.

L'incertitude qui affecte cette grandeur s est surtout une conséquence de l'incertitude dans la valeur de v_c. Dans la plupart des cas v_c n'a pas

été déterminé directement, mais a été déduit de l'allure des volumes du liquide et de la vapeur à des températures voisines de T_c. On peut le faire à l'aide de la règle du diamètre rectiligne, ou en appliquant la propriété $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \left(\frac{dp}{dT}\right)_c$. On trouve pour RT_c la valeur:

$$RT_c = \frac{a}{b_g} \frac{sr}{(f_c - 1)r^2}. \qquad (II)$$

Eliminant b_g et r des équations (I) et (II) on obtient

$$\frac{(RT_c)^2}{p_c} = a \frac{s^2}{f-1}. \qquad (III)$$

Dans mon travail sur l'association apparente j'ai considéré comme probable, que le facteur $\frac{s^2}{f-1}$ aurait toujours la même valeur, au moins approximativement, pour toutes les substances normales, quelle que puisse être la loi de variabilité de b avec le volume. J'ai été renforcé dans cette conviction par l'examen de la valeur de $\frac{s^2}{f-1}$ pour toutes les substances normales, dont les valeurs de s et f ont été déterminées expérimentalement.

Si b ne variait pas avec v, la valeur de $\frac{s^2}{f-1}$ serait égale à $\frac{64}{27}$, et nous avons donc à examiner si l'on retrouve dans tous les cas cette même valeur.

Afin d'examiner, sans idées préconçues, l'exactitude de cette relation, j'ai admis pour s et f les nombres donnés par KUENEN; [1]) puis j'ai calculé s au moyen de

$$s = \sqrt{\frac{64}{27}(f-1)}$$

et j'ai comparé les deux valeurs de s. KUENEN a choisi les valeurs de f de telle façon, qu'elles satisfassent à l'équation

$$-\log_{10} \pi = f \frac{1-m}{m},$$

[1]) Die Zustandsgleichung etc. On trouve les valeurs de s à la page 60 et celles de f à la page 142.

de sorte que, pour fournir notre nombre f, intervenant dans $\frac{s^2}{f-1}$, les nombres de KUENEN doivent être divisés par 0,4343.

	f'	f	s calculé	s (KUENEN)
H_2	2.10	4.835	3.01	2.94 (?) [1]
Argon	2.18	5.02	3.08	2.67
O_2	2.50	5.757	3.36	3.49 (?)
Ethylène	2.75	6.33	3.55	3.42
CO_2	2.86	6.58	3.636	3.59
Ethane	2.60	6	3.443	3.55
CCl_4	2.81	6.47	3.606	3.67
Benzène	2.89	6.65	3.67	3.75
Fluor-benzène	2.99	6.885	3.735	3.78
Ether	3.01	6.93	3.75	3.81
Ethers	2.97—3.25	6.84—7.48	3.715—3.92	3.86—3.94

La première chose qui frappe dans ce tableau, c'est la grande différence entre les deux valeurs de s pour l'argon; ceci m'a conduit à chercher la raison de cette différence. Or, dans les comptes rendus des séances de l'Académie d'Amsterdam, n°. de février 1911, MM. KAMERLINGH ONNES et CROMMELIN communiquent des valeurs de f' et s pour l'argon. Ils donnent pour s la valeur 3,283, plus grande encore que dans la liste de KUENEN. Mais d'autre part ils trouvent pour f' une valeur bien plus grande aussi. Si l'on prend la valeur de f' relative à $t = -125{,}49$, savoir 2,577, on trouve $f = 5{,}934$, d'où l'on déduit $s = 3{,}41$, ce qui est encore notablement plus grand que 3,283. Ceci m'engagea à calculer au moyen des données de ce travail la valeur de f_c même; d'autant plus que les valeurs données pour f' accusent, dans le voisinage de la température critique, une augmentation rapide, que l'on ne trouve pas d'une façon aussi prononcée chez les autres substances. KAMERLINGH ONNES et CROMMELIN donnent, entre $t = -140{,}80$ et $t = -125{,}49$, quatre valeurs de f' correspondant à des températures croissantes, savoir 2,415, 2,421, 2,457 et enfin 2,577. J'ai calculé de nouveau le dernier nombre et je suis arrivé à ce résultat, qu'il est trop fort. J'ai tâché de deux façons de calculer f' et par conséquent f. D'abord en prenant Δp et ΔT entre les deux températures les plus élevées et

[1]) Le signe (?) se trouve dans KUENEN.

substituant dans la formule $f = \frac{T}{p}\frac{\Delta p}{\Delta T}$. On trouve $\Delta p = 6{,}611$, $\Delta T = 4{,}34$, $p = 39{,}1515$, $T = 145{,}34$, d'où $f = 5{,}66$. En second lieu j'ai calculé f' au moyen de $-\log_{10}\frac{p}{p_c} = f'\frac{T_c - T}{T}$; on trouve $f' = 2{,}425$ et $f = 5{,}6$. L'augmentation subite de la valeur de f' n'existe donc pas. Avec $f = 5{,}6$ on calcule $s = 3{,}29$, ce qui est très près de la valeur trouvée 3,283.

Nous avons donc dans ce cas un accord presque absolu entre la formule qui pose $\frac{s^2}{f-1} = \frac{64}{27}$ et l'observation sur une substance à température critique très basse. Pour une substance à valeur élevée de s, l'acétate d'éthyle, pour lequel Sydney Young pose $s = 3{,}949$, nous obtenons une confirmation tout aussi bonne si, comme nous l'avons fait tantôt, nous donnons a f une valeur comprise entre 7,6 et 7,8. Avec $f = 7{,}7$ nous trouvons $s = 3{,}977$, tandis que Sydney Young donne $s = 3{,}949$.

Il n'y a que l'hélium qui paraît présenter un grand écart. Dans le travail cité tantôt Kamerlingh Onnes et Crommelin ont posé pour l'hélium $s = \frac{8}{3}$. Il correspond à cela $f = 4$ ou $f' = 1{,}7372$; le nombre le plus élevé est $f' = 1{,}2$. $f = 4$ est d'ailleurs la valeur la plus faible que permette l'équation d'état, si l'on ne veut pas admettre l'hypothèse absolument incompréhensible, que b augmente lorsque v diminue.

Si l'on examine la validité de la relation $\frac{s^2}{f-1} = \frac{64}{17} = 2{,}37$ dans le cas des alcools et de l'acide acétique d'après les observations de Sydney Young, on est frappé en premier lieu de la difficulté de déduire avec quelque certitude de ces données la valeur de f_c. Pour l'alcool méthylique il y a aux hautes températures généralement une grande différence entre les observations et la formule de Biot employée par Sydney Young; à des températures, qui ne diffèrent que de 1° à $\frac{1}{2}$°, ces écarts changent capricieusement de signe. Comme valeur probable de f_c j'ai pris 8,35. A cette valeur correspondrait, si s et f étaient liés par la relation citée, $s = 4{,}17$, alors que Sydney Young donne $s = 4{,}559$. La même difficulté dans la détermination de f_c existe pour l'alcool méthylique, pour lequel je crois devoir admettre la valeur 8,5; d'après la relation précédente on aurait $s = 4{,}215$, alors que Sydney Young donne 4,026.

Pour l'alcool propylique j'ai pris $f_c = 7{,}78$, ce qui n'est pas du tout d'accord avec le nombre $f' = 3{,}93$ donné par KUENEN. La valeur de f_c que je considère comme probable s'accorderait avec 3,39. A cela correspond $s = 4$, alors que SYDNEY YOUNG donne $s = 3{,}998$. D'après la relation en question, l'alcool propylique serait donc déjà une substance normale. Mais pour l'acide acétique, dont la vapeur saturante aux basses températures est déjà constituée presqu' exclusivement de molécules doubles, la relation n'est pas du tout vérifiée.

Si l'on tient compte de ce que les valeurs de f admises dans le tableau p ci-dessus sont des moyennes, qui ne seront égales à f_c que par hasard, je me crois autorisé à admettre que pour les substances normales la relation $\frac{s^2}{f-1} = \frac{64}{27}$ est vérifiée d'une façon fort approchée. Et je pense qu'un examen plus précis fera disparaître l'écart de l'hélium. Mais si la petite valeur de f était confirmée par les recherches futures, on devrait considérer l'hélium comme une substance très anormale.

La conclusion est donc que la grandeur a se déduit d'une façon très approchée de T_c et p_c au moyen des relations que j'ai déjà exprimées dans ma thèse de doctorat.

Dans mon travail sur l'association apparente je suis arrivé à cette relation, en admettant qu'au point critique deux grandeurs auraient encore la même valeur que dans le cas où $b =$ constante, ces grandeurs sont $sr = 8$ et $(f-1)r^2 = 27$. Alors $s^2r^2 = 64$ et par élimination de r on trouve $\frac{s^2}{f-1} = \frac{64}{27}$. Mais la relation obtenue par élimination de r peut être valable, sans que la constance de sr et $(f-1)r^2$ se vérifie. Ainsi p. ex. on retrouve la même relation entre s et f avec $sr = 7{,}5$ et $(f-1)r^2 = 23{,}34$. La question est donc de savoir si les deux relations $sr = 8$ et $(f-1)r^2 = 27$ peuvent être considérées comme vérifiées à un degré d'approximation suffisant. Comme on peut déterminer expérimentalement v_c, mais non $r = \frac{v_c}{b_g}$, j'étais arrivé à l'hypothèse $sr = 8$ et $(f-1)r^2 = 27$ en imaginant pour r une valeur, qui ne pouvait pas être fort éloignée de la valeur exacte.

J'ai tâché de déterminer ce qui adviendrait des diverses propriétés des grandeurs au point critique, si les deux relations ci-dessus étaient

rigoureusement exactes, notamment: 1°. de la grandeur $\frac{b_c}{b_g}$, 2° de la grandeur $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$ et 3°. de la grandeur $\left(\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c$.

1°. On obtient la grandeur $\frac{b_c}{b_g}$ en déterminant $\left(T\frac{dp}{dT}\right)_c$; comme $f_c = \frac{1}{p} \times$ $\times \frac{RT}{(v-b)_c}$ ou $\frac{f}{s} = \frac{v}{(v-b)_c} = \frac{r}{r - \frac{b_c}{b_g}}$, on a

$$\frac{b}{b_g} = r\left(1 - \frac{s}{f}\right).$$

Avec $rs = 8$ on trouverait

$$\frac{b}{b_g} = r - \frac{8}{f}.$$

Mais je ne supposerai pas immédiatement $rs = 8$, pas plus que $(f-1)r^2 = 27$; je poserai $rs = c_1$ et $(f-1)r^2 = c_2$ et supposerai que c_1 et c_2 varient avec r. En différentiant la relation

$$\frac{b}{b_g} = r - \frac{rs}{f} = r - \frac{c_1}{f} \qquad (IV)$$

par rapport à r, on trouve, comme b_g ne dépend pas de r,

$$\frac{db}{b_g dr} = 1 + \frac{c_1}{f^2}\frac{df}{dr} - \frac{1}{f}\frac{dc_1}{dr}$$

ou

$$\frac{db_c}{dv_c} = 1 + \frac{c_1}{f_2}\frac{df}{dr} - \frac{1}{f}\frac{dc_1}{dr}.$$

De $(f-1)r^2 = c_2$ il suit $\frac{1}{f-1}\frac{df}{dr} + \frac{2}{r} = \frac{dc_2}{c_2 dr}$, ce qui conduit à

$$\frac{db_c}{dv_c} = 1 - \frac{2s(f-1)}{f^2} + \frac{c_1(f-1)}{f^2}\frac{dc_2}{c_2 dr} - \frac{1}{f}\frac{dc_1}{dr};$$

et à l'aide de la relation $\frac{c_1^{\,2}}{c^2} = \frac{s^2}{f-1} =$ constante, ou

$$2\frac{dc_1}{c_1}=\frac{dc_2}{c_2},$$

on arrive enfin à

$$\frac{db_c}{dv_c}=1-\frac{2s(f-1)}{f^2}+\frac{dc_1}{dr}\frac{f-2}{f^2}. \qquad (V)$$

L'équation (IV) fait connaître la valeur de la fraction $\frac{b_g}{b}$ au point critique. Cette valeur dépend, comme on pouvait s'y attendre, de la valeur de r en ce point. Si l'on avait toujours $rs=8$ et $(f-1)r^2=27$, cette fraction serait complètement déterminée par r et serait liée à cette grandeur par la relation :

$$\frac{b}{b_g}=r-\frac{8}{1+\frac{27}{r^2}}.$$

Pour $r=3$, ce qui est la plus grande valeur que r puisse prendre, on trouve $\frac{b}{b_g}=1$, ainsi qu'on pouvait s'y attendre. Mais, bien que cette grandeur diminue en même temps que r, conformément aux prévisions, la décroissance est faible; ainsi, pour $r=2$ on a $\frac{b}{b_g}=\frac{30}{31}$.

L'équation (V), déduite de (IV), fait connaître la direction de la tangente au lieu géométrique (IV); dans le cas où sr serait toujours égal à 8, elle fournit pour $\frac{d\left(\frac{b}{b_g}\right)}{dr}$ la valeur

$$1-\frac{2s(f-1)}{f^2};$$

pour $s=\frac{8}{3}$ et $f=4$ cette valeur est nulle; pour $s=3{,}77$ et $f=7$ elle est égale à $\frac{3{,}76}{49}$, et pour $s=4$ et $f=\frac{31}{4}$ elle est égale à $\frac{97}{961}$.

2°. La grandeur $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$ se déduit de la condition, que $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T$ s'annulle au point critique. De $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T=0$ on déduit:

$$\frac{RT\left(1-\frac{db}{dv}\right)}{(v-b)^2}=\frac{2a}{v^3}$$

ou

$$1-\left(\frac{db}{dv}\right)_c=\frac{2a}{v_cRT_c}\left(\frac{v-b}{v}\right)_c^2.$$

Par substitution des valeurs $\frac{a}{v_cRT_c}=\frac{f-1}{s}$ et $\left(\frac{v-b}{v}\right)_c=\frac{s}{f}$, qui figurent déjà dans mon travail sur l'association apparente, on trouve:

$$1-\left(\frac{db}{dv}\right)_c=\frac{2s(f-1)}{f^2}. \qquad (VI)$$

Par comparaison de cette valeur avec (V) on voit que, si c_1 était indépendant de r, donc $c_1=sr$ strictement égal à 8, la valeur de $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$ serait absolument égale à $\frac{db_c}{dv_c}$. Or, ces deux grandeurs n'ont pas la même signification. La signification de ce que j'ai représenté par $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$ est évidente. On a une substance dont le a et le b_g sont bien déterminés. La grandeur b, qui n'est égale à b_g qu'aux volumes infinis, diminue avec le volume; la cause et la loi de cette diminution ne nous intéressent pas pour le moment. Si l'on part de volumes très grands, la décroissance de b est d'abord si faible, que pratiquement on peut la négliger, de sorte que l'on peut poser approximativement $\frac{db}{dv}=0$. C'est la valeur de $\frac{db}{dv}$ au point critique que je représente par $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$. La façon dont b dépend de v paraît varier d'une substance à une autre, même si b_g est le même, et cette circonstance nous place de nouveau devant la question de savoir quelle peut bien être la cause de cette variabilité de b. Au point critique les valeurs de $\frac{b}{b_g}$, $\frac{db}{dv}$ et, comme nous allons le voir tantôt, de $\frac{d^2b}{dv^2}$ sont fort différentes, et c'est la façon différente dont b dépend de v qui est cause de ce que les grandeurs s, f et r n'ont pas toujours la même valeur au point critique.

Mais la signification de la grandeur $\frac{d\left(\frac{b}{b_g}\right)}{dr}$, que dans (V) j'ai représentée par $\frac{db_c}{dv_c}$, est autre. L'équation (IV), d'où elle se déduit, notamment $\frac{b_c}{b_g} = r - \frac{c_1}{f} = r\left(1 - \frac{s}{f}\right)$, fait connaître $\frac{b}{b_g}$ au point critique, dès que pour la substance considérée r, s et f sont connus; elle peut donc être considérée comme un lieu géométrique valable pour toutes les substances, quelle que soit la loi de variation de b avec v. Elle n'appartient donc pas à une substance unique. Si l'on connaît pour une certaine substance la façon dont b varie avec v, on connaît aussi le point du lieu géométrique qui se rapporte à cette substance; c'est notamment le point où la courbe $\frac{b}{b_g} = f(v)$, relative à cette substance, coupe le lieu géométrique. Si l'on connaissait parfaitement ce lieu géométrique, ainsi que la courbe $\frac{b_c}{b_g}$ pour une certaine substance, on pourrait déterminer le point critique de cette substance, en cherchant le point où la courbe $\frac{b}{b_g}$ coupe le lieu géométrique donné. Si r est trop grand la courbe $\frac{b}{b_g}$ se trouve toute entière au-dessous du lieu géométrique, et si r est trop petit elle se trouve au-dessus. Il s'ensuit que $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$ doit nécessairement être plus petit que $\frac{db_c}{dv_c}$, ou $1 - \left(\frac{db}{dv}\right)_c > 1 - \frac{db_c}{dv_c}$.

Il résulte ensuite de la comparaison de (V) et (VI) que $\frac{dc_1}{dr}$ doit être positif, ce qui veut dire, que ce n'est que pour $r = 3$, ou pour b constant, que $sr = 8$; dans tous les autres cas, donc aussi si b diminue avec v, sr est plus petit que 8, et cela d'autant plus, que la variation de b est plus rapide.

Mais la valeur du coefficient de $\frac{a}{b_g}$ dans l'equation (II) ne dépend pas seulement de sr. Ce coefficient est égal à $\frac{rs}{(f-1)r^2}$ ou $\frac{c_1}{c_2}$. Représentons-le par F; alors $\frac{dF}{F\,dr} = \frac{dc_1}{c_1\,dr} - \frac{dc_2}{c_2\,dr}$. Comme nous avons trouvé que $\frac{c_1^{\,2}}{c_2}$

est constant, $2\frac{dc_1}{c_1 dr} = \frac{dc_2}{c_2 dr}$; donc $\frac{dF}{F dr} = -\frac{dc_1}{c_1 dr}$. Pour arriver à ce résultat, nous aurions pu mettre le coefficient sous la forme $\frac{(rs)^2}{(f-1)r^2}\frac{1}{rs}$ ou $\frac{64}{27}\frac{1}{rs}$. Si donc pour toutes les substances où b varie avec v on a $rs < 8$, on a aussi $RT_c > \frac{8}{27}\frac{a}{b_g}$. Ce résultat pouvait d'ailleurs s'obtenir bien plus simplement.

Imaginons en effet deux substances, ayant les mêmes a et b_g, mais pour l'une d'elles b reste constant, alors que pour l'autre b décroît lorsque v diminue. Construisons pour ces deux substances l'isotherme relative à une température donnée T; on conçoit immédiatement que l'isotherme de la seconde substance a tous ses points au-dessous de la première. Puisque à chaque valeur de v la grandeur $v-b$ est plus grande pour la seconde substance que pour la première, $\frac{RT}{v-b}$ est plus petit pour la seconde que pour la première, et comme $\frac{a}{v^2}$ est le même pour les deux, on a $p_2 < p_1$. Aux grands volumes le b de la seconde substance n'est pas beaucoup plus petit que b_g, de sorte qu'aux grands volumes les deux isothermes coïncident presque. Mais il y a toujours une différence, et cette différence augmente à mesure que le volume diminue et est aussi d'autant plus grande, que la variabilité de b est plus forte.

Lorsque nous sommes arrivés à une valeur de v pour laquelle $\frac{dp}{dv} = 0$ sur l'isotherme supérieure, $\frac{dp}{dv}$ est positif sur l'inférieure. Les limites du domaine instable sont donc plus larges pour la dernière que pour la première. Mais le déplacement des limites est le plus grand du côté des petits volumes. A la température critique de la première substance, donc à $RT_c = \frac{8}{27}\frac{b}{b_g}$, et à $v = 3\,b_g$, $\frac{dp}{dv}$ sera encore positif sur l'isotherme inférieure et pour atteindre la température critique de la seconde substance il faudra donc élever la température au-dessus de $\frac{8}{27}\frac{a}{b_g}$.

Bien que nous sachions maintenant que sr est plus petit que 8 dans tous les cas où b diminue en même temps que v, et que la différence est

d'autant plus forte que la variation de b est plus rapide, nous n'avons pas encore trouvé une règle permettant de trouver la valeur de cette grandeur. Tel serait bien le cas, évidemment, si nous connaissions la loi de variabilité de b avec v.

Ainsi p. ex. si nous pouvions poser $\frac{b}{b_g} = 1 - \alpha \frac{b_g}{v}$, ce qui serait approximativement permis pour des volumes pas trop petits, si la raison de la variabilité de b ne consistait pas dans une diminution véritable de la molécule, mais devait être cherchée, comme je l'ai fait en 1873, dans une diminution apparente. Dans ces conditions (IV) devient:

$$1 - \frac{\alpha}{r} = r - \frac{rs}{f}$$

et (VI)

$$1 - \frac{\alpha}{r^2} = \frac{2s(f-1)}{f^2};$$

par élimination de α on obtient les équations approchées:

$$1 - \frac{1}{r} = \frac{2s(f-1)}{f^2} - 1 + \frac{s}{f}$$

ou

$$\frac{1}{r} = 2 - \frac{3s}{f} + \frac{2s}{f^2} \qquad (VII)$$

ou

$$\frac{1}{sr} = \frac{2}{s} - \frac{3f-2}{f^2}. \qquad (VIII)$$

Pour $s = \frac{8}{3}$ et $f = 4$ nous retrouvons évidemment $sr = 8$; mais à cela correspond $\alpha = 0$. Pour CO_2 nous trouvons, avec $s = 3{,}64$ et f 6,6, la valeur $sr = 7{,}1$, et cette valeur est plus petite que je m'y serais attendu. Pour l'éther, pour lequel nous pouvons poser $s = 3{,}77$ et $f = 7$, nous trouvons une valeur de sr peu différente de 7,1. Mais de petites erreurs de v et f ont une grande influence sur la valeur de cette grandeur. On trouve pour r une valeur à peine plus grande que 1,88. La raison pour laquelle j'ai attribué, dans mon „Association apparente", à des substances comme l'éther un sr peu différent de 8, résiderait donc dans une trop grande valeur de r. Si l'on déduit α de $1 - \frac{\alpha}{r} = r - \frac{rs}{f}$

ou de $1 - \frac{\alpha}{r^2} = \frac{2s(f-1)}{f^2}$, on trouve une valeur peu différente de $\frac{3}{8}$. Ce résultat serait tout à fait d'accord avec ce que la théorie prévoit comme valeur de α dans la formule d'approximation employée, dans le cas de molécules sphériques. Mais pour d'autres valeurs de s et f on trouve une autre valeur de α.

La relation entre α et f est donnée par la formule:

$$\alpha \frac{1}{r^2} = 1 - \frac{2s(f-1)}{f^2}$$

ou bien, en vertu de (VII), par

$$\alpha \left\{ 2 - s \frac{3f-2}{f^2} \right\}^2 = 1 - \frac{2s(f-1)}{f^2};$$

on déduit de là

$$\frac{f^2}{s} \frac{d\alpha}{df} = (f-2) \frac{-\frac{1}{f-1} + \frac{s}{f^2}\left(3 - \frac{4}{f^2}\right)}{\left(2 - s\frac{3f-2}{f^2}\right)^3}.$$

Cette valeur de $\frac{d\alpha}{df}$ est nulle pour $f = 4$ et $s = \frac{8}{3}$, mais, pour une valeur de f plus grande et la valeur correspondante de s, $\frac{d\alpha}{df}$ est toujours positif, comme on pouvait s'y attendre. Nous venons en effet d'attribuer la diversité des valeurs de f et s à l'inégale variabilité de b avec v. Mais l'existence de diverses valeurs de α reste inexpliquée. L'écart de la sphéricité en est-il la cause? Et, dans le cas où $\alpha > \frac{3}{8}$, vient-il s'ajouter à la cause de la diminution b, admise jusqu'ici, une diminution réelle de la molécule? Mais l'hypothèse

$$\frac{b}{b_g} = 1 - \alpha \frac{b_g}{v}$$

devient tout à fait improbable par la considération de la valeur de $\frac{d^2b}{dv^2}$.

3°. La grandeur $\left(\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c$ se déduit de la condition, qu'au point critique $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_T = 0$.

L'équation (*II*):

$$\frac{v}{v-b}\left(1-\frac{db}{dv}\right)+\frac{\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}}{1-\frac{db}{dv}}=\frac{3}{2}$$

fournit la valeur de $\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}$, si l'on pose $\left(\frac{v}{v-b}\right)_c=\frac{f}{s}$ et $\left(1-\frac{db}{dv}\right)_c=\frac{2s(f-1)}{f^2}$:

$$-\left(\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c=\frac{s(f-1)(f-4)}{f^3}. \qquad (IX)$$

Pour $f=4$ cette valeur est encore une fois nulle. Pour $f=7$ et $s=3{,}78$ elle est égale à $0{,}54\times\frac{18}{49}$, soit presque 0,2.

L'équation (*IX*) peut se déduire de (*VI*), sans que l'on ait besoin de recourir à (II). D'ailleurs, (VI) n'a pas besoin d'être déduite de (I). Nous aurions pu déduire $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$ de la relation $\frac{b}{b_g}=r-\frac{rs}{f}$ en maintenant c_1 constant, comme il convient pour une substance invariable. Nous obtenons ainsi

$$1-\frac{db}{dv}=\frac{2s(f-1)}{f^2}$$

et par différentiation, c_2 restant constant,

$$-\frac{d^2b}{dv^2}dv=2ds\frac{f-1}{f^2}+2s\left(-\frac{1}{f^2}+\frac{2}{f^3}\right)df$$

ou

$$-\left(v\frac{d^2b}{dv^2}\right)\frac{dv}{v}=\frac{s}{f^2}\left\{2\frac{ds}{s}(f-1)+2\left(-1+\frac{2}{f}\right)df\right\}.$$

Remplaçant $\frac{dv}{v}$ par $\frac{dr}{r}$ et $2\frac{ds}{s}(f-1)$ par df, on trouve

$$-\left(v\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c=\frac{rdf}{dr}\frac{s}{f^2}\left\{1-2+\frac{4}{f}\right\}=\frac{rdf}{rd}\frac{s}{f^3}(-f+4),$$

et, comme $\frac{df}{f-1}+\frac{2dr}{r}=0$,

$$-\left(\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c = \frac{s(f-1)(f-4)}{f^3},$$

et

$$-\left(\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c = \frac{f-4}{2f}\left(1-\frac{db}{dv}\right)_c.$$

Comme $\left(1-\frac{db}{dv}\right)_c$ diffère peu de 1, $\frac{f-4}{2f}$ est une valeur approchée de $-\frac{v}{2}\left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c$.

La valeur de $-\left(\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c$ est extraordinairement grande, en comparaison de $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$, et cette dernière, à son tour, est grande en comparaison de $1-\frac{b}{b_g}$. Il est impossible de rendre compte de ce fait en posant $\frac{b}{b_g} = 1 - \alpha\frac{b_g}{v}$; on s'en aperçoit surtout en comparant $-\left(\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c$ avec $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$. On trouve alors, en posant $\frac{b}{b_g} = 1 - \alpha\frac{b_g}{v}$, $\frac{db}{dv} = \alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)^2$ et de même $-\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2} = \alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)^2$. Le rapport des deux valeurs en question serait donc égal à 1.

On pourrait rendre compte de la grandeur du rapport entre ces deux grandeurs au moyen d'une équation de la forme suivante:

$$\frac{b}{b_g} = 1 - \alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)^n;$$

car alors $\frac{db}{dv} = n\alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)^{n+1}$ et $-\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2} = \frac{n(n+1)}{2}\alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)^{n+1}$; le rapport serait donc égal à $\frac{n+1}{2}$. Pour déterminer n on a alors

$$\frac{n+1}{2} = \frac{\frac{s(f-1)(f-4)}{f^3}}{1-\frac{2s(f-1)}{f^2}}.$$

Pour $f = 4$ et $s = \frac{8}{3}$ le numérateur et le dénominateur s'annullent; mais ce cas suppose aussi $b = b_g$. Pour $f = 7$ et $s = 3{,}78$ on aurait

$$n+1=\frac{1{,}08\times\frac{6}{7}\times\frac{3}{7}}{1-1{,}08\times\frac{6}{7}}=5{,}34$$

ou

$$n=4{,}34$$

Pour déterminer r on a l'équation (IV);

$$\frac{b}{b_g}\frac{1}{r}=1-\frac{s}{f}$$

ou

$$\frac{1-\frac{\alpha}{r^n}}{r}=1-\frac{s}{f}$$

ou

$$\frac{1}{r}=1-\frac{s}{f}+\frac{\alpha}{r^{n+1}}=1-\frac{s}{f}+\frac{\frac{db}{dv}}{n}$$

ou encore

$$\frac{1}{r}=1-\frac{s}{f}+\frac{1-\frac{2s(f-1)}{f^2}}{n}.$$

Pour $s=3{,}78$, et $f=7$, $n=4{,}34$, on trouve alors:

$$\frac{1}{r}=0{,}46+0{,}01713=0{,}47713$$

ou

$$r=2{,}0957,$$

Cette valeur de r est plus petite il est vrai que je l'ai estimée dans mon „Association apparente", mais il s'en faut de peu.

En admettant que $sr=8$ on trouverait $r=2{,}116$; la différence atteindrait donc à peine 1 %. On trouve donc, comme je l'ai montré plus haut, $sr<8$ mais un peu plus petit seulement, notamment $sr=7{,}9217$. Et pour $(f-1)r^2$ on ne trouve pas exactement 27, mais une valeur un peu plus petite, savoir 26,352. Mais par là la question de la cause de la variabilité de b n'est pas encore résolue, et $\frac{b}{b_g}=1-\alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)^n$ ne

peut être considéré que comme une formule empirique, valable approximativement dans le voisinage de v_c.

Nous avons à examiner maintenant jusqu'à quel point l'existence d'une association apparente a une influence sur les résultats obtenus.

On a en général :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx} + \left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}\left(\frac{dx}{dT}\right)_v ;$$

et comme au point critique $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ est égal à $\frac{dp}{dT}$, on a aussi

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{RT\left\{1 - \frac{n-1}{n}x\right\}}{v-b} + \left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} T\left(\frac{dx}{dT}\right)_v$$

ou

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{a\left(1 - \frac{x}{2}\right)^2}{v^2} + \left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}\left(T\frac{dx}{dT}\right)_v .$$

La grandeur n a été choisie de telle façon, que

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{a}{v^2}$$

ou

$$\frac{a\left(x - \frac{x^2}{4}\right)}{v^2} = \left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}\left(T\frac{dx}{dT}\right)_v . \qquad (\alpha)$$

Or, la valeur de $\left(\frac{dx}{dT}\right)_v$ est nécessairement négative, de sorte que, pour la valeur choisie de n, la valeur de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}$ sera aussi négative.

Bien que pour une valeur déterminée de x la surface ψ présente un minimum de T_c, une section relative à une valeur donnée de v ne commencera p, comme c'est généralement le cas, par une augmentation de p; elle présentera toujours une diminution de p. Nous devons déterminer la valeur de $T\left(\frac{dx}{dT}\right)_v$ par différentiation de $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{vT} = 0$, donc au moyen de l'équation:

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)_T dv + \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} dx + \left(\frac{d^2\psi}{dx\,dT}\right)_v dT = 0$$

ou

$$-\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} dv + \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} dx - \left(\frac{d\eta}{dx}\right)_{vT} dT = 0$$

ou

$$-\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} dv + \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} dx - \left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_{vT} \frac{dT}{T}.$$

Et comme

$$\varepsilon = -Ex - \frac{a\left(1-\frac{x}{2}\right)^2}{v}$$

$$-\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} dv + \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} dx + \left[E - \frac{a\left(1-\frac{x}{2}\right)}{v}\right]\frac{dT}{T} = 0.$$

Nous en déduisons

$$T\left(\frac{dx}{dT}\right)_v = -\frac{E - \left(1-\frac{x}{2}\right)\frac{a}{v}}{\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT}}.$$

J'ai mis antérieurement l'expression de $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT}$ sous la forme:

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} = RT\left\{\frac{1+(n-1)x}{nx(1-x)} - \frac{a}{2vRT}\right\}.$$

Mais j'ai fait alors une erreur, qui est sans influence, il est vrai, pour de petites valeurs de x, mais que je désire néanmoins corriger. Comme ceci nous écarterait de notre sujet, je préfère remettre à plus tard l'exposé de la façon dont la correction s'obtient, et me contenter maintenant de communiquer l'expression corrigée. Nous devions trouver:

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} = RT\left\{\frac{1}{n(1-x)\left(1-\frac{n-1}{n}x\right)} - \frac{a}{2vRT}\right\}$$

Substituant la valeur de $T\left(\frac{dx}{dT}\right)_v$ dans l'équation (α) on trouve, à un haut degré d'approximation (pour de petites valeurs de x)

$$1 = -v\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} \frac{\left(E\frac{v_c}{a} - 1\right)}{RT} n. \qquad (\beta)$$

Mettant p sous la forme

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT\left(1 - \frac{n-1}{n}\right)}{v-b} + \frac{a\left(x - \frac{x^2}{4}\right)}{v^2}$$

et tenant compte de ce que $p + \frac{a}{v^2} = T\frac{dp}{dT}$, on trouve, pour de petites valeurs de x,

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{RT}{v-b} + x\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT},$$

et en vertu de (β)

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{RT}{v-b} - \frac{xRT}{v} \frac{1}{n\left(\frac{Ev_c}{a} - 1\right)},$$

ou bien, après division par p,

$$f = s\frac{v}{v-b} - s\frac{x}{n\left(\frac{Ev_c}{a} - 1\right)}.$$

On trouve donc bien pour $\frac{v}{v-b}$ une valeur un peu plus grande que $\frac{f}{s}$, mais la différence est si peu considérable, que nos calculs précédents peuvent être conservés sans modification.

QUELQUES REMARQUES SUR LES BASES MÉCANIQUES DE LA THERMODYNAMIQUE

PAR

L. S. ORNSTEIN.

On se sert souvent, dans la déduction de la seconde loi de la thermodynamique, de la théorie des ensembles de systèmes. Cette théorie est exposée d'une façon très développée par J. W. Gibbs dans son travail bien connu: Elementary Principles of Statistical Mechanics. Dans ce travail il y a surtout deux ensembles qui sont mis en évidence. A propos de ces ensembles M. le Dr. P. Hertz [1]) a développé certaines considérations, qui m'engagent à faire quelques remarques.

1. En commençant sa note M. Hertz expose qu'il est rationnel, dans l'étude des phénomènes présentés par un système donné, de faire usage de l'ensemble des états, par lesquels passera le système abandonné à lui-même. Un pareil ensemble est généralement appelé ensemble de temps.

Or, comme les connaissances que nous acquérons par l'observation doivent être considérées indubitablement comme fournies par de nombreux états, traversés successivement pendant la durée de l'observation, il y a de bonnes raisons pour poser en principe, que nos observations nous font connaître des moyennes dans un pareil ensemble.

Les considérations suivantes peuvent être mises sous une forme géométrique, en faisant usage de la terminologie de la géométrie à plusieurs dimensions. L'état d'un système à n degrés de liberté est défini par n coordonnées générales $q_1 \ldots q_\nu \ldots q_n$ et par n moments correspondants $p_1 \ldots p_\nu \ldots p_n$. Si nous choisissons ces $2n$ variables comme coordonnées d'un point dans un espace R_{2n}, ce point peut représenter l'état d'un système.

Tous les points par lesquels passe successivement le point représen-

---

[1]) *Ann. d. Phys.*, 33, 236, 1910.

tatif d'un système abandonné à lui-même sont situés dans un espace E_{2n-1} à 2_{n-1} dimensions, dont l'équation est

$$\varepsilon(p_1 \ldots p_\nu \ldots p_n, q_1 \ldots q_\nu \ldots q_n) = C. \tag{1}$$

La forme de la fonction ε, qui représente l'énergie du système, dépend de la nature du système donné. Le mouvement du point-système dans l'espace E_{2n-1} est déterminé par $2n$ équations différentielles de la forme

$$\dot{p}_\nu = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\nu}$$

$$q_\nu = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_\nu},$$

(ν prenant toutes les valeurs entières de 1 à n) et par les $2n$ valeurs initiales des p_ν et q_ν. Le point décrit dans l'espace E_{2n-1} une ligne que j'appellerai la trajectoire L. Tout comme EINSTEIN [1]), HERTZ part de cette hypothèse, que la trajectoire d'un système remplit complètement l'espace E_{2n-1}. Au moyen de cette hypothèse ils démontrent que la moyenne dans un ensemble de temps est identique à la moyenne dans l'espace E_{2n-1} et que l'étude des propriétés d'un système quelconque se ramène donc à celle d'un ensemble microcanonique. Dans un pareil ensemble une couche de l'espace R_{2n}, où l'énergie des systèmes est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$, est remplie de systèmes avec une densité uniforme ρ_{2n}. Si $d\varepsilon$ se rapproche de 0 et qu'en même temps ρ_{2n} tende vers l'infini de telle façon que $\rho_{2n}\ d\varepsilon$ reste fini, on obtient dans l'espace E_{2n-1} une densité d'espace ρ_{2n-1}; je donnerai à l'ensemble qui a ainsi pris naissance le nom d'ensemble de surface d'énergie. Nous avons à préciser les notions de „moyenne dans un ensemble" et de „probabilité dans un état." Mais avant de faire cela j'examinerai l'hypothèse de HERTZ et EINSTEIN.

On peut exclure la possibilité d'un passage du système par *toutes* les phases en un temps fini, quelque long qu'il soit (dans l'évaluation d'une moyenne par rapport au temps, c'est un temps fini qu'il faut considérer).

POINCARÉ et ZERMELO ont rendu probable, que les trajectoires des systèmes sont fermées, et il y a des cas où se présentent des trajectoires

---

[1]) A. EINSTEIN, *Ann. d. Phys.*, 11, 170, 1903.

fermées, qui certainement ne passent pas par tous les points de l'espace E_{2n-1}. Je vais en donner quelques exemples.

Si l'énergie cinétique est une fonction quadratique homogène des moments, dont les coefficients dépendent des coordonnées, le système que l'on obtient en renversant tous les moments est représenté dans le même espace E_{2n-1}. Or, étant donnée une certaine trajectoire L du point système, on peut obtenir une autre trajectoire L', également possible, en appliquant à tous les états a, b, c, de L le même renversement, et la trajectoire L' peut-être décrite de telle façon, que l'espace de temps qui sépare les moments où les deux états b' et a' sont atteints, soit égal à l'intervalle entre les moments où les points a et b sont atteints. Pour abréger j'appellerai de pareils systèmes des systèmes réflétés et leurs trajectoires des trajectoires réflétées. Or, il n'est pas nécessaire que la trajectoire et son image forment ensemble une trajectoire unique et, si elles ne le font pas, il y a dans l'espace E_{2n-1} au moins deux trajectoires entièrement séparées et il est impossible que l'une d'elles comprenne tous les états de E_{2n-1}. Pour en donner un exemple bien simple, je considère le cas suivant. Dans une sphère il y a deux points matériels qui se meuvent avec la même vitesse et dont les chocs mutuels ou contre la paroi de la sphère sont parfaitement élastiques. Parmi tous les mouvements possibles je choisis ceux, où les deux points se meuvent suivant les côtés d'un carré. Or, on peut faire deux suppositions:

1°. Les deux points se meuvent dans le même sens; la trajectoire réflétée ne sera jamais atteinte par le point-système.

2°. Les points se meuvent en sens contraires; la trajectoire se confond avec son image. Si l'on place plusieurs points dans la sphère il est toujours possible, même en attribuant une certaine étendue aux points, de sorte que la distribution des vitesses peut être modifiée par les chocs mutuels, d'indiquer un état initial tel, que dans le premier cas la trajectoire réflétée se confond avec la trajectoire primitive, alors que dans le second cas elle ne fait pas; et cependant toutes ces trajectoires se trouvent dans le même espace E_{2n-1}. [1])

On peut se poser maintenant la question suivante: si la trajectoire des systèmes ne passe pas exactement par chaque point de l'espace, ne vient-elle pas, au bout d'un temps qu'on pourra, si c'est nécessaire, choisir aussi grand que l'on veut, aussi près que l'on veut d'un quelconque des

[1]) Voir aussi KELVIN, *Baltimore Lectures*, p. 486.

points? Lorsqu'on a affaire à des systèmes simples, qui présentent une certaine régularité, une pareille éventualité est exclue; dans le cas de systèmes compliqués, à nombreux degrés de liberté, il est difficile de dire en général ce qui en est, mais il me semble que dans tous les cas un système, dont l'état initial est désordonné, ne passera pas aisément dans un état ordonné au bout d'un temps fini.

Cependant il y a une circonstance qui plaide en faveur de la manière d'agir de Einstein et Hertz. Bien qu'il y ait de nombreux états qui ne sauraient être successivement traversés, il peut néanmoins se faire que ces états ne puissent pas être distingués dans l'observation, puisque l'état interne peut varier entre de larges limites sans que nous observions de différence dans les propriétés apparentes. Or, en réunissant tous ces états et trajectoires „équivalents", nous obtenons une extension importante de l'ensemble que nous pouvons employer, pour déduire quelque chose au sujet des grandeurs observées. Bien qu'à proprement parler il n'existe pas de rapport direct entre les systèmes qui sont intervenus, nos résultats pourront cependant nous apprendre quelque chose au sujet des systèmes de l'observation.

Une autre circonstance avantageuse est celle-ci, qu'une partie considérable des systèmes d'un ensemble microcanonique diffèrent très peu les uns des autres. Il en est de même des états qu'un système traverse successivement. Le système auquel équivalent la plupart des systèmes d'une trajectoire peut être le même que celui, auquel la majorité des systèmes dans l'ensemble microcanonique correspondant sont équivalents.

Cependant on doit être prudent dans la généralisation. Prenons p. ex. le cas où un grand nombre de molécules sphériques, parfaitement lisses et solides, sont enfermées dans un récipient sphérique, dont la paroi peut être considérée comme parfaitement élastique et lisse. Alors le moment résultant de la quantité de mouvement (M) par rapport au centre est constant.

Un certain état initial étant donné, les coordonnées du point représentatif du système satisfont aux équations:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= C \\ M &= M_0 \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

où M est une fonction connue des coordonnées et des moments. La tra-

jectoire des systèmes sera donc située dans un espace (2) à $2(n-1)$ dimensions et des points de E_{2n-1}, placés en dehors de cet espace, ne seront jamais atteints par la trajectoire L.

Cependant, la majorité de tous les états compatibles avec une certaine énergie auront de nouveau un moment déterminé différent de zéro. Si l'on se figure l'espace E_{2n-1} comme découpé en tranches par des espaces $M=0$, $M=\delta$ etc., ces tranches décomposent l'espace E_{2n-1} de telle façon, que la plupart des systèmes sont compris dans la tranche entre $M=0$ et $M=\delta$ (δ très petit). Les systèmes d'une tranche déterminée seront de nouveau équivalents pour de loin la plus grande partie. Si donc la trajectoire d'un système situé dans le domaine (2) ne passe pas par tous les points de ce domaine, on arrive néanmoins dans les calculs à de bons résultats en tenant compte de tout le domaine [1]).

2. Avant d'appliquer la théorie des ensembles à l'examen de systèmes réels, je désire préciser les notions de moyenne et de probabilité.

Soit Φ une grandeur qui se rapporte à un système donné et qui à chaque instant a une valeur déterminée. J'entendrai par moyenne de Φ, dans la partie de l'ensemble de temps qui est comprise entre les instants t_1 et t_2, la grandeur exprimée par la formule

$$\overline{\Phi}\Big|_t = \frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} \Phi\, dt. \qquad (3).$$

Si par des observations nous déterminons la valeur d'une grandeur

---

[1]) Le fait, que dans le cas considéré ci-dessus la grandeur M est nulle pour la grande majorité des systèmes d'un ensemble canonique, a pour conséquence, que cet ensemble n'est d'aucune utilité dans des cas où le moment diffère de zéro. On peut alors faire usage d'un ensemble construit dans l'espace (2), mais il est préférable d'appliquer une extension des ensembles canoniques, indiquée par Gibbs (p. 38). Dans un pareil ensemble le nombre des systèmes situés dans un élément $dp_1 - dq_n$ de R_{2n} peut être représenté par

$$Ne^{A - \frac{\varepsilon}{\Theta} - \frac{M}{M_0}} dp_1 \ldots . dq_n,$$

où les grandeurs Θ, M_0 et A sont des constantes. Sans aller plus loin pour le moment dans la considération d'un pareil ensemble, je ferai remarquer, que dans la partie de l'espace R_{2n}, située dans le voisinage de ($\varepsilon=\varepsilon_0$, $M=M_0$), le nombre de systèmes par unité de volume est beaucoup plus grand que dans les autres domaines.

Φ (p. ex. une pression, une température, une densité etc.), la valeur fournie par nos mesures n'est pas celle que la grandeur prend à un instant donné, mais elle résulte de l'ensemble des valeurs que la grandeur Φ prend dans un espace de temps relativement long. Il est logique de supposer, que c'est la valeur moyenne de Φ, telle qu'elle est donnée par l'équation (3), qui est fournie par nos observations [1]).

Si nous faisons usage de cette hypothèse, nous pouvons nous demander dans lequel des ensembles de temps, imaginables dans l'espace E_{2n-1}, nous avons à appliquer l'équation (3) et pour quel intervalle dans l'ensemble de temps à choisir. Il n'y a pas moyen de répondre à cette question. Nous pouvons toutefois remarquer que, tant pour la majorité des intervalles dans un même ensemble que pour la majorité des ensembles de temps possibles la grandeur (3) a la même valeur. Cette valeur est celle de la grandeur Φ, telle qu'on l'observe pour le système stationnaire.

Au lieu de faire attention aux états qu'un système donné traverse successivement et de réunir tous ces états en un ensemble de temps, on peut se figurer la trajectoire L comme remplie de points représentatifs de systèmes distribués d'une certaine façon.

A un pareil ensemble je donnerai le nom d'ensemble linéaire. Je représenterai par $\rho_1\, ds$ le nombre de systèmes situés sur un élément ds de la trajectoire du système. Un ensemble linéaire est stationnaire si le nombre de points sur chaque partie de la ligne n'est pas modifié par le mouvement des points-systèmes. Il est facile d'indiquer la condition à laquelle doit satisfaire la densité ρ_1 dans un ensemble linéaire stationnaire.

---

[1]) Il serait difficile de démontrer en général que c'est précisément cette grandeur là qui fait connaître la valeur observée de Φ; mais pour une pression la preuve peut être fournie.

Si nous avons affaire à une grandeur variable avec le temps, nous pourrons nous servir de (3) pour définir la valeur pour un intervalle de temps, suffisamment petit pour pouvoir faire abstraction de la variation de la grandeur observée pendant cet intervalle. La formule (3) n'est utilisable dans la détermination d'un grandeur observée que si $\overline{\Phi}\Big|_t$ ne dépend pas de la durée $t_2 - t_1$. Les écarts qui existent entre Φ et $\overline{\Phi}\Big|_t$ doivent pouvoir se compenser mutuellement. Dans le cas où $\overline{\Phi}\Big|_t$ varie avec le temps, l'intervalle dans lequel $\overline{\Phi}\Big|_t$ peut être considéré comme constant doit être suffisamment grand pour permettre une compensation des écarts positifs et négatifs $\overline{\Phi}\Big|_t - \Phi$.

Soient P et P' deux points de la trajectoire L, v et v' les vitesses en ces points du point représentatif du système dans le mouvement le long de la trajectoire, ρ_1 et ρ'_1 les densités dans leur voisinage immédiat. Le nombre de systèmes situés sur la portion PP' de L ne changera pas, dans l'intervalle de temps dt, par suite du mouvement des systèmes, si

$$v\rho_1 = v'\rho'_1.$$

L'ensemble linéaire et donc stationnaire si ρ_1 est fourni par

$$\rho_1 = \frac{C}{v}. \tag{4}$$

J'entendrai par moyenne d'une grandeur Φ, qui a une valeur déterminée pour chaque système de l'ensemble, l'expression

$$\overline{\Phi}\Big|_s = \frac{\int_{s_1}^{s_2} \rho\,\Phi\,ds}{\int_{s_1}^{s_2} \rho\,ds}. \tag{5}$$

Dans cette formule s_1 et s_2 représentent les distances, mesurées le long de la trajectoire L, des points P_1 et P_2 à un point fixe de la trajectoire. Pour un ensemble linéaire stationnaire cette formule devient:

$$\overline{\Phi}\Big|_s = \frac{\int_{s_1}^{s_2} \frac{1}{v}\,\Phi\,ds}{\int_{s_1}^{s_2} \frac{ds}{v}}. \tag{6}$$

La valeur que l'on tire de là pour $\overline{\Phi}\Big|_s$ est égale à $\overline{\Phi}\Big|_t$ pour l'intervalle correspondant; on le conçoit aisément en songeant, que $\frac{ds}{v}$ représente le temps nécessaire pour parcourir le chemin ds. L'ensemble linéaire stationnaire peut donc servir aussi à déterminer la valeur des grandeurs observées.

Je vais considérer maintenant une autre espèce d'ensembles. Nous partageons l'espace E_{2n-1} de la façon suivante en éléments de volume. Soit P un point de cet espace, L la trajectoire de systèmes passant par ce point. Menez par P un espace plan à $2n-1$ dimensions R_{2n-1}, perpendiculaire à L, et choisissez à l'intersection de E_{2n-1} et R_{2n-1} un élément de volume à $(2n-2)$ dimensions do comprenant P (p. ex. une sphère ou un parallélipipède à $2n-2$ dimensions). Menez les trajectoires passant par les bornes de do et construisez ensuite en un point P', situé sur L à une distance ds de P, un espace R'_{2n-1} perpendiculaire à L; cet espace coupe les trajectoires menées par do, ce qui découpe dans l'espace (E_{2n-1}, R'_{2n-1}) un élément de volume, égal à do jusqu'aux grandeurs de l'ordre ds près.

Le volume de l'élément d'espace E_{2n-1}, limité par les trajectoires des systèmes et les éléments do, est $do\,ds$. Nous nous figurons cet élément assez petit pour que la vitesse v puisse être considérée comme la même en tous les points et nous le remplissons de systèmes à une densité $\frac{A}{v}$, le nombre des systèmes dans $do\,ds$ est donc

$$do\,ds\,\frac{A}{v},$$

ou bien, si nous posons $do\,ds = d\omega$

$$d\omega\,\frac{A}{v}.$$

Par valeur moyenne de Φ dans un pareil ensemble j'entendrai

$$\overline{\Phi}\Big|_{\varepsilon} = \frac{\int_{\varepsilon} \frac{\Phi}{v}\,d\omega}{\int_{\varepsilon} \frac{d\omega}{v}}, \tag{7}$$

les intégrales devant s'étendre à tout l'espace E_{2n-1}. La définition a été choisie ainsi, parce que la portion qui fournit à la moyenne une bande de largeur do entre P et P' (s_1 et s_2, voyez la page précédente) est

$$\frac{do\int_{s_1}^{s_2} \frac{\Phi}{v}\,ds}{do\int_{s_1}^{s_2} \frac{ds}{v}}$$

ce qui tend vers $\overline{\Phi}\Big|_s$ lorsque do tend vers 0 [1]). Nous aurions pu donner à la constante A des valeurs différentes pour les diverses tranches dans lesquelles on doit décomposer E_{2n-1}; l'ensemble ainsi obtenu aurait été tout aussi bien stationnaire [2]). Je démontrerai que l'ensemble à constante A, que j'appellerai ensemble de surface d'énergie, est la limite vers laquelle tend un ensemble microcanonique. Mais pour cela je dois d'abord examiner de plus près la vitesse v dans la trajectoire des systèmes. Si nous nous trouvons en un point $p_1 \ldots p_\nu \ldots p_n$, $q_1 \ldots q_\nu \ldots q_n$ de la trajectoire, nous pouvons aisément indiquer les composantes de la vitesse v; elles sont notamment:

$$\left.\begin{aligned} \dot{p}_\nu &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\nu} \\ \dot{q}_\nu &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_\nu} \end{aligned}\right\} \nu \text{ de } 1 \text{ à } n$$

de sorte que

$$v^2 = \sum_1^n \left\{ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_\nu}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\nu}\right)^2 \right\}. \tag{8}$$

On peut mettre cette vitesse en rapport avec une grandeur géométrique, qui se rapporte à l'espace E_{2n-1} au point p_ν, q_ν.

Les coefficients de direction de la normale à cet espace au point considéré α_ν, β_ν (ν *do* 1 à n) sont notamment

$$\alpha_\nu = \frac{\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial q_\nu}}{\sqrt{\sum_1^n \left\{ \left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_\nu}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial q_\nu}\right)^2 \right\}}}$$

et

$$\beta_\nu = \frac{\dfrac{\partial p_\nu}{\partial \varepsilon}}{\sqrt{\sum_1^n \left\{ \left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_\nu}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial q}\right)_\nu^2 \right\}}}.$$

[1]) Je démontrerai ci-dessous que do est rigoureusement constant pour une tranche.

[2]) Un ensemble, dans lequel la constante A varie d'une tranche à une autre, s'obtient en découpant par l'espace E_{2n-1} une couche de l'ensemble, qui a été considéré à la page 163.

Si l'on se déplace d'une quantité Δ le long de cette normale, on arrive dans un espace E'_{2n-1}, $(\varepsilon + d\varepsilon)$, tel que

$$d\varepsilon = \Delta \sum_1^n \left\{ \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\nu} \alpha_\nu + \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_\nu} \beta_\nu \right\} = \Delta\, v.$$

Si Δ s'approche de 0 on trouve pour $\frac{\partial \varepsilon}{\partial N}$ la dérivée de ε suivant la normale à l'espace E_{2n-1}; il s'ensuit

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial N} = v. \tag{9}$$

Considérons maintenant la lamelle comprise entre les espaces E_{2n-1} où les énergies sont ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ et décomposons-la en éléments de la façon suivante. Prenons un point P dans l'espace E_{2n-1} et considérons la trajectoire de systèmes passant par ce point; nous prenons l'élément R_{2n-1} normal en P à la trajectoire L et un do autour de P à l'intersection de E_{2n-1} et R_{2n-1}; par les points limites de do nous menons les trajectoires de systèmes.

Celles-ci coupent en un élément do' un espace R'_{2n-1}, normal à L en un point P' de cette trajectoire. Nous construisons ensuite par les points de do et do' les normales à E_{2n-1}; celles-ci coupent E'_{2n-1} et il se forme ainsi des éléments d'espace à $2n-1$ dimensions, dont les volumes sont $\Delta\, do$ et $\Delta'\, do'$, Δ et Δ' étant les distances de E_{2n-1} et E'_{2n-1} à P et P'. Dans l'espace de temps dt il passe par ces éléments les systèmes qui se trouvent dans les volumes $v\, do\, \Delta\, dt$ et $v'\, do'\, \Delta'\, dt$. Or, en vertu du théorème de Liouville ces volumes sont égaux, donc

$$do\, \Delta\, v = do'\, \Delta'\, v'.$$

Mais d'après (9) on peut écrire à la place de cette égalité

$$do\, d\varepsilon = do'\, d\varepsilon$$

$$do = do'.$$

Figurons-nous ensuite que l'espace compris entre E_{2n-1} et E'_{2n-1} soit partout rempli de systèmes avec une densité constante ρ_{2n}; nous obtenons alors ce que Gibbs appelle un ensemble microcanonique. Dans un élément $do\, \Delta\, ds$ de cette lamelle il y a $\rho_{2n}\, do\, \Delta\, ds$ systèmes, ds étant

un élément de longueur sur la trajectoire L. Ce nombre peut s'écrire

$$\rho_{2n}\, d\varepsilon\, \frac{do\, ds}{v}.$$

Faisons maintenant tendre $d\varepsilon$ vers 0 et ρ_{2n} vers l'infini, mais de telle façon que $\rho_{2n}\, d\varepsilon = A$ soit une constante finie, il vient alors dans l'espace E_{2n-1} une répartition, dont la densité ρ_{2n-1} s'exprime par

$$\rho_{2n-1} = \frac{A}{v}.$$

L'ensemble microcanonique se rapproche donc de l'ensemble considéré à la page 167.

J'entendrai par probabilité d'un système dans un ensemble le nombre de systèmes qui se trouvent dans cet ensemble par unité de volume dans un élément, entourant le point où le système considéré est représenté, divisé par le nombre total des systèmes de l'ensemble.

Si l'on représente cette probabilité par w, et que w_1 et w_2 soient les probabilités de deux états, on a dans l'ensemble linéaire

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{v_2}{v_1}, \tag{10}$$

dans l'ensemble de surface

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{v_2}{v_1} \tag{11}$$

et dans l'ensemble microcanonique et l'ensemble de temps

$$w_1 = w_2. \tag{12}$$

On peut représenter la probabilité d'un système déterminé par

$$w = \frac{C_1}{v}$$

pour l'ensemble linéaire, par

$$w = \frac{C_2}{v}$$

pour l'ensemble de surface, et par

$$w = C_3$$

pour l'ensemble microcanonique [1]).

---

[1]) Pour déterminer les constantes C_2 et C_3 on peut opérer de la façon suivante. Le nombre de systèmes dans un élément $d\omega$ de l'ensemble de surface est $\frac{NC_2}{v}\, d\omega$ et dans un élément $dp_1 \ldots dq_n$ de l'ensemble microcanonique est $N^1 C_3\, dp_1 \ldots dq_n$, si N et N^1 sont les nombres totaux des systèmes des ensembles. Il en résulte, comme on le comprend aisément,

$$C_2^{-1} = \int_E \frac{d\omega}{v} = \int_E \frac{d\omega}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial N}},$$

l'intégration devant s'étendre sur tout l'espace E_{2n-1}. Ensuite

$$C_3^{-1} = \int dp \ldots dq_n =$$

$$= \int_\varepsilon d\omega\, \Delta = d\varepsilon \int_E \frac{d\omega}{v},$$

où l'intégrale $\int_\varepsilon$ s'étend sur la lamelle entre E_{2n-1} et E'_{2n-1}, tandis que l'intégrale $\int_E$ doit être prise de nouveau sur l'espace E_{2n-1}.

Dans la détermination de la constante C_1 on doit distinguer deux cas. Il se peut en premier lieu que la trajectoire L soit fermée; alors

$$\int w ds = 1 = C_1 \int \frac{ds}{v} = C_1 T$$

ou bien

$$C_1^{-1} = T;$$

l'intégration doit s'effectuer le long de la trajectoire; T est le temps pendant lequel la trajectoire est parcourue une fois.

En second lieu la trajectoire peut être ouverte; alors T devient infiniment grand, et l'on doit se borner à (10). Mais si la trajectoire revient à chaque période T' dans le voisinage de la position initiale sans jamais l'atteindre exactement, il est possible que dans les périodes successives T' on passe à peu près par les mêmes phases. Dans ce cas on pourrait entendre par

$$w = \frac{1}{vT'}$$

la probabilité d'un état déterminé.

S'il y a quelque chose de naturel dans l'emploi des ensembles linéaires pour la détermination de la probabilité d'un système réel, il résulte de ce qui précède que les ensembles de surface aussi sont d'un emploi naturel dans ce but.

On peut encore remarquer que dans tous les ensembles considérés la grande majorité des systèmes sont équivalents pour l'observation. Si l'on admet que ces systèmes équivalents sont également probables, on obtient un grand groupe de systèmes qui sont plus probables que tous les autres systèmes de l'ensemble.

3. Je vais examiner de plus près, dans quelques cas particuliers, la vitesse dans la trajectoire des systèmes. Nous avons trouvé pour expression de la vitesse

$$v^2 = \sum_1^n (\dot{p}_\nu{}^2 + \dot{q}_\nu{}^2).$$

Admettons que l'énergie cinétique puisse se mettre sous la forme

$$\varepsilon_p = \frac{m}{2} \sum_1^n \dot{q}_\nu{}^2; \tag{13}$$

alors

$$v^2 = \frac{2}{m} \varepsilon_p + \sum_1^n \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_r}\right)^2. \tag{14}$$

Commençons par le cas où $\frac{n}{3}$ points matériels sont enfermés dans un volume donné. Nous supposons que les points sont sans action les uns sur les autres, mais qu'ils subissent de la part des parois des actions répulsives, qui deviennent infiniment grandes, lorsque le point a pénétré jusqu' à une distance δ (très petite) dans la paroi; en dehors de la paroi la force est nulle. Les points s'avanceront donc dans la paroi jusqu' à ce que leur énergie cinétique est épuisée; ils possèdent alors une énergie potentielle finie. Mais lorsqu' il y a choc $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\nu}\right)^2$ est très grand par rapport à l'énergie potentielle.

Nous mettrons l'expression de v sous la forme:

$$v^2 = \frac{2}{m} \varepsilon - \frac{2}{m} \varepsilon_q + \sum_1^n \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\nu}\right)^2.$$

On voit d'après cela que v est constant $\left(= \sqrt{\frac{2}{m}}\right)$ aussi longtemps qu'il n'y a pas de points qui choquent les parois. Dans le temps qu'il s'opère un ou plusieurs chocs contre la paroi, v est beaucoup plus grand que $\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$, puisque le troisième terme (positif) l'emporte considérablement sur le second terme (négatif). Nous supposerons que les chocs sont de très courte durée. Le chemin $\int v\,dt$, parcouru sur la trajectoire L par le point-système pendant un choc, reste fini (même si δ tend vers 0). Le point-système décrit une trajectoire où, dans les temps où il n'y a pas de chocs, les p_ν restent constants et les q_ν varient linéairement avec le temps, tandis que par suite d'un choc le point-système saute, en un temps très court, vers un nouveau point, où tous les q_ν et p_ν sont les mêmes, sauf ceux du point matériel choquant. Dans les deux modes de mouvement la trajectoire ne peut pas se couper elle-même; si elle revient au même point elle est fermée, et elle est parcourue à nouveau.

On peut maintenant distinguer deux cas limites: en premier lieu, il se peut que le choc soit de très courte durée par rapport au temps qui s'écoule en moyenne entre deux chocs successifs; en second lieu, on peut considérer le cas contraire.

Dans le premier cas on aura que pendant un temps, qui est de l'ordre de la moyenne durée entre deux chocs successifs, v aura la valeur $\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$, et pour le reste elle ne s'en écartera considérablement que pendant des temps très courts. Si l'on représente v comme fonction des temps par une courbe, celle-ci se composera de portions parallèles à l'axe t (pour les intervalles de temps donnés), alternées par des relèvements très brusques, dont l'ordonnée maxima correspond à la plus grande valeur de $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_\nu}\right)^2$. Si l'on fait attention au mouvement pendant des temps qui sont très longs par rapport à l'intervalle compris entre deux chocs, on trouvera dans la courbe considérée un grand nombre de sommets de diverses hauteurs. Si le temps considéré est assez long, pour divers intervalles de temps égaux chaque espèce de sommet déterminée sera également distribuée sur toutes les parties de la trajectoire et la portion de trajectoire, parcourue avec la vitesse $\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$, sera la même

dans les deux cas, à des écarts près qui sont petits par rapport aux grandeurs considérées. Si par exemple le nombre de sommets d'une certaine espèce est N_b dans l'unité de temps, il se présentera des écarts de l'ordre $\sqrt{N_b}$, si l'on compare les nombres des sommets b pour divers intervalles de durée 1. Si l'on fait tendre vers zéro la durée du choc et (par accroissement de n) la durée moyenne entre deux chocs successifs, mais de telle façon que la première durée reste infiniment petite par rapport à la seconde, il vient une courbe vt présentant, dans une étendue finie, une infinité de maxima et minima.

Dans le second cas limite il y aura toujours un grand nombre de particules qui choqueront la paroi, mais dont les phases seront notablement différentes. Si N est le nombre de chocs de phase donnée par unité de temps, il se présentera des écarts de l'ordre de $\sqrt{N}$ (tant positifs que négatifs). Le chemin parcouru par le point-système sur la trajectoire L dans l'unité de temps sera le même pour la grande majorité de ces intervalles de temps. Les écarts sont tels que la racine de leur moyen carré est petite par rapport au chemin lui-même.

Considérons maintenant un système où n molécules parfaitement rigides et élastiques, de diamètre σ, sont contenues dans un volume V. Nous considérons un ensemble linéaire. Les points de la ligne représentent les phases du système. En quelques-uns d'entr'eux le nombre de molécules dans chacun des k éléments égaux, dans lesquels on peut diviser le volume V, est précisément $\frac{n}{k} = \nu$; en d'autres il y a des écarts que je représenterai par $\tau_\varkappa$ pour l'élément $V_\varkappa$. Les nombres $\tau_\varkappa$ satisfont à la condition $\sum_1^k \tau_\varkappa = 0$. J'admets que les éléments de volume considérés sont grands par rapport au chemin moyen. Alors une distribution avec des valeurs déterminées des nombres $\tau_\varkappa$ se maintiendra pendant quelque temps Nous pouvons donc prendre sur la ligne L des portions relativement longues, telles que sur chacune d'elles les valeurs $\tau_\varkappa$ peuvent être considérées comme restant constantes. Soient l une portion ne présentant pas d'écarts et l' une autre sur laquelle existent certaines valeurs des écarts $\tau_\varkappa$.

Sur ces portions nous devons maintenant déterminer la somme

$$\sum_1^n \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\nu}\right)^2.$$

Par suite d'écarts fortuits dans le nombre de chocs cette somme présentera des oscillations irrégulières. La valeur moyenne autour de laquelle cette somme oscille est toutefois facile à indiquer; on verra qu'elle est différente pour l et l'. La partie de la moyenne valeur de la somme provenant de chacun des éléments $V_\varkappa$ est déterminée par le nombre moyen de chocs qui se produisent par unité de temps. Suivant la théorie élémentaire bien connue du chemin moyen ce nombre sera proportionnel à $(\nu + \tau_\varkappa)^2$. Si l'on suppose que dans ces chocs toutes les configurations se présentent un nombre de fois assez considérable, on pourra admettre que la portion contribuée par le choc à la vitesse v^2 dans le $\varkappa^{me}$ élément peut être mise sous la forme

$$\alpha\,(\nu + \tau_\varkappa)^2.$$

Le coefficient α dépend de la nature des forces pendant le choc. Nous trouvons donc pour $\sum\limits_1^n \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\nu}\right)^2$ dans le système considéré

$$\alpha \sum_1^k (\nu + \tau_\varkappa)^2,$$

pour la vitesse v_τ

$$v_\tau = \frac{2\varepsilon_p}{m} + \alpha \sum_1^k (\nu + \tau_\varkappa)^2,$$

et pour le système qui présente les mêmes écarts, mais changés de signes,

$$v_{-\tau} = \frac{2\varepsilon_p}{m} + \alpha \sum_1^k (\nu - \tau_\varkappa)^2.$$

Si l'on songe que $\Sigma\tau_\varkappa = 0$, on trouve

$$v_\tau = v_{-\tau}\,\frac{2\varepsilon_p}{m} + \alpha \sum_1^k \nu^2 + \alpha \sum_1^k \tau_\varkappa{}^2 = v_0 + \alpha \sum_1^k \tau_\varkappa{}^2,$$

où v_0 est la vitesse moyenne pour le système homogène. La valeur moyenne de la vitesse pour le système qui s'en écarte est donc toujours plus grand que celle du système homogène. Nous avons fait abstraction des chocs contre la paroi et cela est permis, puisque leur nombre est beaucoup plus petit que celui des chocs mutuels et que d'ailleurs la contribution qu'ils fournissent, prise pour un temps suffisamment long, est sensiblement la même pour les trois systèmes. Le chemin qui est

parcouru en un long temps T est $v_0 T$ pour le système homogène et $\left(v_0 + \alpha \sum_1^k \tau_\varkappa^2\right) T$ pour les deux systèmes qui s'en écartent; les écarts de ces valeurs sont petits par rapport à ces valeurs elles-mêmes. Le chemin est donc le plus petit pour le système le plus fréquent et est le même pour des systèmes qui s'en écartent, mais également probables.[1])

4. Au § 2, j'ai parlé de divers ensembles et on a vu, que d'une part à cause de leurs rapports avec l'ensemble de temps et d'autre part par suite du fait, que la grande majorité de leurs systèmes sont équivalents, ils conviennent pour déduire les propriétés d'un système réel. Dans ce paragraphe-ci je vais indiquer un autre raisonnement, qui montrera l'importance des ensembles de surface d'énergie (et des ensembles microcanoniques) pour l'étude des systèmes réels.

Lorsque nous désirons obtenir en realité un système d'énergie déterminée, nous partons d'un système de même espèce et nous lui fournissons ou enlevons de l'énergie, en même temps que nous portons les coordonnées extérieures à la grandeur voulue. Supposons maintenant qu' il nous soit possible de construire un système ayant précisément l'énergie demandée. Si nous ne prenons pas des précautions particulières pour obtenir un système de constitution intérieure donnée, le système qui résulte de notre opération sera un des nombreux systèmes possédant l'énergie considérée; mais il nous sera impossible d'indiquer exactement quel est le système qui prend naissance. A vrai dire nous n'avons même pas la faculté d'arranger à volonté l'état interne, puisqu'il nous est impossible d'agir directement sur chacun des degrés de liberté (p. ex. sur la phase des molécules); nous ne pouvons régler à volonté, dans de larges limites, que certaines grandeurs comme la quantité d'énergie, la densité, la concentration etc., et encore avec un certain degré de précision. Si donc nous donnons dans un très grand nombre de cas une certaine énergie ε à un système, il s'établira chaque

[1]) Représentant par w_0 la probabilité du système homogène, celle d'un système spécifié par les nombres $\tau_\varkappa$ sera

$$w = w_0 \, e^{-\frac{n}{k} \sum_1^k \tau_\varkappa^2 \beta} \quad ;$$

β est une fonction du volume, du diamètre des molécules et de la température.

fois d'autres états, et il en sera de même si nous portons simultanément à l'énergie ε un grand nombre de systèmes semblables [1]). Il se forme de cette façon un ensemble, que nous pouvons appeler convenablement un ensemble „réel" de surface d'énergie.

Au lieu de donner à N systèmes l'énergie ε, nous pouvons aussi choisir dans la nature N systèmes possédant cette énergie; nous obtenons ainsi un ensemble „naturel" de surface d'énergie. Bien que les ensembles naturel et réel ne soient pas identiques, il me semble que les considérations suivantes peuvent s'appliquer à tous deux. Voilà pourquoi je ne considérerai dans la suite que les ensembles réels de surface d'énergie. Si nous construisons à diverses reprises un ensemble réel, le nombre de systèmes situés dans un élément déterminé de l'espace E_{2n-1} variera d'un cas à un autre. On ne saurait dire quel est ce nombre, aussi longtemps qu'on ne sait rien de plus de la façon dont l'énergie est fournie ou enlevée aux systèmes. Mais si l'on opère sans aucun plan déterminé, dans la grande majorité des cas possibles la distribution des systèmes sur l'espace E_{2n-1} sera peu différente. La distribution qui se présente dans la plupart des cas doit être stationnaire, et l'ensemble stationnaire le plus simple dans E_{2n-1} est l'ensemble de surface d'énergie que nous avons considéré au § 2. [2])

J'introduirai maintenant l'hypothèse que l'ensemble réel est un ensemble de surface d'énergie.

Si l'on était parti de l'hypothèse, que l'énergie des systèmes considérés est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$, on aurait obtenu une autre espèce d'ensembles réels, que l'on appellerait des ensembles microcanoniques réels. L'ensemble stationnaire le plus fréquent en est alors un pour lequel la lamelle entres les espaces E_{2n-1} d'énergies ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ est rempli de systèmes avec une densité constante (voir Gibbs chapp. XI et XII) [3]).

---

[1]) Ajoutez à cela qu'il peut se présenter cette circonstance, que les systèmes dont nous partons présentent des différences.

[2]) Les ensembles où la constante A est différente pour diverses couches sont également stationnaires. Ceux-ci doivent être considérés lorsqu'on ne sait rien de particulier au sujet des autres constantes d'intégration.

[3]) La distribution dans un ensemble réel pourra varier par le mouvement des points-systèmes, lorsque cet ensemble ne correspond pas à un système de surface d'énergie. Un ensemble réel quelconque ne peut pas passer par le mouvement à un ensemble de surface d'énergie, lorsque la distribution dans les couches du § 3 s'écarte de celle dans l'ensemble de surface d'énergie. Mais de pareils systèmes sont très rares parmi tous les ensembles qui peuvent être formés

L'hypothèse introduite permet de déduire les propriétés d'un système réel de celles de la moyenne correspondante dans un ensemble de surface d'énergie ou microcanonique. En effet, on peut obtenir un système quelconque en choisissant un système dans un ensemble réel; cet ensemble réel est un ensemble de surface d'énergie ou un ensemble microcanonique; les propriétés d'un système réel sont donc celles d'un système arbitrairement choisi dans un de ces deux ensembles.

Si nous savons que l'état d'un système est stationnaire, le système correspondra par ses propriétés au système le plus fréquent; à la longue un système quelconque passera dans cet état, précisément, pourrait-on-dire, parce qu'il peut être considéré comme appartenant à l'ensemble réel. La notion de probabilité d'un système réel, qui à proprement parler n'a de sens que pour des systèmes qui sont situés sur la même trajectoire que le système considéré, peut encore être étendue comme suit: le système résulte d'une construction qui, si on la répète un nombre considérable de fois, conduit à un ensemble réel, que nous identifions avec un ensemble de surface d'énergie (ou microcanonique); la probabilité, qu'un système se trouve dans un état donné, devient donc identique à la probabilité de cet état dans l'ensemble de surface d'énergie (ou microcanonique). [1])

---

dans E_{2n-1} d'un nombre de systèmes donnés. Des ensembles où la distribution sur les diverses couches correspond à celle dans l'ensemble de surface d'énergie, mais s'en écarte dans les couches mêmes, peuvent entrer par le mouvement des points-systèmes dans des états, où ils diffèrent fort peu de l'ensemble de surface d'énergie, mais périodiquement ils s'en écarteront davantage; ces ensembles qui s'écartent des autres sont également rares. Dans un ensemble microcanonique réel, présentant une distribution des systèmes qui s'écarte de la distribution homogène, il se formera, dans des éléments de volume déterminés, pas trop petits, une distribution s'écartant infiniment peu de la distribution homogène (voir Gibbs, chap. XII).

[1]) Si l'on veut éviter l'hypothèse mentionnée, on peut raisonner comme suit. Figurons-nous que l'ensemble réel soit construit $\mathfrak{N}$ fois, et admettons que chaque ensemble réel puisse être obtenu en choisissant N fois arbitrairement un point dans l'espace E_{2n-1} et en réunissant en un ensemble les points ainsi obtenus (ou en faisant la même chose dans la lamelle entre les espaces E_{2n-1} correspondant aux énergies ε et $\varepsilon + d\varepsilon$). Chaque ensemble réel figure un certain nombre de fois parmi les $\mathfrak{N}$ ensembles formés. La probabilité W_ν d'un ensemble réel donné est posée proportionnelle à ce nombre divisé par $\mathfrak{N}$. Soit w_ν la probabilité d'un état déterminé dans un ensemble réel donné; j'appellerai $\sum_{1}^{\mathfrak{N}}{}_\nu w_\nu W_\nu$ la probabilité de l'état, la sommation devant être étendue à tous les

5. Je vais faire maintenant quelques remarques sur les ensembles canoniques. L'idée est généralement exprimée, et HERTZ partage la même opinion, qu'on ne peut attribuer aucune signification physique aux ensembles canoniques et que leur introduction se justifie tout au plus par la simplification qu'ils permettent d'apporter dans bien des calculs. [1]) Je crois qu'une petite modification au raisonnement que nous avons fait, pour mettre en lumière la signification des ensembles microcanoniques, notamment en les mettant en rapport avec les ensembles réels, nous permettra d'attribuer un sens physique analogue aux ensembles canoniques. Si nous savons que par la collaboration de causes exactement déterminées il se formerait dans la nature un système ayant exactement l'énergie ε_0, il est naturel de supposer que par suite des faibles écarts fortuits entre les actions il se formera, non un système ayant exactement l'énergie ε_0, mais un autre ayant l'énergie ε, et en général $\varepsilon_0 - \varepsilon$ sera petit par rapport à ε_0. Les écarts seront d'ailleurs aussi bien positifs que négatifs.

Construisons maintenant un ensemble réel en essayant de donner l'énergie ε_0 à N systèmes, ou bien en cherchant dans la nature N systèmes ayant cette énergie; nous admettrons qu'il y a tout autant de chance pour qu'il se forme ou qu'on choisisse un système ayant l'énergie $\varepsilon_0 + \varepsilon'$ qu'un système ayant l'énergie $\varepsilon_0 - \varepsilon'$; cette hypothèse est plausible aussi longtemps que ε' est petit. Si l'hypothèse est exacte, il est facile de faire voir, que les ensembles canoniques joueront un rôle dans la détermination de la probabilité d'un système.

Par analogie avec d'autres cas (on n'a qu'à songer à la loi des erreurs) il semble admissible de supposer, que dans un ensemble réel le nombre des systèmes, dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$, peut être représenté par

$$N A e^{-k(\varepsilon - \varepsilon_0)^2} d\varepsilon. \tag{15}$$

Il n'est pas possible de démontrer cette formule, si l'on ne sait rien

---

ensembles. L'hypothèse à laquelle nous recourons dans le texte revient à ceci, que nous posons $W = 1$ pour l'ensemble de surface d'énergie (microcanonique) et que nous entendons par w la probabilité dans cet ensemble.

[1]) Cette simplification n'est souvent pas très grande, et la plupart des questions, qui peuvent être traitées avec les ensembles canoniques, peuvent être résolues de la même façon, sans grandes modifications, à l'aide des ensembles microcanoniques.

de précis de la façon dont l'énergie est fournie au système ou dont l'énergie (ε_0) des systèmes choisis dans la nature est mesurée [1]).

En faisant à ce sujet certaines hypothèses, on pourra déduire (15), mais on ne devra pas attacher grande importance à cette déduction [2]).

Raisonnant ensuite d'une façon analogue à celle suivie pour les ensembles microcanoniques réels, on trouve que le nombre des systèmes dans l'ensemble réel, pour lequel les coordonnées et les moments sont compris entre p_1 et $p_1 + dp_1 \ldots q_n + dq_n$, est représenté par

$$NA\, e^{-k(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}\, dp_1 \ldots dp_n.$$

Si nous représentons par $e^{\Phi(\varepsilon)}\, d\varepsilon$ la grandeur de la région de l'espace à $2n$ dimensions, où l'énergie des systèmes est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$, $\Phi(\varepsilon)$ étant une fonction de ε, et que nous nous figurions un ensemble dont $f(\varepsilon)$ systèmes sont situés dans cette région, cet ensemble sera identique à l'ensemble réel (15), si

$$\frac{f(\varepsilon)\, e^{\Phi(\varepsilon)}}{f(\varepsilon_0)\, e^{\Phi(\varepsilon_0)}} = e^{-k(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}. \tag{16}$$

---

[1]) Admettons que nous construisions l'ensemble en choisissant des systèmes qui existent dans la nature; alors la détermination de l'énergie sera soumise à une erreur de mesure et l'analogie avec la loi des erreurs sera encore un peu plus évidente. Mais il y a alors une difficulté, qui réside dans la question: quelle sera la nature des systèmes naturels ayant une énergie déterminée?

[2]) Pour en avoir un exemple, on n'a qu'à considérer le cas suivant. En puisant dans uu réservoir contenant une provision inépuisable d'énergie on fournit de l'énergie à N systèmes.

On le fait par portions égales α, de telle sorte qu'en tout on ait fourni Nn portions aux systèmes dont l'énergie initiale est nulle. L'apport d'énergie se fait en Nn opérations. Dans chaque opération on choisit arbitrairement un des N systèmes, on lui fournit l'énergie α, puis on le replace auprès des autres. Cette opération, on la répète Nn fois. Dans un cas déterminé chaque système ne recevra pas exactement la quantité $\varepsilon_0 = n\varepsilon$, mais on pourra dire pour combien de systèmes, dans le partage considéré, l'énergie est comprise entre $n'\alpha$ et $(n'-1)\alpha$. Si l'on répète ce processus un grand nombre de fois, on trouvera que parmi tous les partages de l'énergie entre les N systèmes ce partage-là sera le plus probable, pour lequel le nombre de systèmes possédant une énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ est donné par (15). Si l'on rend α infiniment petit, on peut admettre avec certitude que l'ensemble réel obtenu est caractrisé par (15).

Il résulte de (16) que

$$\log f(\varepsilon) - \log f(\varepsilon_0) + \Phi(\varepsilon) - \Phi(\varepsilon_0) = -k(\varepsilon - \varepsilon_0)^2;$$

développant pour de petites valeurs de $\varepsilon - \varepsilon_0$ on obtient:

$$(\varepsilon - \varepsilon_0)\left\{\left(\frac{d \log f(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0} + \left(\frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0}\right\} +$$
$$+ \tfrac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon_0)^2\left\{\left(\frac{d^2 \log f(\varepsilon)}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0} + \left(\frac{d^2\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0}\right\} = -k(\varepsilon - \varepsilon_0)^2.$$

Il s'ensuit

$$\left(\frac{d \log f(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0} = -\left(\frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0}$$

et

$$\left(\frac{d^2 \log f(\varepsilon)}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0} = -\left(\frac{d^2\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0} - 2k.$$

En première approximation on a donc

$$f(\varepsilon) = f(\varepsilon_0)\, e^{-\left(\frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0}(\varepsilon - \varepsilon_0)}. \tag{17}$$

Si l'on admet que cette formule est valable pour toutes les valeurs de ε, de sorte qu'on pose $\frac{d^2 \log f(\varepsilon)}{d\varepsilon^2} = 0$, elle fournit comme nombre des systèmes dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$:

$$f(\varepsilon_0)\, e^{\left(\frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0}} e^{-\left(\frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0}\varepsilon + \Phi}\, d\varepsilon.$$

Si l'on pose $\left(\frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0} = \frac{1}{\Theta}$ et $f(\varepsilon_0)\, e^{\left(\frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0}} = N e^{\frac{\Psi}{\Theta}}$, on trouve que ce nombre est égal à

$$N e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta} + \Phi(\varepsilon)}\, d\varepsilon, \tag{18}$$

ce qui exprime que la distribution est canonique. La relation que l'on

doit admettre entre k et $\left(\frac{d^2\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0}$ ne résulte pas, pour autant que j'en puisse juger, de leur signification physique [1]).

Gibbs a démontré que la grandeur $\left(\frac{\partial\Phi(\varepsilon)}{\partial\varepsilon}\right)^{-1}_{\varepsilon=\varepsilon_0}$ a des propriétés analogues à celles de la température. Mais pour un ε_0 donné cette grandeur a une valeur déterminée, et cette valeur est égale à celle du module de l'ensemble que nous avons à employer. L'ensemble qui est défini par (15) et l'ensemble canonique (18) diffèrent un peu l'un de l'autre, mais cette différence a d'autant moins d'importance que le nombre des degrés de liberté du système considéré est plus grand.

Les écarts se font sentir le plus fortement pour les systèmes pour lesquels $\varepsilon - \varepsilon_0$ est notable par rapport à ε_0, mais des systèmes pour lesquels il en est ainsi sont très peu nombreux dans les deux ensembles. Sans craindre de grandes erreurs dans nos résultats nous pouvons donc supposer que l'ensemble réel est canonique. Et si nous nous figurons que dans l'ensemble réel les systèmes compris dans chaque lamelle ε, $\varepsilon + d\varepsilon$ sont distribués d'une façon homogène, nous obtenons que la probabilité d'un système dans un ensemble réel est:

$$e^{\frac{\Psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots . dq_n. \tag{19}$$

L'accord des ensembles canoniques et réels se démontre donc tout aussi peu complètement que celui des ensembles microcanoniques et de surface d'énergie. Il existe en ce sens, que le nombre des systèmes dans la couche $\varepsilon \ldots (\varepsilon + d\varepsilon)$ peut être représenté par $f(\varepsilon)d\varepsilon$, $f(\varepsilon)$ étant une fonction telle, qu'elle est maximum pour $\varepsilon = \varepsilon_0$, et cela aussi bien pour les ensembles canoniques que pour les ensembles réels; dans les ensembles microcanoniques elle est nulle en dehors de $\varepsilon = \varepsilon_0$, ce qui fait que jusqu'à un certain point ces ensembles ont un sens physique moins

---

[1]) Gibbs, chap. IX (350), a démontré que pour un ensemble canonique on a approximativement:

$$-\left(\frac{d^2\Phi}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0} = \frac{1}{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}.$$

Dans l'ensemble réel (15) la valeur moyenne de $(\varepsilon - \varepsilon_0)^2$ est égale à $2n$; les carrés des écarts dans l'ensemble réel et dans l'ensemble canonique sont donc égaux.

prononcé que les ensembles canoniques, à condition qu'on ne considère pas comme point de départ simplement le système et par conséquent l'ensemble de temps, mais que l'on songe qu'un système donné possède une énergie imparfaitement déterminée entre certaines limites.

6. Dans son article cité M. Hertz donne quelques considérations à propos de ce théorème, que deux systèmes qui ont même température donnent après réunion un système ayant encore la même température.

Il se figure cette réunion réalisée de telle façon, que les systèmes soient réunis en un nouveau système, pour lequel l'énergie de combinaison mutuelle est petite par rapport à $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$. En même temps la réunion rend possible l'échange d'énergie. [1])

En réalité la grandeur que dans ses considérations il appelle température n'est pas la température thermodynamique. Celle-ci n'a de signification que dans un système en équilibre. La grandeur τ de M. Hertz est liée à l'énergie cinétique moyenne de l'ensemble; elle est notamment donnée par:

$$\varepsilon_p = \frac{n}{2}\frac{V}{\omega} = \frac{n}{2}\tau,$$

où n est le nombre des degrés de liberté et V le volume de la dimension de phases pour laquelle l'énergie des systèmes est plus petite que ε, et $\frac{\partial V}{\partial \varepsilon} = \omega$.

M. Hertz examine de façon très élégante quelles sont les conditions auxquelles il doit être satisfait, pour que pour deux ensembles microcanoniques possédant les énergies ε_1 et ε_2, et pour lesquels $\tau_1(\varepsilon_1)$ et $\tau_2(\varepsilon_2)$, la température $\tau_{12}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ de l'ensemble résultant de leur réunion, et pour lequel l'énergie est $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$, soit donnée par

$$\tau_{12}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = \tau_1(\varepsilon_1) = \tau_2(\varepsilon_2).$$

Pour que ce théorème nous apprenne quelque chose au sujet de l'équilibre de température dans des systèmes stationnaires, il faut démontrer encore que l'énergie cinétique moyenne par degré de liberté dans l'ensemble est égale à celle du système le plus fréquent (c. à d. stationnaire), pour le cas où les conditions de Hertz sont valables. [2])

---

[1]) P. Hertz, loc. cit., p. 243.

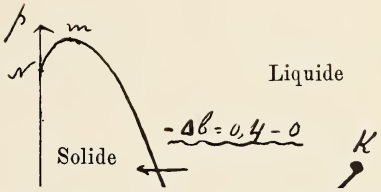
[2]) C'est ce que j'ai montré pour les gaz dans ma dissertation, Leyde, 1907.

Si l'on considère ceci comme démontré et que l'on réunisse donc deux mélanges d'énergies ε_1 et ε_2 et ayant même valeur de τ, il se formera un ensemble pour lequel la valeur de τ sera la même. L'énergie cinétique moyenne dans les ensembles est donc aussi la même, et par suite aussi l'énergie cinétique du système le plus fréquent et la température des systèmes stationnaires. Deux systèmes ayant primitivement la même température donneront donc un système ayant cette même température.

Même dans le cas de réunion de systèmes non stationnaires on peut déduire quelque chose; si la température devient la même lorsque les deux systèmes deviennent stationnaires, les deux systèmes appartiennent à des ensembles ayant le même τ. Le système provenant de leur réunion appartient encore à un ensemble ayant la même valeur de τ, de sorte que la température que prend le système, résultant de la réunion des systèmes non stationnaires, lorsqu'il est lui-même devenu stationnaire, sera la même que les températures que les systèmes prennent individuellement dans cet état.

Pour les ensembles canoniques aussi on a quelque chose de semblable. Gibbs a démontré que le module Θ a à tous les points de vue les propriétés de la température; mais comme l'énergie moyenne de l'ensemble est égale à $\frac{n}{2}\Theta$ et que cette moyenne est égale aux grandeurs correspondantes dans le système le plus fréquent, Θ peut servir à définir la température d'une système stationnaire.

Groningue, décembre 1910.


p
m
n
Liquide
Solide
-Δb = 0,4 - 0
K

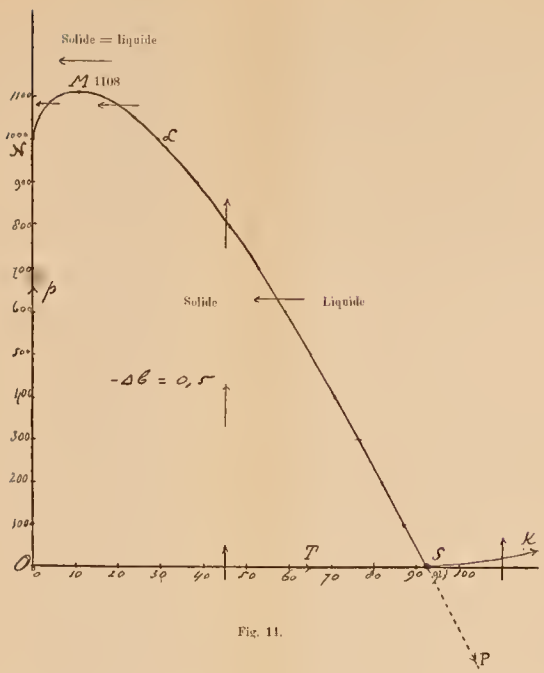


Fig. 11.

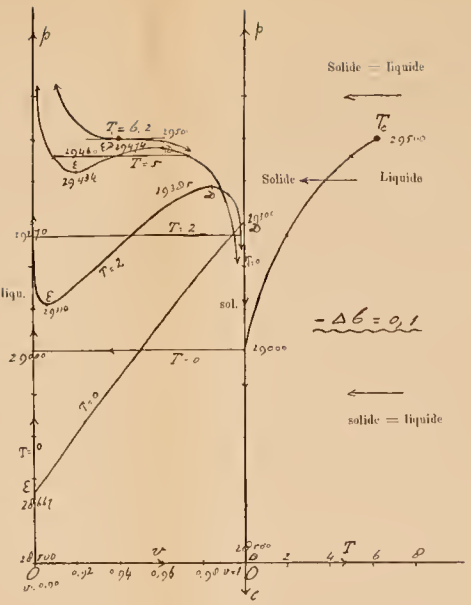


Fig. 15.

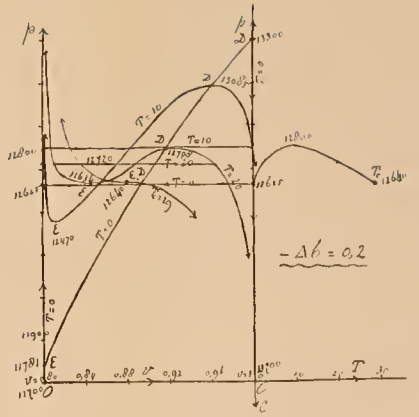


Fig. 16.

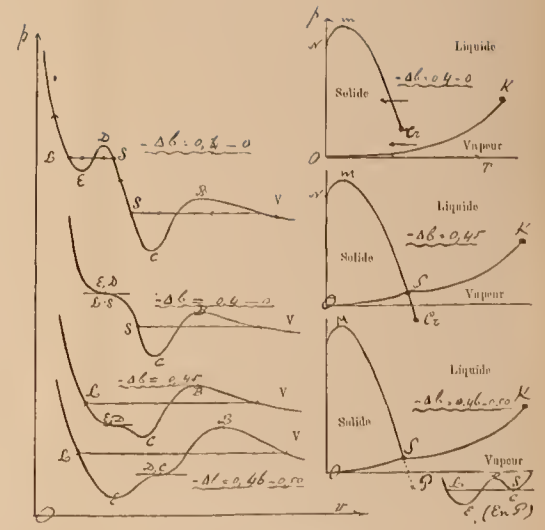


Fig. 20 (schematique).

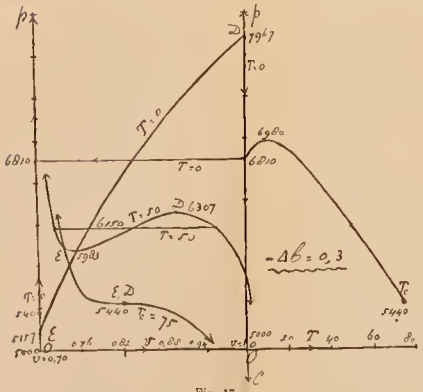


Fig. 17.

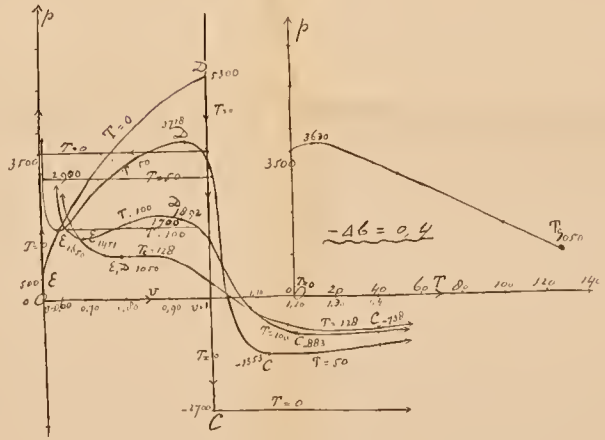


Fig. 18.

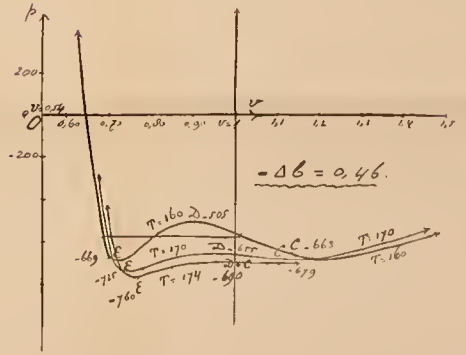


Fig. 19.

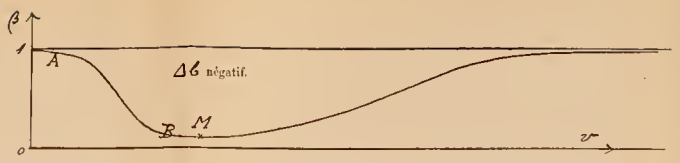


Fig. 21.

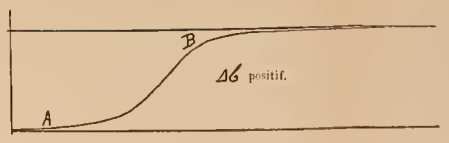


Fig. 22.

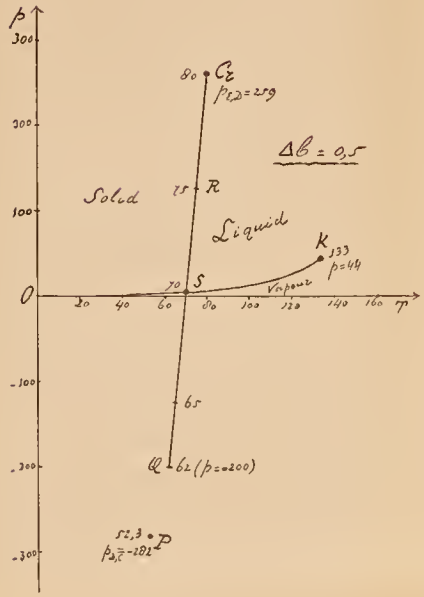


Fig. 23.

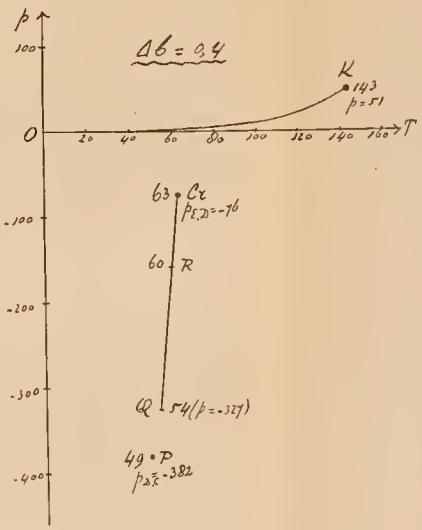


Fig. 24.

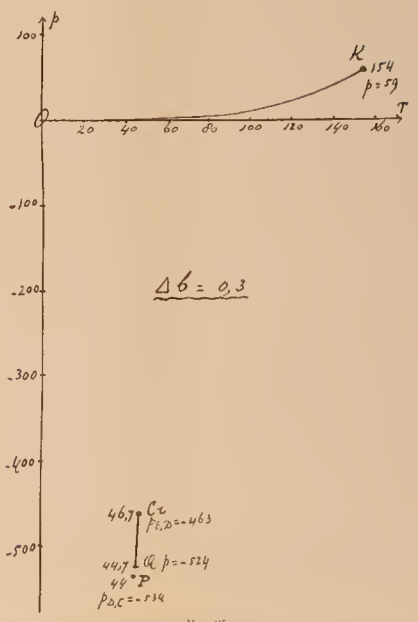


Fig. 25.

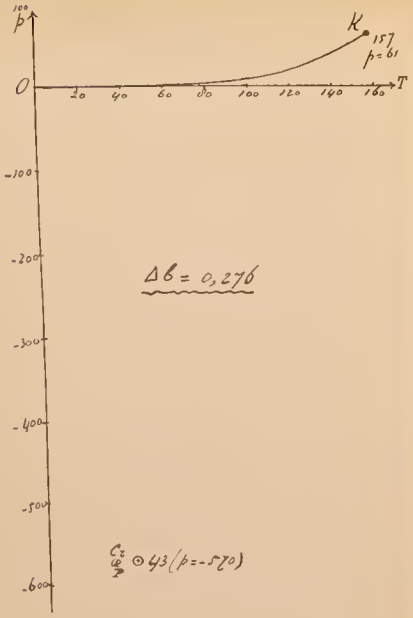


Fig. 26.

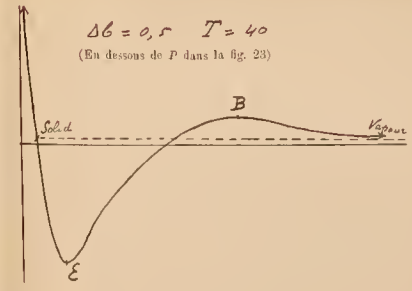


Fig. 27

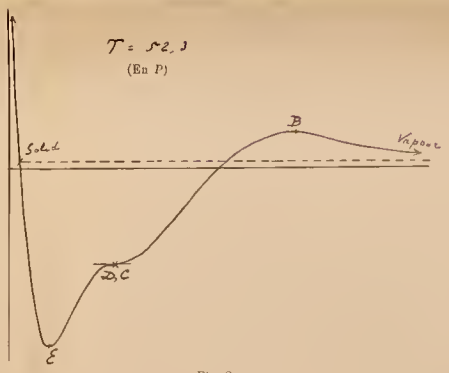


Fig. 28.

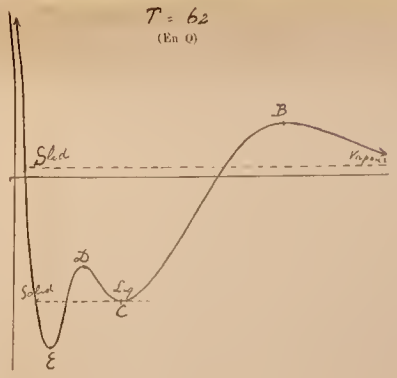


Fig. 29.

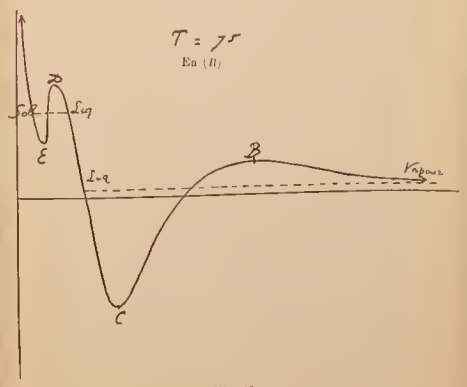


Fig. 30.

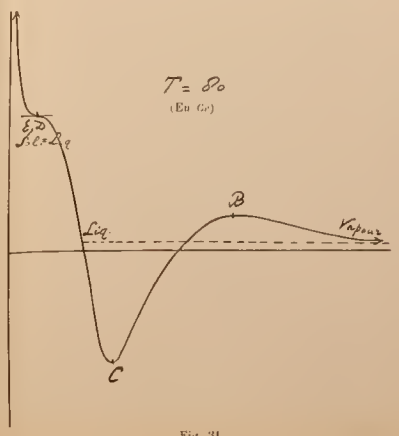


Fig. 31.

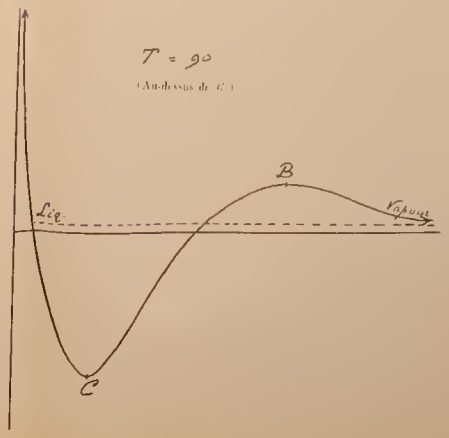


Fig. 32.

505.49
A67

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE III A.

(SCIENCES EXACTES).

TOME II.

CANCELLED

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1912.

SMITHSONIAN INSTITUTION
AUG 17 1942
NATIONAL MUSEUM

SCIENTIFIC
LIBRARY
GRAVENHAGE

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM.

LIBRARY DEC 2 1912 CHEMI SCIENCE

TABLE DES MATIERES.

W. H. Julius et B. J. van der Plaats. Observations sur la dispersion anomale de la lumière dans les gaz ..... Page 1

E. Oosterhuis. Sur l'effet Peltier et le couple thermoélectrique fer-mercure ..... „ 7

F. A. H. Schreinemakers et Th. Figee. Le système: Eau-chlorure de calcium-Hydroxyde de calcium à 25° ..... „ 39

D. J. Korteweg et F. A. H. Schreinemakers. Considérations générales sur les courbes de contact de surfaces avec des cones et leur application aux lignes de saturation et lignes binodales dans les systémes ternaires ..... „ 45

Ph. Kohnstamm et J. Chr. Reeders. Sur les phénomènes de condensation dans les mélanges d'anhydride carbonique et de nitrobenzène et leurs rapports avec la double condensation rétrograde ..... „ 63

J. P. Kuenen. Quelques remarques sur l'allure des lignes binodales dans le graphique v—x dans le cas d'équilibre entre trois phases. „ 72

L. S. Ornstein. Entropie et probabilité ..... „ 78

J. D. van der Waals. Contributions à la theorie des mélanges binaires. „ 96

H. A. Lorentz. Sur la masse de l'énergie ..... „ 139

J. D. van der Waals Jr. Energie et masse ..... „ 154

H. A. Lorentz. Sur la théorie des éléments d'énergie ..... „ 176

Mlle. I. M. Graftdijk. Decomposition magnétique des spectres du nickel, du cobalt et du fer ..... „ 192

W. H. Julius. Communication préliminaire de quelques résultats obtenus par l'expédition hollandaise pour l'observation de l'éclipse de soleil annulaire du 17 avril 1912 ..... „ 221

INDEXED.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

sciences exactes et naturelles.

1ère Partie Sciences exactes.

OBSERVATIONS SUR LA DISPERSION ANOMALE DE LA LUMIÈRE DANS LES GAZ,

PAR

W. H. JULIUS et B. J. VAN DER PLAATS.

Bien que l'on soit d'accord sur ce point, que la dispersion anomale de la lumière doit avoir une influence sur certains phénomènes dans l'astrophysique, la plupart des astrophysiciens sont néanmoins d'avis que cette influence n'est pas générale ni bien sérieuse et que ce n'est que dans des cas exceptionnels qu'elle se manifeste peut-être, pour quelques rares raies des spectres des corps célestes.

Pour voir si cette opinion peut être soutenue, on doit répondre à deux questions. D'abord, la dispersion anomale est-elle un phénomène exceptionnel ou un phénomène *général*, que l'on peut observer dans le voisinage de toute raie d'absorption, à condition de choisir des circonstances convenables? En second lieu, est-il oui ou non probable, dans l'état actuel de nos connaissances physiques et astronomiques, que dans les atmosphères des astres lumineux les conditions sont remplies, pour que les effets de la dispersion anomale deviennent sensibles?

Ce n'est pas de la seconde question que nous nous occuperons dans le présent travail; elle fut déjà traitée à diverses reprises [1]) et restera dans l'avenir un sujet de recherches détaillées.

Quant à la première question, la théorie de la dispersion y a déjà répondu jusqu'à un certain point. D'après cette théorie une absorption sélective est nécessairement accompagnée d'une forte variation de l'indice de réfraction dans le voisinage de la région d'absorption. Toutes les vérifications de la théorie de la dispersion sont donc autant d'arguments

[1]) W. H. Julius, ces *Archives*, (2), 15, pp. 57, 171 et 417, 1910; (3 A), 1, pp. 231, 239 et 259, 1912.

en faveur de notre thèse, que réellement il doit se présenter une dispersion anomale dans le voisinage de chaque raie d'absorption. Aussi l'hypothèse, d'après laquelle un grand nombre de phénomènes solaires doivent être considérés comme des conséquences d'une dispersion anomale, était-elle parfaitement permise à l'époque où l'un de nous l'émit pour la première fois, en 1900 [1]; elle n'était pas prématurée, bien qu'on n'eût encore observé à cette époque l'allure caractéristique de l'indice de réfraction dans le voisinage de raies d'absorption étroites que pour une couple de vapeurs métalliques. Depuis lors les données expérimentales ont considérablement augmenté. Nous savons aujourd'hui, par les recherches de LUMMER, PRINGSHEIM, WOOD, EBERT, SCHÖN, PUCCIANTI, GEISLER, LADENBURG et d'autres, que des centaines de raies spectrales offrent des inégalités dans les valeurs de la vitesse de propagation des espèces de lumière voisines, dans une mesure qui s'accorde parfaitement avec les conséquences de la théorie de la dispersion.

L'intensité avec laquelle le phénomène se présente varie considérablement d'une raie à une autre et dépend évidemment à un haut degré des conditions de l'expérience. Il y a même un grand nombre de raies pour lesquelles on ne réussit pas jusqu'ici à observer le phénomène. Mais, eu égard à la théorie si bien établie de la dispersion, la supposition, que certaines raies ou bandes d'absorption n'offrent pas la dispersion anomale [2], est moins certaine que cette autre, que le phénomène se présentera, dès qu'on aura su réaliser les conditions nécessaires.

Nous nous proposons de rechercher ces conditions pour divers gaz et vapeurs et d'examiner si réellement, comme la théorie l'exige, une absorption sélective est toujours accompagnée d'une dispersion anomale, ou bien s'il y a des exceptions qui nécessiteront une révision de la théorie de la dispersion.

Les observations que nous désirons communiquer brièvement ici se rapportent à la vapeur d'iode, la vapeur de brome et le bioxyde d'azote. Elles ont été effectuées par une méthode appliquée à des recherches analogues d'abord par PUCCIANTI [3], puis par GEISLER [4]. Comme notre

---

[1]) W. H. JULIUS, ces *Archives*, (2), 4, 155, 1901.

[2]) Voir: HALE et ADAMS, *Astroph. Journ.*, 30, 230, 1909.

[3]) PUCCIANTI, *Mem. Spettr. Ital.*, 33, 133, 1904; *Nuovo Cimento*, sér. V, vol. IX, 303, 1905.

[4]) H. GEISLER, Zur anomalen Dispersion des Lichtes in Metalldämpfen, *Zeitschr. f. wiss. Photogr.*, 7, 89, 1909.

installation n'est encore que provisoire et qu'à l'avenir nous espérons pouvoir disposer de meilleurs moyens, nous nous bornerons à indiquer sommairement les appareils employés.

La lumière d'une lampe à arc de 25 amp. est décomposée par un réfractomètre interférentiel de Jamin en deux faisceaux distants de 29 mm. Sur le chemin de l'un des faisceaux se trouvait, dans l'examen de la vapeur de brome et du bioxyde d'azote, un tube de verre de 12 cm. de longueur, dans lequel une quantité réglable de gaz pouvait être introduite, tandis que l'autre faisceau traversait deux plaques de verre à glace ayant exactement la même épaisseur que les plaques obturatrices du tube. Les observations sur ces deux substances ont été faites à la température ordinaire. Par contre la vapeur d'iode fut examinée à 53°. Dans ce but on plaça sur le chemin des deux faisceaux deux tubes égaux de 40 cm. de longueur, engagés ensemble dans un four électrique d'Heraeus, de sorte que leurs portions moyennes pouvaient être exposées sur une longueur de 23 cm. à un échauffement égal et uniforme. Dans l'un des tubes il y avait un peu d'iode. Tous deux communiquaient avec l'air extérieur par des tubes latéraux étroits.

Les franges d'interférence horizontales furent projetées au moyen de lentilles sur la fente du spectrographe. Pour une faible dispersion nous nous servions d'un appareil de Hilger avec prisme de flint à déviation constante; mais quelques observations furent faites avec une *grande* dispersion et alors nous nous sommes servis d'un réseau plan à réflexion de Rowland (surface active 8 $\times$ 5 cm., 5600 traits par cm.) avec deux miroirs argentés de 150 et 250 cm. de distance focale.

Les planches sont les reproductions de quelques spectrogrammes au quadruple de leur grandeur primitive. Lorsqu'aucun des deux faisceaux ne traversait une substance à pouvoir absorbant sélectif, les franges d'interférences dans le spectre étaient parfaitement unies et presque horizontales, s'étendant seulement un peu en éventail du côté des grandes longueurs d'onde. Mais dès que le gaz absorbant est introduit dans le chemin d'un des faisceaux, certaines ondes augmentent de vitesse, tandis que d'autres diminuent de vitesse; par là les franges d'interférence subissent à certains endroits des déplacements, dont la grandeur augmente rapidement à mesure que l'on se rapproche davantage d'une raie d'absorption, de sorte qu'elles présentent de nombreuses dentelures. Dans le dispositif adopté une courbure des franges vers le *bas* indique que dans la vapeur la vitesse de propagation augmente et par conséquent

que l'indice de réfraction diminue; une courbure vers le *haut* signifie évidemment le contraire.

Le premier spectre de la planche I montre la dispersion anomale dans la *vapeur d'iode* et le second l'absorption dans cette vapeur. Si allant vers les grandes longueurs d'onde on se rapproche de la limite bien accusée d'une des bandes d'absorption, on constate que les franges s'infléchissent brusquement vers le bas, ce qui veut dire que l'indice de réfraction diminue rapidement; à l'intérieur des bandes l'indice de réfraction semble s'élever d'abord assez vite, puis plus lentement [1]), pour s'abaisser de nouveau plus loin, avec une rapidité croissante, à l'approche de la bande suivante. Ceci se reproduit à chaque bande sans exception.

Le pouvoir résolvant du spectrographe de Hilger ne suffisait pas pour séparer les diverses raies dans les bandes du spectre de l'iode; mais par analogie avec ce qui se présente nettement dans le spectre du bioxyde d'azote (ainsi que nous le verrons tantôt) on peut tenir pour probable que chaque raie d'une bande du spectre de l'iode abaisse l'indice du côté violet et le relève du côté rouge, et que l'augmentation, en apparence continue, de l'indice de réfraction à l'intérieur de chaque bande résulte de l'ensemble des anomalies produites par les raies individuelles. Cette manière de voir, qui est d'accord avec la théorie de la dispersion, est fortement appuyée par les résultats que nous avons obtenus avec le bioxyde d'azote.

Nous n'avons pas réussi à photographier avec la vapeur de brome des anomalies de la dispersion aussi nettes que pour la vapeur d'iode. Ceci s'explique probablement par le fait, que si l'on choisit les vapeurs en quantités telles, que l'intensité totale de la lumière transmise est à peu près la même pour les deux, l'intensité varie beaucoup moins dans les bandes du brome que dans celles de l'iode. Le spectre d'absorption de la vapeur d'iode offre des contrastes plus prononcés que celui de la vapeur de brome, pour une même absorption moyenne.

On peut néanmoins conclure de l'examen du troisième et du quatrième spectre que la dispersion anomale dans la vapeur de brome présente le même caractère que dans la vapeur d'iode.

La planche II se rapporte au dioxyde d'azote. Dans la première épreuve le gaz a une faible densité; dans la troisième cette densité est assez

---

[1]) Voir H. Geisler, l. c. p. 108.

élevée. Le spectre d'absorption intermédiaire fut obtenu en diaphragmant un des faisceaux interférants. Parmi les centaines de raies du spectre NO_2 nous n'en avons trouvé aucune qui fît exception à la règle, que chaque raie d'absorption produit une déformation des franges d'interférence. Il va de soi que la grandeur de la déformation varie avec la quantité de gaz active. C'est ainsi que dans le premier spectre les anomalies de dispersion sont à peine sensibles dans le rouge; elles augmentent en général à mesure que la longueur d'onde diminue (tout comme le pouvoir absorbant de NO_2 augmente en moyenne vers le violet); mais dans le troisième spectre, pour lequel la quantité de gaz était beaucoup plus grande, les anomalies sont déjà importantes dans le rouge, et du côté du violet elles augmentent au point, qu'au delà de $\lambda = 5000$ Å il n'y a presque plus de franges horizontales.

A quelques endroits, où se montrent des raies assez isolées, c'est comme si la lumière environnante pénétrait profondément, sous forme de pointes aigues, dans les raies d'interférence voisines, vers le haut du côté rouge, vers le bas du côté violet. Si l'on admet que le même phénomène se reproduit à plus faible échelle pour chacune des nombreuses raies qui par leur ensemble constituent une bande d'absorption du spectre, on peut s'attendre à voir dans la région correspondant à une de ces bandes les franges noires moins obscures, les franges brillantes moins claires. C'est ce qu'on observe en effet à plusieurs endroits des images. Des bandes larges dans le spectre d'absorption correspondent à des parties vagues, pauvres en contrastes, du système de franges, alors que là où l'absorption est faible les franges alternativement noires et brillantes sont nettement accusées.

On constate en outre que dans chaque région où les raies d'absorption sont fortement accumulées l'indice de réfraction moyen augmente avec la longueur d'onde, alors que partout où il y a peu ou point de raies l'indice s'abaisse vers le rouge.

La 4me image de la planche II est un fragment d'une épreuve obtenue à l'aide de l'appareil à forte dispersion; elle représente la partie du spectre de NO_2 compris entre a et b sur la troisième image.

Comme on a dû prolonger dans ce cas la durée d'exposition jusqu'à $1\,^1/_2$ h. environ, à cause de la faible intensité et que le dispositif n'était pas tout à fait à l'abri de tout ébranlement, les détails de cette photographie ne sont pas aussi nets qu'ils se présentaient à l'observation directe au moyen d'un oculaire. La plupart des bandes étaient résolues

en fines raies et auprès de chaque raie visible séparément on pouvait constater la variabilité de l'indice de réfraction. On peut encore le reconnaître assez bien sur la photographie. Toutes les raies d'absorption du bioxyde d'azote, visibles sur cette photographie, sont notamment sinueuses, ce que l'on doit attribuer à cette circonstance, que chaque frange d'interférence brillante, partout où elle croise une raie sombre du spectre de NO_2, semble repousser cette raie à droite du côté inférieur et à gauche du côté supérieur, de façon à la placer obliquement. Ceci prouve que l'obscurité de chaque raie ne résulte pas exclusivement de l'absorption, mais provient aussi en partie de la dispersion anomale. La forme sinueuse des raies n'est pas une illusion d'optique; car la raie D_2 du sodium (D_1, qui devrait être située à 3 mm. au moins à droite est invisible dans notre reproduction), qui doit son origine à l'arc électrique, est nette et absolument droite, ce dont on s'assure aisément en regardant l'image pendant qu'on la tient inclinée [1]). Nous croyons donc pouvoir considérer comme démontré, que des milliers de raies des spectres de la vapeur d'iode, de la vapeur de brome et du bioxyde d'azote provoquent la dispersion anomale de la lumière.

Le résultat de ces recherches confirme la théorie, d'après laquelle l'absorption sélective est toujours accompagnée de la dispersion anomale.

---

[1]) Sur l'image supérieure de la planche II on voit également les raies du sodium ainsi que quelques raies brillantes, produites par l'arc (entre 465 et 475 $\mu\mu$ et à 516 $\mu\mu$); toutes ces raies sont droites; elles ne sont pas déviées par les franges d'interférence, comme les raies de NO_2.

SUR L'EFFET PELTIER ET LE COUPLE THERMOÉLECTRIQUE FER-MERCURE

PAR

E. OOSTERHUIS.

RECHERCHES FAITES AU LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE GRONINGUE
Directeur: le Prof. H. HAGA.

I. DESCRIPTION DE L'APPAREIL QUI A SERVI AUX MESURES DE L'EFFET PELTIER.

Les mesures de l'effet Peltier au contact du fer et du mercure, qui seront décrites ici, ont été effectuées par une *méthode calorimétrique.*

Comme calorimètre je me suis servi d'un verre à vide A à fond plat (pl. III, fig. 1) qui, pour éviter autant que possible le rayonnement, était argenté sur la face interne, à part deux bandes longitudinales, qui étaient restées transparentes, pour que l'on pût regarder à l'intérieur du vase. Le diamètre intérieur du verre à vide était de $2\frac{1}{2}$ cm.

Ce verre fut rempli de mercure jusqu'à une hauteur de 4 cm. environ; ce mercure servit en même temps comme liquide calorimétrique.

Dans le mercure plongeait une tige en fer Y, du même fer qui servit à M. AALDERINK dans ses déterminations de l'effet Thomson [1]). Le fer était isolé du mercure par un tube en verre qui l'enveloppait étroitement; seule la face inférieure P restait libre. Cette face P constitue donc la surface de contact du fer et du mercure; c'est là que se développe l'effet Peltier au passage du courant électrique.

Pour assurer le contact la face inférieure P fut amalgamée. Cet amalgamage fut obtenu d'abord par la méthode indiquée par F. KOHLRAUSCH, dans son „Lehrbuch der praktischen Physik", c. à d. en étamant préalablement le fer; cette méthode présente cet inconvénient, que le mercure est rendu impur par la dissolution de l'étain et d'ailleurs la couche d'amalgame disparaît au bout de quelque temps. Voilà pourquoi j'ai appliqué dans la suite une autre méthode d'amalgamage,

[1]) Ces *Archives*, (2), 15, 321, 1910.

indiquée par ZEHNDER [1]). Le fer est placé dans un verre contenant de l'acide sulfurique dilué, au fond duquel il y a une petite couche de mercure. On fait passer un courant électrique en prenant le mercure comme anode, le fer comme cathode; par l'action réductrice de l'hydrogène qui se dégage, la surface du fer se nettoie parfaitement et si l'on enfonce au bout de quelque temps la tige de fer de façon à lui faire toucher le mercure par la face inférieure, cette face se recouvre d'une couche d'amalgame assez bien adhérente.

La tige de fer est soutenue par une bobine en cuivre *LL*, reposant sur le bord du vase. Cette même bobine est traversée par un tube recourbé en verre *K*. Le petit tube latéral *Z*, qui était d'abord ouvert, a servi à aspirer du mercure du calorimètre, de façon à remplir tout le tube *K* de mercure; ce tube une fois rempli, le tube *Z* a été scellé.

En *N* un fil de platine est soudé dans le tube de verre. Par là le courant électrique, introduit par la tige *Y* et passant en *P* dans le mercure, peut sortir à travers la colonne de mercure dans *K*. Il est vrai qu'au passage du mercure au fil de platine *N* le courant développe aussi un effet Peltier qui pourrait, par conduction à travers le mercure dans *K*, produire des perturbations dans l'équilibre thermique du calorimètre; pour les éviter, l'extrémité du tube *K* est plongée dans une cuvette à mercure *J*, où se détruit l'influence de cet effet Peltier, parce que l'effet thermique se communique à toute la masse de mercure et ne provoque donc qu'une faible augmentation de température.

Dans la cuvette *J* plonge d'ailleurs un gros fil de platine *N'*, soudé à un fil de cuivre *S*, servant d'électrode abductrice.

Les variations de température du calorimètre sont examinées au moyen de quatre thermo-éléments fer-constantan, également soutenus par la bobine *L*. Ces thermo-éléments doivent être isolés dans le mercure du calorimètre, tout en indiquant rapidement la température du mercure. Pour obtenir cet isolement nous avons essayé divers moyens: glu marine, cire à cacheter, picéine; aucun n'assurait un isolement durable. Finalement nous avons réussi à isoler au moyen de verre, de la façon suivante: les deux fils métalliques constituant l'aiguille thermo-électrique furent introduits dans de minces tubes capillaires en verre, de façon à les séparer; ils furent ensuite juxtaposés et soudés à l'argent à leurs extrémités libres. Les fils ainsi raccordés furent glissés maintenant dans un tube en verre

---

[1]) *Wied. Ann.*, 52, p. 37, note au bas de la page.

qui fut ramolli au chalumeau au niveau de la soudure, étiré et fermé un peu au-delà de la soudure. Il se formait ainsi autour du contact une mince couche de verre appliquée contre le métal, ce qui permettait à celui-ci, lorsqu'il était introduit dans le calorimètre, de prendre rapidement la température du mercure environnant.

Quatre de ces thermo-éléments furent disposés en série, en soudant chaque fois le fil de fer de l'un d'eux au fil de constantan du suivant. On obtient ainsi deux rangées de quatre contacts, et à l'une des extrémités de la chaîne ainsi obtenue il reste un fil de fer libre, à l'autre un fil de constantan. Les quatre points de contact de la première rangée se trouvaient à divers niveaux dans le mercure du calorimètre. Dans la fig. 1 un seul des éléments a été représenté, pour ne pas surcharger le dessin; le point de contact dans le calorimètre est représenté par la lettre *C*.

La seconde série de points de contact, enveloppée de laine d'asbeste, se trouvait dans un second verre à vide *B* et était ainsi maintenue à une température bien constante. Aux fils libres de fer et de constantan furent soudés des fils de cuivre identiques *G*; les points de soudure se trouvaient également dans le vase *B*. Les deux fils *G* conduisaient à une cuvette à mercure enveloppée d'ouate, d'où les électrodes se dirigeaient vers un galvanomètre.

Le galvanomètre, construit par Hartmann et Braun, était du type Deprez-d'Arsonval. Le cadre portait deux enroulements, dont celui ayant la plus faible résistance (5 ohms environ) fut employé; la sensibilité du galvanomètre était telle, qu'un courant de 33×10^{-9} amp. donnait un écart de 1 mm. à une distance de 1 m.

Pour rendre le galvanomètre apériodique, j'ai intercalé dans la chaîne galvanométrique une spirale de manganine d'une résistance de 6 ohms, qui, pour éviter des courants thermo-électriques, était bien enveloppée d'ouate. Le galvanomètre était également empaqueté dans de l'ouate pour la même raison. Les lectures galvanométriques furent faites à l'aide d'une lunette à oculaire fortement grossissant et d'une échelle, placée à 180 cm. de distance du miroir du galvanomètre et éclairée au moyen d'une lampe électrique linéaire.

Les variations de température, subies par le calorimètre, sont donc indiquées par les écarts du galvanomètre, par l'intermédiaire des aiguilles thermo-électriques.

Afin de pouvoir mesurer l'effet Peltier en valeur absolue (en calories), l'arrangement suivant fut apporté au calorimètre. La bobine *L* déjà

mentionnée (fig. 1) était encore traversée par deux tubes de verre *H*, étirés en bas, et aux pointes desquels était soudé un tube capillaire très étroit *R*, courbé en zigzag et contenant un mince fil de platine (diamètre 0,125 mm.), qui était ainsi isolé du mercure du calorimètre. Ce fil de platine aboutit de part et d'autre aux tubes *H*. Afin de pouvoir lancer un courant à travers ce fil, il y a un peu de mercure dans les tubes *H*, et dans ce mercure aboutissent encore une fois des fils de cuivre *D*, servant d'électrodes.

Ce fil de platine fut pris aussi mince pour qu'un faible courant (0,1 amp. environ) y développât une quantité de chaleur comparable à celle produite par l'effet Peltier: ainsi l'échauffement des électrodes *D* est minime et ne produit aucune perturbation appréciable. Il est vrai qu'aux passages du courant par les contacts cuivre-mercure et mercure-platine dans les tubes *H* il se produit aussi des effets Peltier; mais ces effets sont égaux dans les deux tubes et de signes contraires, de sorte qu'ensemble ils ne doivent pas avoir d'influence sensible sur la température du calorimètre; d'ailleurs, comme le courant traversant le fil de platine est faible, cette influence est certainement inappréciable.

Enfin, la bobine *L* est encore traversée par la tige d'un agitateur contenu dans le calorimètre (non représenté dans la fig. 1); cet agitateur se compose d'une mince plaque en fer, découpée de telle façon, qu'elle puisse se mouvoir librement dans le sens vertical, sans toucher les parties du calorimètre. La tige de l'agitateur est une mince tige en fer. Le mouvement de va et vient de l'agitateur fut d'abord obtenu au moyen d'un électromoteur, mais celui-ci fut remplacé plus tard par un moteur à air chaud de la fabrique Heinrici, dont la marche était beaucoup plus régulière.

Afin de pouvoir opérer à diverses températures, les deux verres à vide furent placés dans un cadre en cuivre et mis ensemble dans une cuve en cuivre à doubles parois (fig. 2, pl. IV). La cuve était fermée au moyen d'un couvercle à doubles parois, rempli d'asbeste. Dans ce couvercle il y avait plusieurs ouvertures, livrant passage à la tige de l'agitateur et aux électrodes *V*, *S*, *D*, *D*, *G*, *G* (fig. 1); les fils métalliques étaient isolés du couvercle au moyen de tubes en verre.

Lorsque j'opérais à des températures élevées, les électrodes auraient pu conduire de la chaleur hors de la cuve et abaisser la température du calorimètre; pour éviter autant que possible cet abaissement, j'ai recourbé en zigzag toutes les électrodes qui traversaient le couvercle, ainsi que je l'ai représenté dans la fig. 2 pour l'un des fils. D'ailleurs la tige en fer

de l'agitateur ne traversait pas directement le couvercle mais se terminait au-dessus par une tige en verre qui sortait du couvercle.

Par une des ouvertures du couvercle il passait encore un thermomètre, dont le réservoir plongeait dans le second verre à vide *B*, où étaient empaquetés la seconde série de contacts des thermo-éléments. Dans la fig. 1 ce thermomètre est indiqué par *T*.

La cuve fut complètement enveloppée d'un double manteau d'asbeste, et au-dessus du couvercle fut déposée encore une épaisse couche de laine d'asbeste.

Dans la cuve divers liquides furent portés à l'ébullition. La vapeur qui se dégageait fut condensée par un réfrigérant, constitué par un tube en laiton, long de 3 m. environ. Autour de la partie inférieure de ce tube était glissé un large tube en verre (fig. 2), complètement rempli de laine d'asbeste et servant à chauffer le liquide refluant. J'avais notamment constaté que le liquide condensé dans le réfrigérant, s'il retournait froid dans la cuve, nuisait à la constance de la température dans la cuve; la couverture d'asbeste autour de la partie inférieure du tube réfrigérant obviait à cet inconvénient.

Au tube en verre rempli d'asbeste faisait suite une partie découverte du tube en laiton, qui faisait fonction de réfrigérant à air et devenait encore très chaud, de sorte que le liquide en reflux s'échauffait déjà fort en cet endroit. Plus haut encore un réfrigérant à eau enveloppait le tube de laiton.

Comme liquides thermostatiques j'ai employé l'acétone, l'eau, le chlorobenzène et l'aniline.

La fig. 3 (pl. IV) donne la représentation de la marche des courants: γ est un commutateur de Pohl, qui permet de lancer le courant principal [1]) soit dans la direction fer-mercure, soit dans la direction mercure-fer. Le courant principal était fourni par deux accumulateurs, le courant auxiliaire par un accumulateur. Les deux circuits contenaient des résistances de réglage.

L'intensité du courant fut mesurée à l'aide d'un ampèremètre de précision de Siemens et Halske, et l'expérience fut disposée de telle façon que le même ampèremètre pouvait servir à la mesure de l'intensité du

---

[1]) Le courant traversant successivement le fer et le mercure et produisant donc l'effet Peltier sera appelé dans la suite *courant principal*; le courant dans le mince fil de platine portera le nom de *courant auxiliaire*.

courant dans les deux circuits. C'est à cela que servaient les deux commutateurs à mercure α et β: dans le premier il y avait un intercalateur sous forme de deux fils de cuivre parallèles, dans le second un intercalateur sous forme de deux fils croisés. Les raccordements se reconnaissent parfaitement à la fig. 3: si l'on fait circuler d'abord le courant principal, on peut en lire l'intensité sur l'ampèremètre en plaçant l'intercalateur croisé en α et l'autre en β. Si l'on permute les intercalateurs, de sorte que les fils croisés viennent dans α et les fils parallèles dans β, c'est le courant auxiliaire qui passe par l'ampèremètre. Pour faire en sorte que le courant principal continue néanmoins à circuler, ce dont on comprendra tantôt la nécessité, j'ai introduit une spirale de manganine μ, dont la résistance était égale à celle de l'ampèremètre, de sorte que l'échange des intercalateurs n'avait pas d'influence sur le courant principal.

δ est un interrupteur à mercure servant à fermer et ouvrir le circuit du courant auxiliaire; ε est le commutateur dont il a déjà été question plus haut, et auquel aboutissent les fils de cuivre G (fig. 1), qui constituent les extrémités des quatre thermo-éléments. Au moyen de ε on pouvait établir ou supprimer le raccordement avec le galvanomètre.

L'ampèremètre fut contrôlé après chaque observation à l'aide d'un banc de compensation de Franke. A cet effet une résistance normale de 1 ohm, placée dans l'huile de paraffine, fut intercalée dans le courant principal, ou dans le courant auxiliaire, et la différence de potentiel entre les deux extrémités de cet ohm fut mesurée à l'aide du banc de compensation; on obtenait ainsi directement l'intensité du courant et on pouvait par conséquent contrôler les lectures de l'ampèremètre.

II. Methode de mesure de l'effet Peltier.

RÉSULTATS DE CES MESURES.

Pour mesurer l'effet Peltier au moyen de l'appareil décrit au chapitre 1er, il est naturel d'appliquer la méthode de Lecher [1]) et Cermak. [2])

On lance pendant quelque temps le courant principal dans le sens fer-mercure, et il se développe dans le calorimètre la chaleur de Joule

---

[1]) E. Lecher, *Wien. Ber.*, II A, 115, p. 1505, 1906.

[2]) P. Cermak, *Wien. Ber.*, II A, 116, pp. 657 et 1135, 1907.

J et l'effet Peltier positif $+ P$; on observe l'écart du galvanomètre; puis on renverse le courant principal et on le fait passer pendant le même temps, de sorte que la quantité de chaleur développée dans le calorimètre est $J—P$; la différence des écarts du galvanomètre dans les deux cas correspond à $2 P$. Afin de pouvoir exprimer cet effet en calories, on lance pendant un certain temps un courant d'intensité déterminée à travers le fil de platine placé dans le calorimètre et on observe l'écart du galvanomètre; on fait ainsi l'„étalonnage" du calorimètre.

Mais en appliquant cette méthode, j'ai reconnu que la déviation du galvanomètre se produisait de toute autre façon que je ne m'y serais attendu; laissant circuler p. ex. le courant principal dans la direction fer-mercure, de sorte qu'il se développait la chaleur $J + P$, la vitesse, avec laquelle l'image de l'échelle dans la lunette passait par le fil vertical du réticule, diminuait peu à peu et finalement l'image atteignait même une certaine position d'équilibre; le calorimètre perdait à ce moment autant de chaleur qu'il s'en développait par le courant principal.

La raison de cette perte de chaleur n'est pas difficile à trouver: dans le calorimètre, en effet, se trouvent un tube en verre rempli de mercure, un barreau en fer, quatre aiguilles thermo-électriques, deux fils de cuivre, enfermés dans des tubes verre, par lesquels un courant peut être lancé dans le mince fil de platine, enfin la tige en fer de l'agitateur. Par toutes ces voies le calorimètre peut perdre beaucoup de chaleur; dès que l'on fait passer le courant principal, la température doit donc commencer à monter, mais par suite de la perte de chaleur par conduction, et peut-être aussi par un faible rayonnement, l'élévation de température doit diminuer graduellement et même cesser complètement. Dans chaque cas spécial l'élévation de température lors du passage du courant principal suivra une certaine loi.

C'est là-dessus qu'est basée la méthode suivante, que j'ai appliquée dans les mesures de l'effet Peltier: on commence par faire circuler le courant principal dans la direction fer-mercure; dans le calorimètre se développe la chaleur $J + P$, et l'élévation de température qui en résulte suit une certaine loi. On renverse ensuite le courant principal, de sorte que la chaleur développée dans le calorimètre est $J—P$; *en même temps* on lance le courant auxiliaire par le fil de platine et il est évidemment possible de donner à ce courant auxiliaire une intensité telle, que dans le second cas il se développe exactement autant de chaleur que dans le premier. La chaleur développée alors dans le fil de platine est égale à

$2P$, puisqu'elle compense exactement la différence des quantités de chaleur développées dans le calorimètre dans les deux cas. [1])

Cette compensation sera obtenue lorsque la loi, suivant laquelle la température monte dans le second cas, est tout à fait la même que dans le premier. La méthode revient donc à déterminer l'intensité du courant dans le fil de platine, pour lequel on ne constate, lors de l'inversion du courant principal, aucune modification dans la façon dont la température s'élève.

L'observation suivante, communiquée avec tous ses détails de calcul, montre la façon dont cette méthode fut appliquée.

Dans cette observation la température du calorimètre était de 17°,1; l'intensité du courant principal était de 1,113 amp.

Les lectures galvanométriques sont communiquées dans le tableau A. On trouve dans la série 1 sept lectures, faites à une demi-minute d'intervalle, pendant que le courant principal passait dans la direction fer-mercure (indiquée par $Fe \rightarrow Hg$ dans le tableau, tandis que la direction contraire est indiquée par $Hg \rightarrow Fe$). On peut déduire de ces lectures la vitesse avec laquelle l'image se déplace près de la lecture moyenne 68,66. En effet, si l'on combine deux à deux les lectures situées symétriquement par rapport à la lecture 68,66, on trouve un déplacement de

5,2 mm. en 1 min.
10,6 „ „ 2 „
15,6 „ „ 3 „ ,

soit 31,4 mm. en 6 min. Le nombre 314 peut servir de mesure à la vitesse avec laquelle la température du calorimètre s'élève au moment où la division 68,66 passe par le fil de la lunette.

A la fin de la série 1 le sens du courant principal fut renversé par le renversement du commutateur de Pohl γ (fig. 3), et le courant auxiliaire fut fermé au moyen des cuvettes δ. On permuta ensuite les intercalateurs α et β, de sorte que le courant principal traversait la spirale μ

---

[1]) Cette méthode ressemble fort, à certains points de vue, à une méthode employée par Barker (*Phys. Rev.*, XXXI, (4), 321, 1910). En réalité Barker effectue *simultanément*, dans *deux* calorimètres, ce que j'effectue *consécutivement* dans *un seul*.

Je n'eus connaissance de la méthode de Barker que lorsque j'eus déjà effectué presque toutes mes mesures par la méthode indiquée ici.

et le courant auxiliaire l'ampèremètre; l'intensité de ce courant auxiliaire fut réglée de façon à être de 0,0923 amp. (ce qui est indiqué par $i = 0,0923$ amp. dans le tableau A.

A l'instant 5 min. commencèrent les lectures de la série 2. De la même façon que dans la série 1 on trouva que la vitesse correspondant à la lecture moyenne dans la série est représentée par le nombre 279.

TABLEAU A.

Température 17°,1. Courant principal 1,113 amp.

1.		2.		3.		4.	
Fe → *Hg*.		*Hg* → *Fe*. $i = 0,0923$ amp.		*Fe* → *Hg*.		*Hg* → *Fe*. $i = 0,0933$ amp.	
Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture
0 min.	67,86 cm.	5 min.	70,42 cm.	10 min.	72,63 cm.	15 min.	74,62 cm.
½	68,12	5½	70,65	10½	72,83	15½	74,81
1	68,39	6	70,89	11	73,04	16	74,99
1½	68,66	6½	71,12	11½	73,25	16½	75,17
2	68,91	7	71,36	12	73,46	17	75,34
2½	69,18	7½	71,59	12½	73,66	17½	75,51
3	69,42	8	71,80	13	73,85	18	75,67

5.		6.		7.	
Fe → *Hg*.		*Hg* → *Fe*. $i = 0,0913$ amp.		*Fe* → *Hg*.	
Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture
20 min.	76,22 cm.	25 min.	77,58 cm.	30 min.	78,54 cm.
20½	76,37	25½	77,69	30½	78,64
21	76,51	26	77,79	31	78,73
21½	76,66	26½	77,89	31½	78,83
22	76,80	27	77,99	32	78,93
22½	76,93	27½	78,09	32½	79,02
23	77,07	28	78,19	33	79,11

On fit ensuite une troisième série de sept lectures, dans laquelle le courant principal passait uniquement dans la direction fer-mercure. On fit ainsi alternativement une série de lectures avec le courant principal lancé dans le sens fer-mercure, et puis avec le courant principal lancé dans le sens mercure-fer, le circuit auxiliaire étant en même temps fermé. Mais dans les series 2, 4 et 6 on ne donna pas exactement la même intensité au courant auxiliaire: on le fit varier chaque fois d'une petite quantité.

Pour chacune des sept séries on calcula de la façon susdite la vitesse correspondant à la lecture moyenne de la série. On obtint ainsi:

Série	Lecture	Vitesse
1	68,66	314
2	71,12	279
3	73,25	247
4	75,17	210
5	76,66	170
6	77,89	121
7	78,83	115

Si l'on représente graphiquement ces données en portant les lectures en abscisses et les vitesses correspondantes en ordonnées (pl. V, fig. 6 A), on obtient les points 1 à 7. Si l'on relie les points 1, 3, 5 et 7 par une courbe continue, cette courbe fait connaître l'allure de l'élévation de la température du calorimètre, lorsque le courant principal passe continuellement dans la direction fer-mercure. Le point 2 est un peu au-dessous de cette courbe, ce qui prouve qu'un courant principal dans la direction mercure-fer avec un courant auxiliaire de 0,0923 amp. fait monter la température du calorimètre plus lentement que le courant principal dans la direction fer-mercure seul. Un courant de 0,0923 amp. n'est donc pas assez fort pour compenser le double effet Peltier.

De même, puisque le point 4 se trouve au-dessus de la courbe, on voit qu'un courant auxiliaire de 0,0933 amp. est trop fort; et comme le point 6 est bien au-dessous de la courbe, un courant de 0,0913 amp. est certainement beaucoup trop faible. D'après la représentation graphique on peut estimer à 0,0927 amp. la valeur exacte du courant auxiliaire.

Deux fois l'effet Peltier, développé par un courant de 1,113 amp.

au contact de fer et du mercure, est donc égal à l'effet Joule, développé par un courant de 0,0927 amp. dans le fil de platine, dont la résistance est de 1,2561 ohms.

Il en résulte que la quantité de chaleur développée en une seconde par l'effet Peltier au contact du fer et du mercure, à 17°,1 et pour un courant de 1 amp., est

$$\frac{0{,}0927^2 \times 1{,}2561 \times 0{,}239}{2 \times 1{,}113} \text{ gr. cal.} =$$

$$115{,}89 \times 10^{-5} \text{ gr. cal.}$$

Avant de communiquer les mesures faites à des températures plus élevées, je désire parler de quelques mesures auxiliaires.

La température à laquelle s'effectuait une observation était lue sur le thermomètre T de la fig. 1, dont le réservoir était placé dans le second verre à vide. Comme il était nécessaire, pour la possibilité des lectures, que le filet mercuriel fût visible au-dessus du couvercle de la cuve (fig. 2), il fallait apporter aux températures élevées une correction pour le filet qui dépassait.

Aux hautes températures une seconde petite correction était nécessaire, parce que le calorimètre n'avait pas toujours la même température que le second verre à vide; cela se manifestait par le fait, que le galvanomètre n'était pas au zéro. Cette correction pouvait être déduite de l'écart du zéro, moyennant la connaissance de la sensibilité du galvanomètre, du pouvoir thermoélectrique du couple fer-constantan et de la résistance du circuit galvanométrique.

La résistance du fil de platine avec ses électrodes *D* (fig. 1) fut mesurée au pont de Wheatstone, avant et après chaque observation. Pour connaître la résistance du fil de platine seul, il fallait retrancher la résistance des électrodes, et celle-ci fut mesurée par comparaison avec une résistance normale de 0,01 ohm.

De plus, après chaque observation les indications de l'ampèremètre furent contrôlées à l'aide du banc de compensation, de la façon indiquée plus haut.

En dehors des mesures à la température ordinaire, des mesures furent encore faites aux températures d'ébullition de l'acétone, de l'eau, du chlorobenzène et de l'aniline. On trouvera dans les pages suivantes la communication détaillée d'une mesure à chacune de ces températures.

Liquide thermostatique: *acétone.*

Dans cette observation l'intensité du courant principal était, d'après l'indication de l'ampèremètre, de 1,209 amp. Le contrôle par le banc de compensation apprit, que cette valeur ne devait subir aucune correction. On put constater de la même façon que l'ampèremètre donnait pour l'intensité du courant auxiliaire une valeur trop faible de 0,0003 amp. On trouve dans le tableau B les valeurs déjà corrigées de l'intensité i du courant auxiliaire.

La température du deuxième verre à vide était 56°,5. La correction pour le filet émergent était + 0°,05, et la différence de température entre le calorimètre et le deuxième verre à vide était aussi d'environ 0°,05. La température du calorimètre était donc 56°,6.

La résistance du fil de platine avec ses électrodes était dans cette observation de 1,3087 ohms. Les électrodes avaient une résistance de 0,0209 ohms, de sorte que la résistance du fil de platine seul était de 1,2878 ohms.

Voici quelles sont, déduites exactement comme plus haut des données du tableau B, les vitesses correspondant à la lecture moyenne de chaque série.

Série	Lecture	Vitesse
1	72,29	337
2	74,73	298
3	77,00	259
4	78,95	215
5	80,60	191
6	82,09	166
7	83,27	134

Ces données servirent à construire, de la façon connue, la représentation graphique de la fig. 6 B. On voit par là que le point 2 se trouve exactement sur la courbe, ce qui indique qu'un courant auxiliaire de 0,1001 amp. a précisément la bonne intensité pour compenser le double de l'effet Peltier. Comme on pouvait s'y attendre, le point 4 est au-dessous, le point 6 au-dessus de la courbe.

Deux fois l'effet Peltier, produit par un courant de 1,209 amp., équivaut donc à la chaleur développée par un courant de 0,1001 amp. dans le fil de platine, dont la résistance est de 1,2878 ohms.

A la température de 56°,6, l'effet Peltier produit par ampère et par seconde est donc :

$$\frac{0{,}1001^2 \times 1{,}2878 \times 0{,}239}{2 \times 1{,}209} \text{ gr. cal.} =$$
$$127{,}54 \times 10^{-5} \text{ gr. cal.}$$

TABLEAU B.

Température 56°,6 Courant principal 1,209 amp.

1.		2.		3.		4.	
Fe → *Hg*.		*Hg* → *Fe*. $i = 0{,}1001$ amp.		*Fe* → *Hg*.		*Hg* → *Fe*. $i = 0{,}0995$ amp.	
Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture
0 min.	71,42 cm.	5 min.	73,96 cm.	10 min.	76,33 cm.	15 min.	78,39 cm.
$\frac{1}{2}$	71,71	$5\frac{1}{2}$	74,21	$10\frac{1}{2}$	76,57	$15\frac{1}{2}$	78,58
1	72,00	6	74,48	11	76,79	16	78,77
$1\frac{1}{2}$	72,29	$6\frac{1}{2}$	74,73	$11\frac{1}{2}$	77,00	$16\frac{1}{2}$	78,95
2	72,57	7	74,97	12	77,21	17	79,12
$2\frac{1}{2}$	72,83	$7\frac{1}{2}$	75,21	$12\frac{1}{2}$	77,43	$17\frac{1}{2}$	79,30
3	73,10	8	75,45	13	77,64	18	79,47

5.		6.		7.	
Fe → *Hg*.		*Hg* → *Fe*. $i = 0{,}1006$ amp.		*Fe* → *Hg*.	
Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture
20 min.	80,11 cm.	25 min.	81,66 cm.	30 min.	82,92 cm.
$20\frac{1}{2}$	80,28	$25\frac{1}{2}$	81,81	$30\frac{1}{2}$	83,05
21	80,43	26	81,95	31	83,16
$21\frac{1}{2}$	80,60	$26\frac{1}{2}$	82,09	$31\frac{1}{2}$	83,27
22	80,76	27	82,22	32	83,38
$22\frac{1}{2}$	80,91	$27\frac{1}{2}$	82,36	$32\frac{1}{2}$	83,49
23	81,06	28	82,50	33	83,60

Liquide thermostatique: *eau.*

Le tableau C contient une des séries d'observations faites à la température d'ébullition de l'eau.

La lecture de l'intensité du courant principal fournit 1,199 amp. La correction à apporter aux indications de l'ampèremètre était + 0,001

TABLEAU C.

Température 99°,6. Courant principal 1,200 amp.

1.		2.		3.		4.	
Fe → *Hg.*		*Hg* → *Fe.* $i = 0{,}1003$ amp.		*Fe* → *Hg.*		*Hg* → *Fe.* $i = 0{,}1013$ amp.	
Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture
0 min.	74,79 cm.	5 min.	77,94 cm.	10 min.	80,47 cm.	15 min.	82,61 cm
$\frac{1}{2}$	75,13	$5\frac{1}{2}$	78,22	$10\frac{1}{2}$	80,70	$15\frac{1}{2}$	82,81
1	75,48	6	78,50	11	80,92	16	83,00
$1\frac{1}{2}$	75,80	$6\frac{1}{2}$	78,79	$11\frac{1}{2}$	81,13	$16\frac{1}{2}$	83,20
2	76,12	7	79,03	12	81,35	17	83,38
$2\frac{1}{2}$	76,43	$7\frac{1}{2}$	79,30	$12\frac{1}{2}$	81,56	$17\frac{1}{2}$	83,58
3	76,75	8	79,56	13	81,77	18	83,75

5.		6.		7.	
Fe → *Hg.*		*Hg* → *Fe.* $i = 0{,}0993$ amp.		*Fe* → *Hg.*	
Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture
20 min.	84,31 cm.	25 min.	85,68 cm.	30 min.	86,62 cm.
$20\frac{1}{2}$	84,46	$25\frac{1}{2}$	85,79	$30\frac{1}{2}$	86,71
21	84,60	26	85,89	31	86,80
$21\frac{1}{2}$	84,74	$26\frac{1}{2}$	86,00	$31\frac{1}{2}$	86,89
22	84,88	27	86,10	32	86,98
$22\frac{1}{2}$	85,01	$27\frac{1}{2}$	86,21	$32\frac{1}{2}$	87,06
23	85,15	28	86,31	33	87,14

amp. La valeur corrigée de l'intensité du courant principal était donc 1,200 amp.

La valeur du courant auxiliaire, déjà corrigée, est donnée dans les séries 2, 4 et 6.

La lecture de la température donna 99°,42. Le filet émergent nécessitait une correction de + 0°,18. La correction pour la différence de température entre le calorimètre et le second verre à vide était 0°,00. La température du calorimètre était donc 99°,60.

La résistance du fil de platine avec ses électrodes était de 1,4227 ohms. Les électrodes avaient une résistance de 0,0231 ohms; il reste donc pour le fil de platine seul 1,3996 ohms.

Le tableau C fournit les valeurs suivantes de la vitesse qui correspond à la lecture moyenne de chaque série.

Série	Lecture	Vitesse
1	75,80	390
2	78,79	323
3	81,13	259
4	83,20	229
5	84,74	167
6	86,00	126
7	86,89	105

Ces données ont servi à construire la représentation graphique fig. 6 C. Il résulte de la situation des points 2, 4 et 6 que l'intensité exacte du courant auxiliaire est de 0,0998 amp.

L'effet Peltier pour 1 amp. et 1 seconde est donc, à 99°,6:

$$\frac{0{,}0998^2 \times 1{,}3996 \times 0{,}239}{2 \times 1{,}200} \text{ gr. cal.} =$$

$$138{,}82 \times 10^{-5} \text{ gr. cal.}$$

Liquide thermostatique: *chlorobenzène.*

Les lectures qui se rapportent à cette série d'observations sont réunies dans le tableau D; la graphique correspondant est fig. 6 D.

Intensité du courant principal (corrigée) = 1,057 amp.

Les valeurs corrigées de l'intensité du courant auxiliaire sont données dans les séries 2, 4 et 6.

Température du calorimètre = 131°,8.
Résistance du fil de platine = 1,4895 ohms.

TABLEAU D.

Température 131°,8. Courant principal 1,057 amp.

1.		2.		3.		4.	
Fe → *Hg*.		*Hg* → *Fe*. $i = 0{,}0923$ amp.		*Fe* → *Hg*.		*Hg* → *Fe*. $i = 0{,}0913$ amp.	
Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture
0 min:	82,30 cm.	5 min.	84,71 cm.	10 min.	86,55 cm.	15 min.	88,04 cm.
$\frac{1}{2}$	82,56	$5\frac{1}{2}$	84,91	$10\frac{1}{2}$	86,71	$15\frac{1}{2}$	88,16
1	82,81	6	85,12	11	86,89	16	88,28
$1\frac{1}{2}$	83,06	$6\frac{1}{2}$	85,32	$11\frac{1}{2}$	87,03	$16\frac{1}{2}$	88,41
2	83,31	7	85,52	12	87,19	17	88,51
$2\frac{1}{2}$	83,55	$7\frac{1}{2}$	85,71	$12\frac{1}{2}$	87,34	$17\frac{1}{2}$	88,63
3	83,78	8	85,89	13	87,49	18	88,73

5.		6.		7.	
Fe → *Hg*.		*Hg* → *Fe* $i = 0{,}0933$ amp.		*Fe* → *Hg*.	
Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture
20 min.	89,10 cm.	25 min.	90,07 cm.	30 min.	90,74 cm.
$20\frac{1}{2}$	89,20	$25\frac{1}{2}$	90,16	$30\frac{1}{2}$	90,79
21	89,31	26	90,24	31	90,86
$21\frac{1}{2}$	89,40	$26\frac{1}{2}$	90,32	$31\frac{1}{2}$	90,91
22	89,50	27	90,41	32	90,97
$22\frac{1}{2}$	89,60	$27\frac{1}{2}$	90,47	$32\frac{1}{2}$	91,02
23	89,68	28	90,54	33	91,07

Les vitesses correspondant aux lectures moyennes dans chacune des sept séries du tableau D sont réunies dans le tableau suivant:

Série	Lecture	Vitesse
1	83,06	297
2	85,32	238
3	87,03	187
4	88,41	139
5	89,40	117
6	90,32	95
7	90,91	67

La fig. 6 D donne la représentation graphique de ces résultats; il résulte de la situation des points 2, 4 et 6 par rapport à la courbe que le courant auxiliaire doit avoir l'intensité 0,0922, pour compenser le double de l'effet Peltier.

A la température 131°,8 l'effet Peltier pour 1 amp. et 1 sec. est donc

$$\frac{0{,}0922^2 \times 1{,}4895 \times 0{,}239}{2 \times 1{,}057} \text{ gr. cal.} =$$

$$143{,}15 \times 10^{-5} \text{ gr. cal.}$$

Liquide thermostatique: *aniline.*

Le tableau E contient les indications galvanométriques appartenant à cette observation.

Représentation graphique correspondante: fig. 6 E.

Intensité du courant principal (corrigée): 1,101 amp.

Dans les séries 2, 4 et 6 on voit les valeurs corrigées de l'intensité du courant auxiliaire.

Température du calorimètre = 181°,9^5.

Résistance du fil de platine = 1,7390 ohms.

Les vitesses correspondant aux lectures moyennes sont:

TABLEAU E.

Température 181°,9[s] Courant principal 1,101 amp.

1.		2.		3.		4.	
Fe → *Hg*.		*Hg* → *Fe*. $i = 0{,}0893$ amp.		*Fe* → *Hg*.		*Hg* → *Fe*. $i = 0{,}0883$ amp.	
Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture
0 min.	83,22 cm.	5 min.	86,35 cm.	10 min.	88,60 cm.	15 min.	90,24 cm.
$\frac{1}{2}$	83,58	$5\frac{1}{2}$	86,62	$10\frac{1}{2}$	88,79	$15\frac{1}{2}$	90,35
1	83,92	6	86,90	11	88,97	16	90,48
$1\frac{1}{2}$	84,25	$6\frac{1}{2}$	87,12	$11\frac{1}{2}$	89,16	$16\frac{1}{2}$	90,59
2	84,58	7	87,38	12	89,35	17	90,70
$2\frac{1}{2}$	84,89	$7\frac{1}{2}$	87,60	$12\frac{1}{2}$	89,51	$17\frac{1}{2}$	90,80
3	85,20	8	87,83	13	89,69	18	90,92

5.		6.		7.	
Fe → *Hg*.		*Hg* → *Fe*. $i = 0{,}0903$ amp.		*Fe* → *Hg*.	
Instant	Lecture	Instant	Lecture	Instant	Lecture
20 min.	91,33 cm.	25 min.	92,39 cm.	30 min.	93,10 cm.
$20\frac{1}{2}$	91,44	$25\frac{1}{2}$	92,50	$30\frac{1}{2}$	93,15
21	91,56	26	92,59	31	93,21
$21\frac{1}{2}$	91,67	$26\frac{1}{2}$	92,70	$31\frac{1}{2}$	93.26
22	91,78	27	92,79	32	93,32
$22\frac{1}{2}$	91,89	$27\frac{1}{2}$	92,88	$32\frac{1}{2}$	93,38
23	92,00	28	92,95	33	93,44

Série	Lecture	Vitesse
1	84,25	395
2	87,12	294
3	89,16	219
4	90,59	135
5	91,67	134
6	92,70	114
7	93,26	68

La représentation graphique fig. 6 E, construite au moyen de ces données, apprend que le courant auxiliaire doit avoir une intensité de 0,0893 amp. pour compenser le double de l'effet Peltier.

A la température de 181°,95 l'effet Peltier produit par un courant de 1 amp. en 1 sec. est donc:

$$\frac{0{,}0893^2 \times 1{,}7390 \times 0{,}239}{2 \times 1{,}101} \text{ gr. cal} =$$

$$150{,}51 \times 10^{-5} \text{ gr. cal.}$$

Résultats.

Les résultats de toutes les mesures sont réunis dans le tableau F, où t représente la température, exprimée en degrés centigrades, Π l'effet Peltier développé par un courant de 1 amp. en 1 seconde au contact du fer et du mercure, exprimé en 10^{-5} gr. cal. En tête de chaque colonne on trouve le liquide thermostatique employé.

Les deux dernières déterminations à température ordinaire ont été faites pour contrôle à la fin de toutes les mesures à température élevée.

A la température de l'aniline bouillant j'ai fait des observations en nombre plus considérable, parce que l'accord entre les diverses observations à cette température était moins bon qu'aux températures plus basses. Cela tient à des petites variations dans la température du calorimètre, produites probablement par de l'air froid, qui pénétrait par le couvercle de la cuve. La grande influence de petites perturbations de ce genre sur les observations est prouvée par le fait, qu'une variation de température de 0°,005 par minute fait deplacer l'image de l'échelle

TABLEAU F.

Température ordinaire		Acétone		Eau		Chlorobenzène		Aniline	
t	$\Pi \times 10^5$ gr. cal.	t	$\Pi \times 10^5$ gr. cal.	t	$\Pi \times 10^5$ gr. cal.	t	$\Pi \times 10^5$ gr. cal.	t	$\Pi \times 10^5$ gr. cal.
19°,95	116,65	56°,3	128,28	99°,6	137,58	131°,55	143,54	182°,15	153,77
19°,05	116,21	56°,6	127,12	99°,6	138,82	131°,55	144,67	182°,95	151,66
20°,20	117,47	56°,5	126,53	99°,6	139,10	131°,8	143,77	183°,0	152,36
19°,60	117,23	56°,45	127,41	99°,7	139,00	131°,8	143,15	182°,2	149,16
15°,20	115,48	56°,6	127,54	99°,7	139,43	131°,6	144,39	182°,25	150,69
17°,10	115,89					131°,6	145,12	181°,55	150,36
18°,05	116,17							182°,0	151,66
								181°,95	150,51
								182°,25	149,59
								182°,35	147,94
								182°,5	151,20
Moyenne:		Moyenne:		Moyenne:		Moyenne:		Moyenne:	
$\Pi = \mathbf{116{,}44} \times 10^{-5}$ gr. cal. à **18°,45**.		$\Pi = \mathbf{127{,}4} \times 10^{-5}$ gr. cal. à **56°,5**.		$\Pi = \mathbf{138{,}8} \times 10^{-5}$ gr. cal. à **99°,64**.		$\Pi = \mathbf{144{,}1} \times 10^{-5}$ gr. cal. à **131°,65**.		$\Pi = \mathbf{151{,}1} \times 10^{-5}$ gr. cal. à **182°,3**.	

dans la lunette d'environ 35 dixièmes de millimètre par minute, et cette vitesse est à peu près la même que celle que cette image prend en moyenne par les effets Peltier et Joule développés dans le calorimètre.

A la température d'ébullition de la quinoline, plus élevée encore (238°), les circonstances perturbatrices sont évidemment plus importantes encore; aussi ne suis-je pas parvenu à effectuer à cette température des mesures suffisamment précises.

III. Mesure de la force thermo-électromotrice.

Pour soumettre la théorie de la thermo-électricité au contrôle, il est nécessaire de connaître la force thermo-électromotrice.

Pour mesurer cette force électromotrice je me suis servi du même fer qui me servit aux mesures de l'effet Peltier et dont M. Aalderink se servit pour déterminer l'effet Thomson; il fut combiné avec du mercure de manière à former un couple thermo-électrique.

La fig. 4 (pl. IV) montre comment ce couple fut disposé. Dans une cuvette à mercure, placée au fond d'une cuve, est plongée la barre de fer, présentant la forme en zigzag déjà indiquée, pour éviter les pertes de chaleur par conductibilité, et traversant le couvercle de la cuve.

Dans la cuvette à mercure plonge aussi l'extrémité inférieure d'un tube rempli de mercure, recourbé également un certain nombre de fois à l'intérieur de la cuve. Cette extrémité du tube est fermée et dans la paroi de verre est soudé un fil de platine, qui forme la communication conductrice entre le mercure du tube et celui de la cuvette. La présence de ce fil de platine est sans influence sur la grandeur de la force thermo-électrique, puisque les extrémités inférieures de la barre de fer et de la colonne de mercure et le mercure contenu dans la cuvette sont tous à la même température.

Enfin, dans la cuvette se trouve encore le réservoir d'un thermomètre.

Le tube à mercure est recourbé à l'extérieur de la cuve, comme l'indique la fig. 4. A l'extrémité supérieure un nouveau fil de platine traverse la paroi. A ce fil de platine et à l'extrémité de la barre de fer sont soudés deux fils de cuivre identiques.

Les deux soudures sont maintenues à 0° par de la glace fondante. Pour éviter que la barre de fer et la colonne de mercure contenue dans

le tube en verre ne troublent par conduction de chaleur la constance de la température des soudures, toutes deux sont entourées aussi loin que possible par une couche de glace fondante.

En faisant bouillir divers liquides dans la cuve, l'endroit du contact du couple thermoélectrique, qui se trouve dans la cuvette à mercure, est porté à diverses températures.

Pour mesurer la force thermoélectrique j'ai suivi, sous une forme un peu modifiée, la méthode indiquée par LINDECK et ROTHE [1]).

La figure 5 (pl. IV) donne une représentation schématique du dispositif employé.

L'accumulateur *U* lance un courant à travers un circuit contenant une résistance réglable *W*, une résistance normale de 100 ohms et une autre de 1 ohm. Le couple thermoélectrique fer-mercure est disposé parallèlement à la résistance de 1 ohm. La résistance *W* est réglée de telle façon, que le galvanomètre *G* (un galvanomètre Deprez-d'Arsonval de HARTMANN et BRAUN) n'est traversé par aucun courant.

Comme le courant thermo-électrique traverse le contact chauffé dans la direction mercure-fer, ce qui est d'accord avec le fait, qu'un courant dirigé du mercure vers le fer développe un effet Peltier négatif (voir chapitre II), le fer doit être relié au point *A*, dont le potentiel est plus élevé qu'en *B*.

Si le galvanomètre *G* est sans courant, il existe entre les points *A* et *B* une différence de potentiel, égale à la force électromotrice du courant thermo-électrique. Il existe donc entre les points *C* et *D* une différence de potentiel égale à 100 fois cette valeur. La différence de potentiel existant entre *C* et *D* est mesurée à l'aide du banc de compensation de FRANKE *K*.

En résumé, la méthode revient à ceci, que la force thermoélectromotrice, rendue cent fois plus grande, est mesurée au moyen d'un banc de compensation. L'avantage de cette méthode sur la mesure directe à l'aide du banc de compensation réside, outre dans l'agrandissement au centuple, dans cette circonstance, que tous les contacts existant dans la circuit peuvent être convenablement empaquetés, et que l'on évite les perturbations résultant des effets thermoélectriques des contacts d'un banc de compensation, qui n'est pas spécialement construit pour la mesure de forces thermo-électromotrices.

---

[1]) LINDECK u. ROTHE, *Zeitschr. f. Instr.*, 1900, p. 293.

Les résultats obtenus de cette façon sont réunis dans le tableau suivant. La première colonne fait connaître la température t du contact placé dans la cuve; nous avons vu que l'autre contact a une température de 0°. Dans la deuxième colonne on trouve la force thermo-électrique E, exprimée en 10^{-7} volts.

t	$E \times 10^7$ (observé)	$E \times 10^7$ (calculé)	Différence
16°,2	2697 volts	2729 volts	— 32
55°,6	9205	9215	— 10
77°,2	12663	12669	— 6
98°,0	15935	15922	+ 13
129°,9	20790	20757	+ 33
182°,6	28280	28300	— 20
283°,1	40910	40892	+ 18

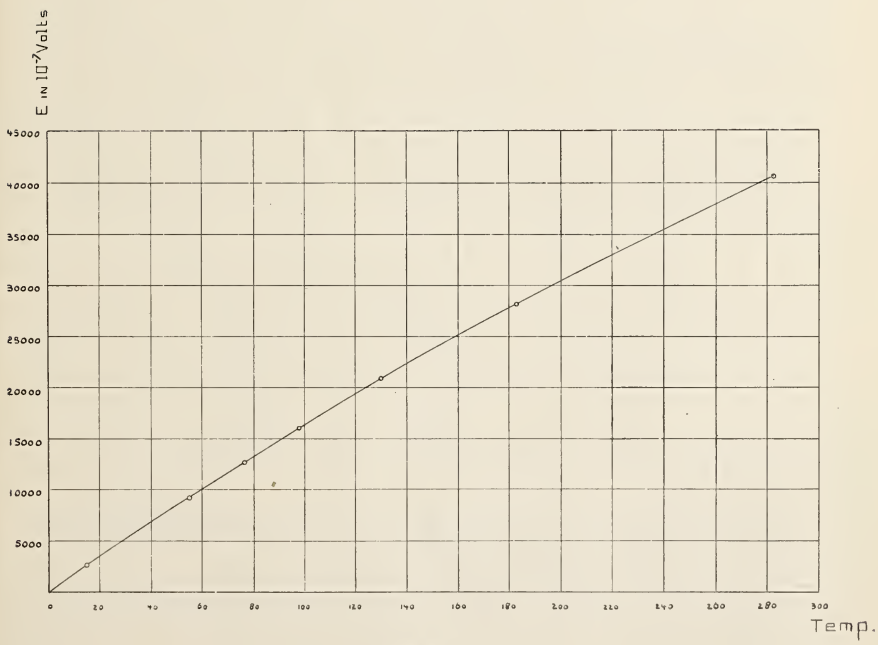


Fig. 7.

Les résultats sont représentés graphiquement dans la fig. 7. On voit que l'allure de la force thermoélectromotrice n'est pas tout à fait linéaire, mais que la courbe, qui représente E en fonction de t, tourne sa concavité vers l'axe des abscisses.

Les données de la première et de la seconde colonne du tableau ont servi à calculer la force électromotrice E comme fonction empirique de la température t, par la méthode des moindres carrés. en posant $E = at + bt^2 + ct^3$. J'ai trouvé $a = 169{,}53$ avec une erreur moyenne de 0,589; $b = -0{,}06336$ (e. m. $= 0{,}00678$); $c = -0{,}00008918$ (e. m. $= 0{,}00001722$). L'erreur moyenne de chaque mesure était ainsi 28×10^{-7} volts.

L'expression donnant E en fonction de la température est donc:

$$E = 169{,}53\, t - 0{,}06336\, t^2 - 0{,}00008918\, t^3,$$

exprimé en 10^{-7} volts.

Si dans cette formule on donne à t successivement les valeurs de la première colonne du tableau précédent, on trouve les valeurs de E de la troisième colonne. Les différences entre les valeurs observées et calculées de E, placées dans la 4me colonne, sont, comme on le voit, très faibles.

Les déterminations de la force thermo-électromotrice ont été effectuées avant les mesures de l'effet Peltier, décrites au chap. II; pour contrôle nous avons, à la fin de ces dernières mesures, repris pour deux températures la mesure de la force thermo-électromotrice, en nous servant maintenant d'un banc de compensation dépourvu d'effet thermoélectrique d'après Diesselhorst [1]). Nous avons trouvé ainsi:

t	$E \times 10^7$ (observé)	$E \times 10^7$ (calculé)
19°54	3268	3288
224°	33891	33794

Les valeurs calculées de E ont été trouvées en substituant pour t les valeurs 19,54 et 224 dans la formule précédente.

L'accord entre les valeurs observée et calculée est très satisfaisant pour

[1]) H. Diesselhorst, *Zeitschr. f. Instr.*, 1908, p. 1.

la température 19°,54. Pour la température 224° la différence est plus grande; elle n'atteint cependant encore que $^1/_3$ % de la valeur totale, et il suffirait d'une erreur de 0°,5 dans la détermination de la température pour l'expliquer.

IV. Verification de la théorie.

L'application des deux lois fondamentales de la thermodynamique aux processus qui s'effectuent dans une chaîne thermoélectrique conduit à deux formules, qui ont déjà été déduites par Thomson.

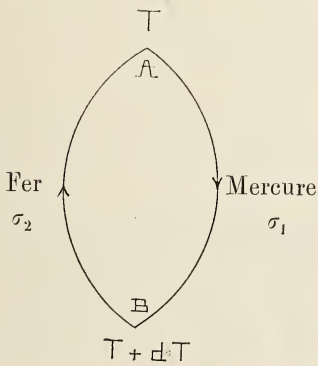


Fig. 8.

Considérons une chaîne formée par les deux métaux fer et mercure (fig. 8); si l'un des contacts est à la température absolue T, l'autre à $T + dT$, un courant électrique circule dans cette chaîne, en traversant le contact le plus chaud B dans la direction mercure-fer (voir plus haut).

Représentons respectivement par σ_1 et σ_2 les constantes de Thomson pour le mercure et pour le fer.

Si l'intensité du courant thermoélectrique $= i$, il se développe à l'endroit du contact A un effet Peltier $+ \Pi i$ et en B l'effet $-\left(\Pi + \frac{d\Pi}{dT} dT\right) i$.

Comme le courant thermoélectrique et la chute de température ont des directions opposées dans le mercure, il se développe dans le mercure un effet Thomson égal à $-\sigma_1 \, i \, dT$, par contre dans le fer l'effet $+\sigma_2 \, i \, dT$.

Si nous représentons d'une façon générale par E la force thermoélectromotrice, il se manifeste dans la chaîne une force thermoélectromotrice $\frac{dE}{dT} dT$. Et comme, d'après Thomson, les effets Peltier et Thomson constituent ensemble la source de l'énergie du courant électrique, le premier principe fondamental de la thermodynamique apprend que:

$$\left(\Pi + \frac{d\Pi}{dT} dT - \Pi + \sigma_1 dT - \sigma_2 dT\right) i = i \frac{dE}{dT} dT,$$

ou

$$\frac{d\Pi}{dT} + \sigma_1 - \sigma_2 = \frac{dE}{dT}. \tag{1}$$

De même, en appliquant le second principe fondamental aux processus réversibles dans la chaîne thermoélectrique, on obtient l'équation:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Pi}{T}\right) + \frac{\sigma_1 dT}{T} - \frac{\sigma_2 dT}{T} = 0,$$

ce qui peut encore s'écrire

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T^2} + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} = 0,$$

ou

$$\frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T} + \sigma_1 - \sigma_2 = 0. \tag{2}$$

(1) et (2) sont les deux formules fondamentales, obtenues par l'application directe des deux principes fondamentaux. On peut en déduire deux autres formules, dont l'une fait connaître la relation entre l'effet Peltier et la force thermoélectromotrice, tandis que l'autre fournit la relation entre la différence des constantes de Thomson dans les deux métaux et la force thermoélectromotrice.

Par soustraction on tire notamment de (1) et (2):

$$\frac{\Pi}{T} = \frac{dE}{dT}$$

ou

$$\Pi = T \frac{dE}{dT}. \tag{3}$$

Si l'on substitue cette valeur de Π dans (1) on trouve:

$$T \frac{d^2E}{dT^2} + \frac{dE}{dT} + \sigma_1 - \sigma_2 = \frac{dE}{dT},$$

ou

$$\sigma_1 - \sigma_2 = - T \frac{d^2E}{dT^2}. \tag{4}$$

Les deux formules (3) et (4) permettent de vérifier plus facilement la théorie que (1) et (2).

La formule (3) peut être vérifiée à l'aide des données des chapitres II et III. Nous avons trouvé notamment:

$$E = 169{,}53\, t - 0{,}06336\, t^2 - 0{,}00008918\, t^3$$

en 10^{-7} volts. Il s'ensuit que:

$$\frac{dE}{dT} = 169{,}53 - 0{,}12672\, t - 0{,}00026754\, t^2.$$

Multipliant cette expression par $(273 + t)$ et par le facteur 0,239, on obtient l'expression de $T\frac{dE}{dT}$ en 10^{-7} gr. cal. En substituant dans la formule trouvée les mêmes valeurs de la température que celles des températures auxquelles les mesures de l'effet Peltier ont été effectuées, on obtient les résultats qui sont réunis dans la 2e colonne du tableau suivant:

t	$T\frac{dE}{T} \times 10^5$	$\Pi \times 10^5$
18°,45	116,40 gr. cal.	116,44 gr. cal.
56°,5	127,2	127,4
99°,64	137,4	138,8
131°,65	143,3	144,1
182°,3	149,7	151,1

La troisième colonne reproduit les valeurs trouvées pour l'effet Peltier dans le chapitre II. L'égalité de Π et de $T\frac{dE}{dT}$ est très satisfaisante; les plus grandes différences, qui se présentent à 90°,64 et 182°,3, n'atteignent que 1 % de la valeur totale et peuvent parfaitement s'expliquer par des erreurs d'observation.

Nous concluons donc que la formule (3) est bien verifiée par l'expérience.

Divers expérimentateurs, surtout JAHN [1]), BATTELLI [2]) et BECK [3]), ont également constaté que la formule $\Pi = T\frac{dE}{dT}$ était assez exactement vérifiée; d'autres observateurs trouvèrent des écarts parfois assez notables, que l'on peut attribuer en partie à des erreurs d'observation, mais pour une autre partie aussi au fait que la matière, qui servit aux mesures de l'effet Peltier et de la force thermoélectromotrice, n'était pas la même; des différences dans la matière employée jouent indubitablement un grand rôle.

Le contrôle de la formule (4) peut s'effectuer à l'aide des mesures d'effet Thomson, faites par SCHOUTE [4]) et AALDERINK [5]), et des déterminations de la force thermoélectromotrice décrites au chapitre III.

SCHOUTE trouva pour la constante de Thomson dans le mercure les valeurs suivantes

t	$\sigma_{merc.} \times 10^8$
32°	— 145 gr. cal.
53°	— 160
58°	— 180
100°	— 217
154°	— 248

AALDERINK réunit les valeurs qu'il trouva pour la constante de THOMSON dans le fer dans la formule:

$$\sigma_{fer} = (95 - t) \times 4{,}9 \times 10^{-8} \text{ gr. cal.},$$

d'où résulte que la constante de THOMSON s'annulle pour le fer à 95°. Ses mesures s'étendent de 50° à 150°.

La différence $\sigma_{merc} - \sigma_{fer}$ est représentée graphiquement dans la fig. 9.

Puisque nous avons trouvé au chapitre III:

$$E = 169{,}53\, t - 0{,}06336\, t^2 - 0{,}00008918\, t^3 \,(10^{-7} \text{ volts})$$

il vient:

---

[1]) H. JAHN, *Wied. Ann.*, 34, 755, 1888.
[2]) A. BATTELLI, *Phys. Revue*, 2, p. 546.
[3]) E. BECK, *Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. in Zürich*, 1910, p. 103.
[4]) C. SCHOUTE, ces *Archives*, (2), 12, 175, 1907.
[5]) loc. cit.

$$-T\frac{d^2E}{dT^2} = -(273+t)\times(-0{,}12672 - 0{,}00053508\,t).$$

Nous déduisons de là les valeurs suivantes de $-T\frac{d^2E}{dT^2}$:

t	$-T\frac{d^2E}{dT^2}\times 10^8$
50°	+ 118 gr. cal.
100°	+ 161
150°	+ 209

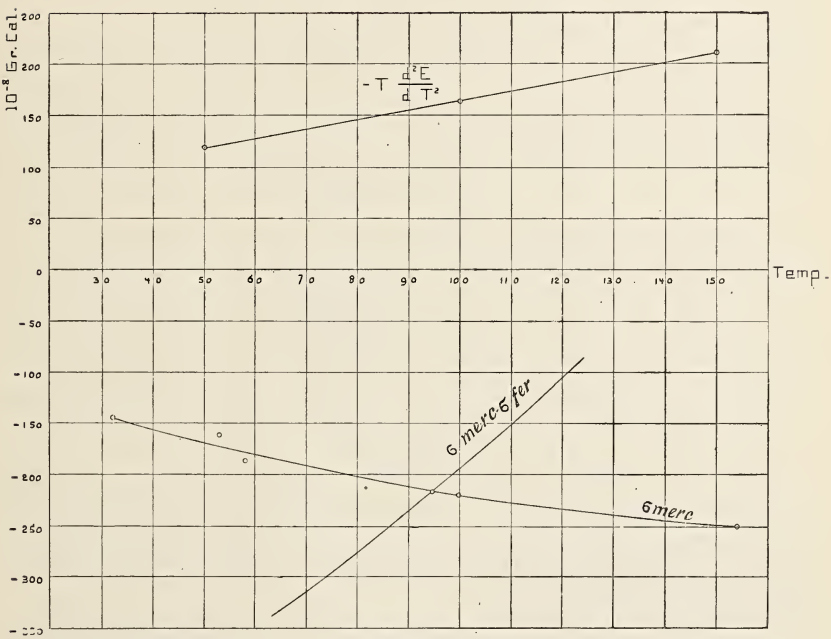


Fig. 9.

Ces données ont servi à construire la courbe $-T\frac{d^2E}{dT^2}$ de la fig. 9.

On voit par cette figure qu'il n'est pas question d'identité des deux courbes $\sigma_{merc} - \sigma_{fer}$ et $-T\frac{d^2E}{dT^2}$, comme le voudrait la formule (4). Il y a désaccord même au point de vue du signe. Evidemment, les mesures très difficiles de l'effet Thomson ne seront pas exemptes d'erreurs d'observation, mais, même en admettant dans ces determinations

des erreurs de 25 %, la différence $\sigma_{merc} - \sigma_{fer}$ reste encore négative aux températures 50° à 100°, alors que la courbe qui représente E en fonction de t (fig. 7), montre clairement que sa concavité est tournée vers l'axe des x, c. à d. que $\frac{d^2E}{dT^2}$ est négatif et par conséquent $-T\frac{d^2E}{dT^2}$ positif.

La formule (4) n'est donc pas du tout confirmée par les expériences.

Les mesures d'effet Thomson et de force thermoélectromotrice, faites par Battelli [1]) pour diverses combinaisons de métaux, ont fourni une

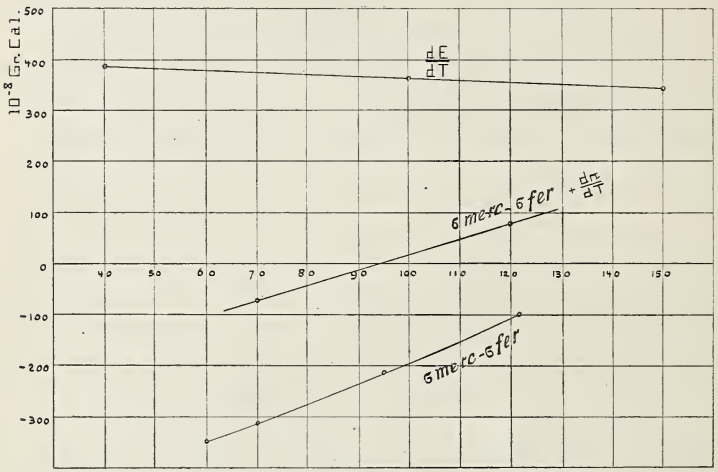


Fig. 10.

meilleure concordance entre $\sigma_1 - \sigma_2$ et $-T\frac{d^2E}{dT^2}$. Par contre, Cermak [2]) trouve également des écarts considérables, qui ne sauraient s'expliquer par des erreurs d'observation.

Se basant sur les résultats obtenus par divers expérimentateurs, Szarvassi [3]) arrive aussi à cette conclusion, que la formule (3) s'accorde bien avec les observations, mais que la formule (4) est en désaccord avec elles; il considère d'ailleurs la formule (3) comme la formule fondamentale des phénomènes thermoélectriques.

Les formules (3) et (4) sont déduites de (1) et (2); or, comme la for-

---

[1]) loc. cit.

[2]) Cermak, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik*, Bd. 8, H. 2, 1911, pp. 244 et 274.

[3]) Szarvassi, *Ann. d. Phys.*, 17, 248, 1905.

mule (3) est confirmée par les observations et que la formule (4) ne l'est pas, il faut nécessairement que les deux formules (1) et (2) soient en contradiction avec les observations, et tel est réellement le cas.

Dans la fig. 10 j'ai représenté graphiquement le premier membre de (1), savoir $\frac{d\Pi}{dT} + \sigma_{merc} - \sigma_{fer}$; j'ai pris $\frac{d\Pi}{dT} = \frac{d}{dT}\left(T\frac{dE}{dT}\right)$, ce qui est permis à cause de l'égalité assez parfaite de Π et $T\frac{dE}{dT}$. J'ai indiqué dans la même figure la courbe qui représente l'allure de $\frac{dE}{dT}$; il n'est pas question de coïncidence des deux courbes; la courbe $\frac{d\Pi}{dT} + \sigma_{merc} - \sigma_{fer}$ s'étend même pour une partie au-dessous de l'axe des x; les effets Peltier et Thomson sont donc loin de fournir ensemble toute l'énergie du courant thermoélectrique; au contraire, ils absorbent même de l'énergie dans une partie du domaine de températures considéré.

C'est ce que l'exemple suivant prouvera encore plus clairement. Si l'on considère une chaîne thermoélectrique fer-mercure, dont les contacts sont portés respectivement aux températures 70° et 120°, il se développe au contact dont la température est 70° une chaleur de Peltier de $130{,}6 \times 10^{-5}$ gr. cal. (l'intensité du courant thermoélectrique étant posée $= 1$); à l'endroit du second contact, où la température est 120°, l'effet Peltier est négatif et une quantité de chaleur de $141{,}3 \times 10^{-5}$ gr. cal. y est absorbée. Vu l'allure presque linéaire de σ_{merc}, l'effet Thomson développé dans le mercure peut donc être trouvé en multipliant la valeur de σ_{merc} à la température moyenne de l'intervalle (savoir 95°) par le nombre de degrés de l'intervalle même. Comme, à 95°, $\sigma_{merc} = -212 \times 10^{-3}$ gr. cal. environ, on trouve que la chaleur de Thomson dans le mercure est $212 \times 50 \times 10^{-3}$ gr. cal. $= 10600 \times 10^{-3}$ gr. cal. On trouve de même que dans le fer la chaleur de Thomson est nulle, puis qu'à 95° $\sigma_{fer} = 0$.

En tout les effets Peltier et Thomson fournissent donc ensemble une quantité d'énergie $= (-130{,}6 + 141{,}3 - 10{,}6) \times 10^{-5} = 0{,}1 \times 10^{-5}$ gr. cal. Et comme il se manifeste dans la chaîne considérée une force thermoélectromotrice de $77{,}5 \times 10^{-5}$ volts, l'énergie du courant thermoélectrique est de $77{,}5 \times 0{,}239 = 18{,}5 \times 10^{-5}$ gr. cal.; d'où il resulte que les effets Peltier et Thomson ensemble ne suffisent pas du tout à fournir l'énergie du courant thermoélectrique.

La fig. 10 montre ce fait assez remarquable, que $\sigma_{merc} - \sigma_{fer} + \frac{d\Pi}{dT}$ s'annulle à 95°, c. à d. précisément à la température où, suivant les donneés de AALDERINK, l'effet Thomson est nul dans le fer.

Il n'est pas impossible que cette circonstance particulière soit en rapport avec cette autre, que le mercure est un métal liquide.

Comme on pouvait s'y attendre après ce qui précède, la formule (2) n'est pas davantage confirmée par les observations. Le premier membre $\frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T} + \sigma_{merc} - \sigma_{fer}$, qui devrait être nul d'après la théorie, est < 0 dans tout le domaine de températures considérées. Pour des températures inférieures à 95°, cela résulte directement de la fig. 10; en effet, au-dessous de 95° $\frac{d\Pi}{dT} + \sigma_{merc} - \sigma_{fer}$ est déjà < 0; il en sera donc ainsi a fortiori de l'expression $\frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T} + \sigma_{merc} - \sigma_{fer}$.

On voit donc qu'il serait désirable que des mesures exactes des effets Peltier et Thomson fussent effectuées sur de nombreuses substances, afin d'examiner si pour elles aussi on trouve les mêmes divergences entre la théorie et l'observation que pour le couple fer-mercure. De pareilles mesures sont en voie d'exécution au laboratoire de physique de Groningue.

LE SYSTÈME : EAU-CHLORURE DE CALCIUM-HYDROXYDE DE CALCIUM À 25°

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS et Th. FIGEE.

Recherches antérieures.

On sait depuis longtemps que l'hydroxyde de calcium, mis en contact avec une solution assez concentrée et bouillante de chlorure de calcium, donne naissance à un oxychlorure de calcium. Cet oxychlorure se sépare sous forme de fines aiguilles de la liqueur décantée et filtrée à chaud. Mais, comme la solubilité du sel à 100° n'est pas beaucoup plus grande qu'à 15°, le rendement est faible.

Nos recherches ont toutefois appris que la masse solide, formée par l'hydroxyde de calcium et la solution de chlorure, est entièrement composée d'oxychlorure, si on n'a pas ajouté trop d'hydroxyde. Ce reste peut donc être épuisé par des ébullitions répétées avec la liqueur mère des cristaux (pas avec de l'eau pure), et par là le rendement est augmenté.

Les aiguilles sont hydratées. Dans le vide elles perdent la plus grande partie de leur eau de cristallisation, notamment environ 44% de leur poids [1]).

L'acide carbonique de l'air attaque les cristaux avec formation de carbonate de calcium. Comme la glycérine dissout l'oxychlorure et non le carbonate, il est aisé d'examiner si les cristaux contiennent oui ou non du carbonate.

L'eau et l'alcool décomposent l'oxychlorure; ce sel n'est stable que dans des solutions qui contiennent un excès de $Ca\ Cl_2$.

La composition de cet oxychlorure à été déterminée par divers auteurs qui ont trouvé :

---

[1]) Zahorsky, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 3, 34.

a) $3\ CaO\ .\ CaCl_2\ .\ 16\ H_2O$ [1])
b) $3\ CaO\ .\ CaCl_2\ .\ 15\ H_2O$ [2])
c) $3\ CaO\ .\ CaCl_2\ .\ 14\ H_2O$ [3])
d) $2\ CaO\ .\ CaCl_2\ .\ \ H_2O$ [4])

Grimshaw considère le sel $3\ CaO\ .\ CaCl_2\ .\ 15\ H_2O$ comme ayant la constitution

$$Ca\left\langle\begin{matrix} OH \\ O\ .\ CaCl \end{matrix}\right. .\ 7\ H_2O.$$

Zahorsky se servit pour ses analyses de fine poussière cristalline, obtenue par refroidissement rapide de la solution saturée à chaud. Cette poussière fut d'abord séchée sur une plaque poreuse, puis entre du papier à filtrer plusieurs fois renouvelé, enfin pendant quelques heures sous la presse hydraulique. Les cristaux étaient encore luisants et transparents et avaient la composition: $3\ CaO\ .\ Ca\ Cl_2\ .\ 15\ H_2O$.

Nouvelles recherches.

L'analyse de la phase solide fut faite par la méthode bien connue des restes. Il se présentait toutefois cette difficulté que la phase solide, c. à d. l'hydroxyde de calcium et l'oxychlorure de calcium, était très difficilement soluble dans l'eau.

Pour faire passer néanmoins ces substances en solution, nous avons mis à profit cette propriété, que l'hydroxyde de calcium se dissout beaucoup mieux dans une solution diluée de sucre de canne.

La phase solide des petits flacons, où la masse était secouée, fut d'abord lavée à l'eau dans les flacons de dilution; on y ajouta ensuite à peu près 15 cm³. d'une solution saturée de saccharose, ce qui suffisait toujours à dissoudre la masse.

---

[1]) Rose, Schweiger's *Journ.*, 29, 155. Ditte, *Compt. rend.*, 91, 576. André, *Compt. rend.*, 92, 1452.

[2]) Grimshaw, *Chem. News*, 30, 280. *Jahresber. d. Chem.*, 1874, 242. Zahorsky, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 3, 34.

[3]) Beesley, *Jahresber. d. Chem.*, 1850, 299.

[4]) Rose, *loc. cit.*

La teneur en CaO de la solution fut déterminée par titration au moyen d'une solution décinormale de HCl dans l'eau (avec l'orange de méthyle comme indicateur); la teneur en $CaCl_2$ par titration au moyen d'une solution décinormale de nitrate d'argent (avec le sulfate ferriammoniacal comme indicateur).

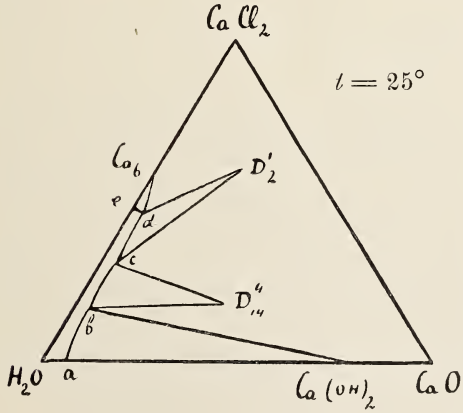
Il résulte de notre examen qu'à 25° quatre substances solides peuvent être en équilibre avec la solution, savoir $Ca(OH)_2$, $Ca\,Cl_2 . 6\,H_2O$ et les deux oxychlorures :

$$CaO . Ca\,Cl_2 . 2\,H_2O \text{ et } 4\,CaO . Ca\,Cl_2 . 14\,H_2O.$$

Nous représenterons le premier de ces sels par $D_2{}^1$ et le second par $D_{14}{}^4$.

Le premier est certainement nouveau; l'autre n'a pas davantage été décrit jusqu'ici, bien qu'il soit peut-être identique avec l'oxychlorure $3\,CaO . CaCl_2 . 15\,H_2O$ décrit par Zahorsky (loc. cit.).

On trouve réunis dans le tableau de la page suivante les résultats des analyses; on y voit les compositions des solutions et des restes correspondants; puis les phases solides qui sont en équilibre avec les solutions.



Si l'on représente les solutions de la façon connue dans un triangle, dont les sommets indiquent les composantes H_2O, CaO et $CaCl_2$, on obtient un tracé que la figure ci-jointe représente schématiquement. L'isotherme se compose de quatre branches; ab est la ligne de saturation de $Ca(OH)_2$, bc celle de $D_{14}{}^4$, cd celle de $D_2{}^1$ et de celle de $CaCl_2 . 6\,H_2O$. Le point a fait connaître la solubilité de $Ca(OH)_2$ dans l'eau. Comme cet hydrate n'est soluble que faiblement dans l'eau, le point a doit être très voisin du sommet H_2O. Il résulte aussi du tableau que toutes les solutions saturées de la phase solide ne contiennent que peu de CaO, de sorte que les lignes de saturation ab, bc et cd doivent être plus rapprochées encore

du côté H_2O — $CaCl_2$ du triangle qu'il n'est indiqué sur la figure. Le point b représente la solution qui est saturée de $Ca(OH)_2 + D_{14}{}^4$, le point c la solution qui est saturée des deux oxychlorures $D_{14}{}^4$ et $D_2{}^1$, le point d la solution saturée de $D_2{}^1 + CaCl_2 . 6 H_2O$. Nous avons donc les lignes et points de saturation suivants :

No.	Composition en pourcents à 25° de la solution % $CaCl_2$	de la solution % CaO	du reste % $CaCl_2$	du reste % CaO	Phase liquide après refroidissement	Phase solide	Parti de
1	5.02	0.101	3.17	29.10	claire	$Ca(OH)_2$	5 % $CaCl_2 + CaO$
2	10.00	0.115	6.42	27.93	"	"	10 % " + "
3	12.94	0.128	8.72	25.20	"	"	12 % " + "
4	15.14	0.140	9.43	29.23	"	"	15 % " + "
5	17.20	0.145	11.92	24.29	"	"	15 % " + $D_{14}{}^4$
6	18.15	0.148	17.30	22.56	cristallisation	$Ca(OH)_2 + D_{14}{}^4$	20 % " + CaO
7	18.01	0.152	18.09	17.04	"	$D_{14}{}^4$	18 % " + $D_{14}{}^4 + CaO$ a)
8	21.02	0.147	20.15	15.03	"	"	20 % " + $D_{14}{}^4$ + " a)
9	23.80	0.146	22.02	12.57	"	"	25 % " + CaO
10	24.33	0.147	22.06	15.97	"	"	25 % " + $D_{14}{}^4$ a)
11	28.37	0.170	24.99	11.97	"	"	30 % " + $D_{14}{}^4$ a)
12	29.54	0.180	27.63	6.19	"	"	30 % " + CaO
13	32.67	0.225	28.06	11.00	"	$Ca(OH)_2$??	35 % " + " a)
14	33.21	0.245	29.13	10.60	"	$D_{14}{}^4$	30 % " + " a)
15	33.72	0.254	34.65	5.08	"	$D_{14}{}^4 + D_2{}^1$	35 % " + "
16	34.36	0.173	40.49	7.725	claire, sirupeuse	$D_2{}^1$	40 % " + "
17	38.61	0.060	43.37	9.84	"	"	40 % " + "
18	41.32	0.048	45.39	9.50	"	"	45 % " + "
19	44.30	0.030	46.53	5.338	"	"	48 % " + " b)
20	44.51	0.022	47.17	1.50	"	$Ca_6 + D_2{}^1$	48 % " + " b)
21	44.69	0.036	48.39	0.77	"	$Ca_6 + D_2{}^1$	48 % " + $D_{14}{}^4$ b)
22	44.77	—	—	—	"	Ca_6	48 % " + Ca_6 b)

$D_{14}{}^4 = CaCl_2 . 4 CaO . 14 H_2O$. $D_2{}^1 = CaCl_2 . CaO . 2 H_2O$. $Ca_6 = CaCl_2 . 6 H_2O$.
a) = ensemencé avec $D_{14}{}^4$. b) = ensemencé avec Ca_6.

ab	ligne de saturation de		$Ca(OH)_2$
bc	„ „	„	$D_{14}{}^4 = 4\ CaO\,.\,Ca\ Cl_2\,.\,14\ H_2O$
cd	„ „	„	$D_2{}^1 = CaO\,.\,Ca\ Cl_2\,.\,2\ H_2O$
de	„ „	„	$Ca\ Cl_2\,.\,6\ H_2O$
a	point „	„	$Ca(OH)_2$
b	„ „	„	$Ca(OH)_2 + D_{14}{}^4$
c	„ „	„	$D_{14}{}^4 + D_2{}^1$
d	„ „	„	$D_2{}^1 + Ca\ Cl_2\,.\,6\ H_2O.$

Le simple examen de la figure montre comment on peut préparer les oxychlorures à 25°.

Si l'on mélange de l'eau, $CaCl_2$ et CaO en proportions telles que le complexe est représenté par un point à l'intérieur du secteur *bc* $D_{14}{}^4$, c'est le sel $D_{14}{}^4$ qui cristallise à 25°.

Si l'on veut préparer $D_2{}^1$, on doit réunir de l'eau, $CaCl_2$ et CaO dans des proportions telles que le complexe soit représenté par un point dans le secteur *cd* $D_2{}^1$. La phase solide se composera alors de $D_2{}^1$ à 25°.

Si le complexe vient dans le triangle dont les sommets sont *b*, $D_{14}{}^4$ et $Ca(OH)_2$, il se déposera à 25° un mélange de $D_{14}{}^4$ et $Ca(OH)_2$, la solution ayant la composition *b*.

Si le complexe est situé dans le triangle dont les sommets sont *d*, $D_2{}^1$ et $CaCl_2\,.\,6\ H_2O$, il se sépare à 25° un mélange de $D_2{}^1$ et $CaCl_2\,.\,6\ H_2O$. Enfin si le complexe est dans le triangle ayant pour sommets *c*, $D_2{}^1$ et $D_{14}{}^4$ c'est un mélange des deux oxychlorures qui cristallise.

Il est facile de voir encore comment les deux oxychlorures se comportent en présence de l'eau.

Si l'on ajoute de l'eau au sel $D_{14}{}^4$ le mélange parcourt une droite allant de $D_{14}{}^4$ vers le sommet H_2O du triangle. Cette droite traverse d'abord le triangle de trois phases, ayant pour sommets $D_{14}{}^4$, $Ca(OH)_2$ et *b*; puis elle pénètre dans le secteur *ab* $Ca(OH)_2$ et enfin dans le domaine des solutions non-saturées. Cela signifie que le sel $D_{14}{}^4 = 4\ CaO\,.\,CaCl_2\,.\,14\ H_2O$ sera décomposé par l'eau avec séparation de $Ca(OH)_2$ et formation de la solution *b*. Une addition ultérieure d'eau fait enfin disparaître complètement le sel $D_{14}{}^4$ de sorte qu'il ne reste que le solide $Ca(OH)_2$. Si l'on ajoute encore plus d'eau, la solution change également de composition et elle devient enfin non-saturée, si l'on ajoute de très grandes quantités d'eau.

La manière de se comporter de l'oxychlorure $D_2{}^1$ vis à vis de l'eau

est évidente, si l'on considère les champs que traverse la ligne $D_2{}^1—H_2O$. On voit alors que, pour ne considérer que les phases solides, il se produit successivement les transformations suivantes:

$$D_2{}^1 \rightsquigarrow D_2{}^1 + D_{14}{}^4 \rightsquigarrow D_{14}{}^4 \rightsquigarrow D_{14}{}^4 + Ca(OH)_2 \rightsquigarrow Ca(OH)_2.$$

Il résulte donc de notre étude qu'il existe à 25° deux oxychlorures, savoir $D_2{}^1 = CaO.CaCl_2.H_2O$ et $D_{14}{}^4 = 4\,CaO.CaCl_2.14\,H_2O$. Ces oxychlorures existent ils encore à des températures beaucoup plus basses ou beaucoup plus élevées? C'est là une question qui est en ce moment à l'examen.

Leyde, laboratoire de chimie inorganique, juillet 1911.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES COURBES DE CONTACT DE SURFACES AVEC DES CONES ET LEUR APPLICATION AUX LIGNES DE SATURATION ET LIGNES BINODALES DANS LES SYSTÈMES TERNAIRES

PAR

D. J. KORTEWEG et F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Introduction.

On sait que dans l'étude des solutions ternaires qui, à une température et sous une pression données, peuvent être en équilibre avec une substance solide, la courbe de contact du cone mené tangentiellement à la surface ζ, à partir d'un point donné comme sommet, joue un rôle important.

Si l'on projette notamment le sommet du cone et sa courbe de contact sur le plan horizontal, la projection de la courbe de contact représente une ligne de saturation ternaire, donnant la série de solutions qui, pour la température et la pression considérées, sont saturées par le solide indiqué par la projection du sommet du cone.

La forme de la ligne de saturation d'une substance solide étant ainsi déterminée par la forme de la courbe de contact d'un cone, nous avons voulu examiner quelles particularités cette courbe de contact pourrait présenter en certains points d'une surface donnée et en particulier de la surface ζ.

Nous choisissons comme origine du système de coordonnées un point O de la surface, et nous prenons les axes des x et des y dans le plan tangent à la surface au point O.

Alors l'équation de la surface au voisinage du point O peut s'écrire:

$$z = c_1x^2 + c_2xy + c_3y^2 + d_1x^3 + d_2x^2y + d_3xy^2 + d_4y^3 + e_1x^4 + e_2x^3y + \ldots (1)$$

L'équation du plan tangent en un point x, y, z de cette surface devient:

$$Z - z = (X - x)\frac{\partial z}{\partial x} + (Y - y)\frac{\partial z}{\partial y}.$$

Si nous voulons que ce plan tangent passe par un point $P(p,q)$ du plan XY, nous devons poser

$$(p - x)\frac{\partial z}{\partial x} + (q - y)\frac{\partial z}{\partial y} + z = 0.$$

En substituant dans cette équation les valeurs de z, $\frac{\partial z}{\partial x}$ et $\frac{\partial z}{\partial y}$ tirées de (1), nous obtenons:

$$\begin{aligned}&(2c_1p + c_2q)x + (c_2p + 2c_3q)y + (3d_1p + d_2q - c_1)x^2 + \\ &+ (2d_2p + 2d_3q - c_2)xy + (d_3p + 3d_4q - c_3)y^2 + \\ &+ (4e_1p + e_2q - 2d_1)x^3 + (3e_2p + 2e_3q - 2d_2)x^2y + \\ &+ (2e_3p + 3e_4q - 2d_3)xy^2 + (e_4p + 4e_5q - 2d_4)y^3 + \ldots = 0. \qquad (2)\end{aligned}$$

La formule (2) est donc l'équation de la courbe de contact d'un cone touchant la surface et ayant le point $P(p, q)$ pour sommet.

Nous distinguerons trois cas:

I. O n'est pas un point parabolique.

II. O est un point parabolique.

III. O est un point d'osculation.

I. Le point O n'est pas un point parabolique.

Puisque O est un point elliptique ou hyperbolique, nous avons $c_1c_2 - \frac{1}{4}c_2^{\,2} \gtrless 0$. Prenons la ligne OP pour axe des x, de sorte que $q = 0$. Deux cas peuvent se présenter, suivant que OP est une asymptote de l'indicatrice, ou non.

I_A. La ligne OP n'est pas une asymptote de l'indicatrice.

Prenons la ligne OP comme axe des x et le diamètre conjugué de l'indicatrice comme axe des y; donc $q = 0$ et $c_2 = 0$. Il résulte alors de (2) que:

$$2c_1px + (3d_1p - c_1)x^2 + 2d_2pxy + (d_3p - c_3)y^2 + \ldots = 0. \qquad (3)$$

La courbe de contact touche donc l'axe des y au point O. Comme l'axe des x (ligne OP) et l'axe des y sont des diamètres conjugués de

l'indicatrice, la ligne OP, qui joint le sommet du cone avec un point O de sa courbe de contact, et la tangente au point O de cette courbe de contact sont des diamètres conjugués de l'indicatrice du point O.

En général la courbe de contact a une courbure finie dans le voisinage de O et est donnée par:

$$2c_1px + (d_3p - c_3)y^2 = 0. \tag{4}$$

Mais si p est choisi de telle façon que $d_3p - c_3 = 0$, l'équation devient:

$$2c_1px + (e_4p - 2d_4)y^3 = 0, \tag{5}$$

de sorte que la courbe de contact présente en O un point d'inflexion.

On connaît diverses lignes de saturation ternaires présentant un ou plusieurs points d'inflexion. Ainsi p. ex. il y a deux points d'inflexion sur la ligne de saturation à 4,°5. du nitrile de l'acide succinique dans le système eau-alcool-succinonitrile [1]).

I_B. La ligne OP est asymptote à l'indicatrice.

Prenons OP comme axe des x et l'autre asymptote comme axe des y; c'est-à-dire $q = 0$, $c_1 = 0$ et $c_3 = 0$.

La courbe de contact est donc donnée par:

$$c_2py + 3d_1px^2 + (2d_2p - c_2)xy + d_3py^2 + \ldots = 0. \tag{6}$$

La génératrice OP du cone touche donc la courbe de contact en O [2]).

Nous avons donc affaire ici au cas, où l'on peut mener par P une tangente à la ligne de saturation de la substance solide représentée par P. Mais, ce point de contact étant un point hyperbolique, ce cas ne peut se présenter que dans la partie instable de la ligne de saturation.

II. Le point O est un point parabolique.

Si O est un point parabolique, on a $c_1c_3 - \frac{1}{4}c_2^2 = 0$. Le point O est donc situé sur la ligne parabolique ou spinodale de la surface.

---

[1]) F. A. H. Schreinemakers, ces *Archives*, (2), 3, 47, 1900.

[2]) Voir aussi H. A. Lorentz, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 22, 523, 1897.

II_A. La ligne OP ne coïncide pas avec la direction de l'axe de la parabole.

Soit (fig. 1) aOb la ligne spinodale, cOd la section du plan tangent en O avec la surface; OY est la tangente au point de rebroussement de cette section et en même temps elle donne la direction de l'axe de la parabole.

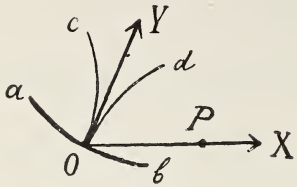


Fig. 1.

Prenons maintenant OP comme axe des x et OY comme axe des y, de sorte que $q = 0$, $c_2 = 0$ et $c_3 = 0$. Nous trouvons alors pour équation de la courbe de contact:

$$2c_1px + (3d_1p - c_1)x^2 + 2d_2pxy + d_3py^2 + \ldots = 0$$

ou

$$2c_1x + d_3y^2 = 0. \tag{7}$$

La courbe de contact touche donc la ligne OY en O. Dans le voisinage de son point d'intersection avec la ligne spinodale la direction de la courbe de contact est par conséquent indépendante de la situation du sommet P du cone.

Cette propriété peut encore s'exprimer comme suit: toutes les lignes de saturation qui passent par un point O de la ligne spinodale se touchent mutuellement en ce point O.

Nous avons tracé la courbe cOd de la fig. 1 de telle façon, que la tangente OY coupe la ligne spinodale en O. Voici comment on reconnaît que cela est vrai en général.

L'équation de la ligne spinodale est:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 z}{dy^2} - \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)^2 = 0. \tag{8}$$

Si de (1) nous tirons les valeurs de $\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}$ et $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$, après avoir posé $c_2 = 0$ et $c_3 = 0$, nous trouvons pour (8):

$$(2c_1 + 6d_1x + 2d_2y + \ldots)(2d_3x + 6d_4y + \ldots) - (2d_2x + 2d_3y + \ldots)^2 = 0.$$

Comme c_1 n'est pas nul, nous obtenons en première approximation pour l'équation de la ligne spinodale:

$$2d_3x + 6d_4y = 0. \tag{9}$$

D'où il suit que la tangente en O à la ligne spinodale aOb forme un angle avec OY, à moins que $d_4 = 0$.

Mais, si $d_4 = 0$, il résulte de (9) que la tangente en O à la ligne spinodale coïncide avec la ligne OY. Comme on a alors en même temps

$$c_2 = 0, c_3 = 0 \text{ et } d_4 = 0,$$

le point O considéré est un point de plissement [1]). Donc, ce n'est qu'en un point de plissement que la ligne spinodale et la courbe de contact d'un cone peuvent se toucher mutuellement.

II_{A_α}. Le point O est un point de plissement.

Comme $c_2 = 0$, $c_3 = 0$ et $d_4 = 0$ [2]), l'équation de la courbe de contact devient

$$2c_1x + d_3y^2 + \ldots = 0. \tag{10}$$

Toutes les courbes de contact qui passent par le point de plissement sont donc tangentes les unes aux autres en ce point et leur courbure est indépendante de la distance du sommet P du cone au point de plissement.

Nous verrons tantôt que cette courbure ne dépend pas davantage de la direction de la ligne OP et est donc absolument indépendante de la situation du point P.

Nous déduisons de (8) l'équation suivante de la ligne spinodale:

$$(2c_1 + 6d_1x + 2d_2y + \ldots)(2d_3x + 2e_3x^2 + 6e_4xy + 12e_5y^2 + \ldots) - \\ - (2d_2x + 2d_3y + 3e_2x^2 + 4e_3xy + 3e_4y^2 + \ldots)^2 = 0,$$

ce qui donne, dans le voisinage du point de plissement, en première approximation,

$$4c_1d_3x + (24c_1e_5 - 4d_3^2)y^2 = 0. \tag{11}$$

Dans le voisinage du point O l'équation de la ligne binodale est [3]):

$$d_3x + 2e_5y^2 = 0. \tag{12}$$

---

[1]) D. J. Korteweg, ces *Archives*, (1), 24, 60, 1891.

[2]) *Ibidem*, p. 63.

[3]) *Ibidem*, p. 61.

Ecrivons les équations (10), (11) et (12) sous une forme telle que les coefficients de x deviennent égaux; nous trouvons:

pour la courbe de contact: $2c_1d_3x + d_3{}^2y^2 = 0$ (13)
„ „ spinodale: $2c_1d_3x + 2\,(6c_1e_5 - d_3{}^2)\,y^2 = 0$ (14)
„ „ binodale: $2c_1d_3x + 4c_1e_5y^2 = 0$ (15)

Bornons-nous à considérer le seul cas réalisable, celui d'un point de plissement de première espèce [1]), de sorte que

$$4c_1e_5 - d_3{}^2 > 0\,, \tag{16}$$

donc aussi $c_1e_5 > 0$ et $6c_1e_5 - d_3{}^2 > 0$.

Il résulte immédiatemement de là que dans le voisinage du point de plissement la courbe de contact, la ligne spinodale et la ligne binodale sont courbées dans le même sens.

De (16) nous pouvons déduire que

$$2\,(6c_1e_5 - d_3{}^2) > 4c_1e_5 > d_3{}^2. \tag{17}$$

Représentant par R_s, R_b et R_r les rayons de courbure de la ligne spinodale, de la ligne binodale et de la courbe de contact, il vient, d'après (13), (14) et (15):

$$R_s = \frac{c_1d_3}{(12c_1e_5 - 2d_3{}^2)\sin\theta}\,,\ R_b = \frac{c_1d_3}{4c_1e_5\sin\theta}\,,\ R_r = \frac{c_1d_3}{d_3{}^2\sin\theta}, \tag{18}$$

où θ représente l'angle formé par OP et la tangente au point de plissement à la ligne binodale.

Il résulte de là et de (17) que la ligne spinodale a le plus petit rayon de courbure et que la courbe de contact a le plus grand.

De (18) nous déduisons encore:

$$\frac{2}{R_r} = \frac{3}{R_b} - \frac{1}{R_s}. \tag{18^a}$$

Il est évident par cette relation que R_r est *également* indépendant de la direction de la ligne OP; car R_b et R_s sont des grandeurs qui dépendent exclusivement de la forme de la surface au point O.

Si au lieu des rayons de courbure R nous introduisons les courbures K, nous trouvons

$$2\,K_r = 3\,K_b - K_s. \tag{18^b}$$

[1]) *Ibidem*, p. 61.

Pour le reste la courbe de contact n'a rien de remarquable dans le voisinage du point de plissement, sauf que son allure en cet endroit dépend fort peu de la situation du sommet P du cone, pourvu que ce sommet ne soit pas trop près du point de plissement ni trop près de la tangente à la ligne spinodale au point de plissement.

Dans la fig. 2, sOs' représente la ligne spinodale, bOb' la ligne binodale et rOr' la courbe de contact du cone P, ou en d'autres termes la ligne de saturation de la substance solide P. Il résulte des courbures (18^a et 18^b) que ces trois lignes doivent être situées les unes par rapport aux autres comme l'indique la fig. 2.

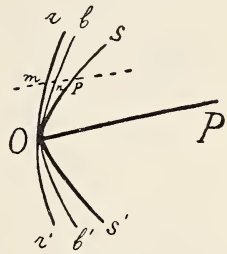


Fig. 2.

Traçons dans cette figure une ligne mnp parallèle de OP et voisine de cette droite; alors np doit être égal $2mn$. En effet, si nous calculons x_r, x_s et x_b au moyen de (13), (14) et (15), nous trouvons pour une même valeur de y:

$$2\,(x_b - x_r) = x_s - x_b.$$

Pour la partie de la ligne binodale qui a été tracée dans la fig. 2 les couples de fluides qu'elle représente sont métastables; tous se décomposent en la substance solide P et une solution de la ligne de saturation rOr'.

Dans la fig. 3 le point P est situé de l'autre côté de la tangente en O que dans la fig. 2. La ligne rOr' est la ligne de saturation, bOb' la ligne binodale; la ligne spinodale n'a pas été tracée.

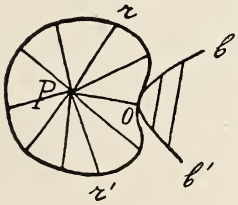


Fig. 3.

Dans le voisinage du point de plissement la ligne de saturation doit être courbée dans le même sens que la ligne binodale, comme il est indiqué dans la fig. 3. Dans le reste de sa course la courbe de saturation peut évidemment présenter deux ou plusieurs points d'inflexion. Ainsi, p. ex., si P est une substance solide ternaire, de sorte que la ligne de saturation est une courbe enfermant le point P, il doit y avoir au moins deux points d'inflexion, ainsi qu'il est admis dans la fig. 3.

Si nous modifions la température ou la pression, la surface ζ change

de position et de forme; le point P s'élève et descend. Par suite la ligne binodale et la ligne de saturation changent également de forme.

Supposons maintenant que la température ou la pression soit légèrement modifiée dans un sens tel, que les deux courbes de la fig. 3 s'écartent l'une de l'autre. Nous obtenons alors la fig. 4, dans laquelle la ligne de saturation n'a été représentée qu'en partie. Il est clair que maintenant encore elle doit présenter deux points d'inflexion. Si les deux courbes continuent à s'écarter l'une de l'autre, les deux points d'inflexion peuvent évidemment disparaître.

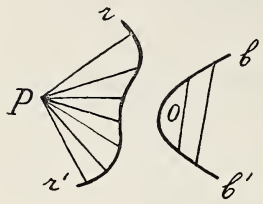


Fig. 4.

Si le changement de température ou de pression a lieu dans l'autre sens, les deux courbes de la fig. 3 vont empiéter un peu l'une sur l'autre. Nous trouvons alors la fig. 5, dans laquelle $baa'b'$ représente la ligne binodale et $raa'r'$ la ligne de saturation de P. Le point de plissement se trouve sur la partie aa' non représentée de la ligne binodale; la partie aa' de la ligne de saturation est comprise entre la partie aa' de la ligne binodale et la ligne droite aa'. La ligne de saturation de P n'a été tracée qu'en partie.

Aussi longtemps que a et a' sont assez rapprochés l'un de l'autre, ar et $a'r'$ doivent être situées comme dans la fig. 5; elles doivent notamment s'étendre de a et a' vers le côté de la ligne aa' où se trouve la partie stable de la ligne binodale. Dans le reste de leur course les lignes ar et $a'r'$ peuvent évidemment couper la ligne aa' prolongée.

A côté d'une série de solutions saturées de P (ar et $a'r'$) et d'une série de solutions conjuguées (ab et $a'b'$) nous avons donc aussi un couple de fluides conjugués $L_a + L_{a'}$ saturés du solide P.

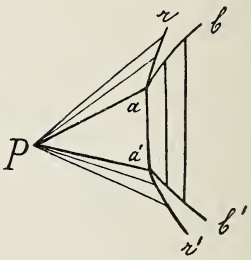


Fig. 5.

Comme les parties aa' omises de la ligne binodale et de la ligne de saturation sont situées à l'intérieur du triangle des trois phases Paa', les fluides représentés par ces portions se décomposent en $P + L_a + L_{a'}$.

Des exemples de lignes de saturation avec deux points d'inflexion, entre lesquels la courbure est dans le même sens que celle de la ligne

binodale, ont été rencontrés e. a. dans le système eau-$AgNO_3$-cyanure d'éthylène [1]).

A $\pm$ 11° la ligne de saturation de $2C_2H_4(CN)_2 . AgNO_3 . H_2O$ touche la ligne binodale au point de plissement et deux points d'inflexion apparaissent comme dans la fig. 3.

Par élévation de température les deux lignes s'écartent l'une de l'autre; les lignes de saturation déterminées expérimentalement à 12°, 20° et 25° accusent nettement le type de la fig. 4.

Si la température s'abaisse au-dessous de 11°, dans le voisinage du triangle des trois phases les isothermes ont une forme comme dans la fig. 5. On connaît aussi des lignes de saturation qui dans toute leur étendue tournent leur concavité vers le point de plissement de la ligne binodale; elles ont une forme comme rr' dans la fig. 6.

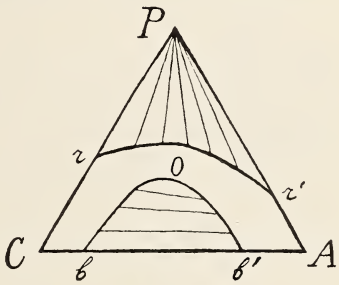


Fig. 6.

Dans le système: eau(C)-éther(A)-acide malonique (P) [2]) une pareille ligne de saturation et une ligne binodale ont été déterminées à 15°.

Dans le système: eau (C)-cyanure d'éthylène (A)-acide benzoïque (P) [3]) nous trouvons au-dessus de 51° également des isothermes comme dans la fig. 6. Par abaissement de température les deux courbes de la fig. 6 vont à la rencontre l'une de l'autre; à 51° la ligne de saturation rr' de l'acide benzoïque touche la ligne binodale en son point de plissement O. A des températures plus basses encore il apparaît un triangle de trois phases et les isothermes ont, dans le voisinage de ce triangle, la forme indiquée dans la fig. 5.

Dans le système eau-phénol-alcali [2]) on rencontre aussi des lignes de saturation du type de la fig. 4.

II_B. La ligne OP a la direction de l'axe de la parabole.

Nous prenons OP comme axe des y, de sorte que $p = 0$, $c_2 = 0$ et $c_3 = 0$. L'équation de la courbe de contact devient donc:

---

[1]) W. Middelberg, *Z. f. phys. Chem.*, 43, 305, 1903.
[2]) E. A. Klobbie, *Z. f. phys. Chem.*, 24, 625.
[3]) F. A. H. Schreinemakers, *Z. f. phys. Chem.*, 26, 249, 1898.

$$(d_2 q - c_1)x^2 + 2d_3 qxy + 3d_4 qy^2 + \ldots = 0 \qquad (19)$$

La courbe de contact a un noeud ou un point isolé en O; dans le premier cas elle se compose donc, comme le représente la fig. 8, de deux branches rad et $r'ab$ qui s'entrecoupent.

Par un changement de paramètre (pour la surface ζ ce changement peut s'obtenir par une variation de température ou de pression) la fig. 8 se transforme dans les figg. 7 ou 9. La fig. 8 forme donc la transition entre les figures 7 et 9.

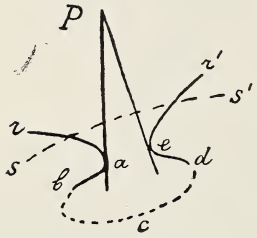


Fig. 7.

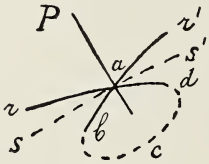


Fig. 8.

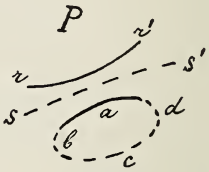


Fig. 9.

Dans la fig. 7 ss' représente la ligne spinodale; rab et $r'ed$ sont deux branches de la courbe de contact, ayant en a et e une tangente passant par le point P. En ces points a et e se trouve réalisé le cas considéré sous I_B; a et e sont donc tous deux sur la partie hyperboliquement courbée de la surface.

Si nous suivons les branches ab et ed dans leur marche, nous trouvons qu'elles peuvent passer l'une dans l'autre [1]; dans la fig. 7 cette continuité entre les deux branches est représentée par la courbe pointillée bcd.

Dans la fig. 9 la courbe de contact se compose des deux branches rr' et $abcd$, séparées l'une de l'autre par la ligne spinodale ss' [2]).

Mais l'équation (19) peut aussi représenter un point isolé; alors la courbe de contact n'est qu'un seul point isolé, situé sur la ligne spinodale. Pour un petit changement de paramètre ce point disparaît ou est remplacé par une courbe de contact fermée.

Inversement, la courbe de contact fermée $abcd$ de la fig. 9 peut se contracter, au point de disparaître en un point de la ligne spinodale.

---

[1]) Voir F. A. H. Schreinemakers, *Z. f. phys. Chem.*, 22, 532, 1897.

[2]) *Ibidem*, p. 531.

Afin d'examiner si la courbe de contact peut présenter encore d'autres noeuds ou points isolés (en des points non coniques de la surface), nous allons faire coïncider l'axe des y avec OP. Ceci est évidemment toujours possible, et nous avons alors $p = 0$.

Il résulte alors de (2) que la condition pour qu'il y ait un point double est $c_2 q = 0$ et $2c_3 q = 0$.

Nous trouvons ainsi

$$c_2 = 0, \quad c_3 = 0 \quad \text{et par conséquent aussi} \quad c_1 c_3 - \frac{1}{4} c^2{}_2 = 0.$$

Or ceci est précisément la condition pour que le cas II_B se produise. Nous ne rencontrons donc les noeuds et les points isolés que dans le cas II_B, sauf évidemment aux points d'osculation, qui peuvent être considérés comme un cas particulier, où de plus $c_1 = 0$.

Nous pouvons donc dire:

„Des noeuds et des points isolés de la courbe de contact sont toujours situés sur la ligne spinodale."

Il n'y aurait d'exception que si le point P se trouvait sur la surface elle-même; car alors il y aurait toujours en cet endroit un point isolé ou un noeud mais nous laissons cela de côté.

II_{B2}. Le point O est un point de plissement.

Nous prenons OP comme axe des y (fig. 10), de sorte que, outre $p = 0$, $c_2 = 0$ et $c_3 = 0$ nous avons encore $d_4 = 0$ [1]).

Il résulte maintenant de (19) que le point de plissement est un noeud point double de la courbe de contact et en même temps que la ligne OP elle-même est une des tangentes. Afin d'examiner cette courbe de contact de plus près nous allons, après avoir posé $p = 0$, $c_2 = 0$, $c_3 = 0$ et $d_4 = 0$, mettre (2) sous la forme:

$$Ax^2 + Bxy + Cx^3 + Dx^2y + Exy^2 + Fy^3 + \ldots = 0. \qquad (20)$$

Pour que cette équation soit satisfaite par

$$x = ky^2,$$

[1]) D. J. Korteweg, *loc. cit.*, p. 61.

nous devons avoir $Bk + F = 0$. Or, comme $B = 2d_3q$ et $F = 4qe_5$, il résulte de là que

$$x = -\frac{2e_5}{d_3}y^2, \tag{21}$$

ce qui est de nouveau l'équation (12) de la ligne binodale dans le voisinage du point de plissement.

Dans le voisinage du point de plissement la courbe de contact coïncide donc avec la ligne binodale.

Toutefois, il est clair que cette coïncidence ne s'étend pas jusqu'aux termes plus élevés; on peut s'en convaincre par ce qui suit.

Posons:

$$x = ky^2 + my^3$$

et substituons cette expression dans (20). On reconnaîtra immédiatement que nous devons tenir compte alors dans (20) du terme en y^4. Représentons-le par Gy^4.

Nous avons donc:

$$(Bk + F)y^3 + (Ak^2 + Bm + Ek + G)y^4 + \ldots = 0.$$

Il s'ensuit:

$$m = -\frac{Ak^2 + Ek + G}{B}. \tag{22}$$

Il résulte de (2) que $A = d_2q - c_1$, $B = 2d_3q$, $E = 3e_4q - 2d_3$. Si nous calculons le coefficient G de y^4 dans (2) nous trouvons:

$$G = (f_5p + 5f_6q - 3e_5),$$

ce qui fait ici, où $p = 0$,

$$G = 5f_6q - 3e_5.$$

Posons donc pour la courbe de contact $m = m_r$, nous trouvons:

$$m_r = \frac{(c_1 - d_2q)\frac{4e_5^2}{d_3^2} + (-2d_3 + 3e_4q)\frac{2e_5}{d_3} + 3e_5 - 5f_6q}{2d_3q}. \tag{23}$$

Pour le second terme m_by^3 de la ligne binodale nous obtenons [1]):

[1]) D. J. Korteweg, l. c., pp. 69 et 70.

$$m_b = \frac{2\,(e_4 e_5 - d_3 f_6)}{d_3{}^2}, \tag{24}$$

de sorte que la courbe de contact et la ligne binodale diffèrent à partir du terme en y^3.

Ecrivons maintenant

$$x_r = ky^2 + m_r\, y^3 + \ldots$$
$$x_b = ky^2 + m_b\, y^3 + \ldots$$

d'où résulte

$$x_r - x_b = (m_r - m_b)\, y^3 + \ldots \tag{25}$$

Par l'équation (25) il est évident que la ligne binodale bOb' et la courbe de contact rOr' doivent avoir l'une par rapport à l'autre une situation qui ressemble à celle indiquée dans la fig. 10. Dans cette figure la partie rO de la courbe de contact a été tracée en dehors, la partie $r'O$ en dedans de la ligne binodale.

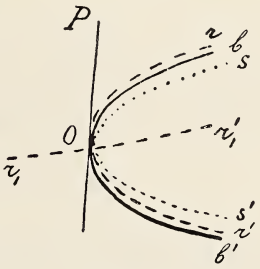


Fig. 10.

Si à l'aide de (23) et (24) nous calculons $m_r - m_b$, nous voyons que le signe de cette différence dépend de q, donc de la position de P. Il se peut donc aussi que pour la même surface rO soit situé en dedans et $r'O$ en dehors de la ligne binodale.

La courbe de contact

$$x = -\frac{2e_5}{d_3}\, y^2 + \ldots$$

et la ligne spinodale (11):

$$x = -\frac{6\, c_1 e_5 - d_3{}^2}{c_1 d_3}\, y^2 + \ldots$$

diffèrent déjà par le coefficient de y^2. Donc, pour un point de plissement de première espèce la courbe de contact se présentera toujours comme dans la fig. 10, de même que la ligne binodale, tout-à-fait à l'extérieur de la ligne spinodale.

Nous avons vu plus haut que la courbe de contact se compose de deux branches qui s'entrecoupent au point de plissement; l'une est la branche rOr' considérée ci-dessus, l'autre la branche $r_1 Or_1{}'$.

Si dans la fig. 10 nous nous bornons à considérer la partie des lignes qui représente des conditions stables, nous obtenons la fig. 11. Il peut également se présenter le cas représenté par la fig. 12, où la ligne binodale disparaît, parce qu'elle tombe à l'intérieur du secteur POr'.

Ce qui est remarquable dans les deux cas, c'est que la partie stable de la ligne de saturation de P, bien qu'elle représente une série ininterrompue de solutions, présente néanmoins une discontinuité. Celle-ci apparaît à la solution critique, saturée du solide P.

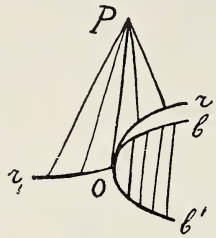


Fig. 11.

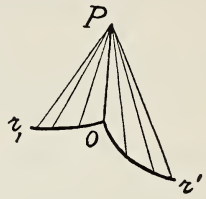


Fig. 12.

III. Le point O est un point d'osculation.

En un point d'osculation on a $c_1 = 0$, $c_2 = 0$ et $c_3 = 0$; nous trouvons donc dans ce cas, d'après (2), l'équation suivante de la courbe de contact:

$$(3d_1p + d_2q)\,x^2 + (2d_2p + 2d_3q)\,xy + (d_2p + 3d_4q)\,y^2 + \ldots = 0,$$

ou bien, si nous faisons coïncider l'axe des x avec OP:

$$3d_1x^2 + 2d_2xy + d_3y^2 + \ldots = 0. \qquad (26)$$

La courbe de contact se compose donc d'un point isolé, ou bien elle présente en O un noeud. Il résulte de (26) que les directions des deux tangentes sont indépendantes de la distance du point P au point O; elles ne dépendent que de la direction de la ligne OP.

La propriété mentionnée ci-dessus ($II_{A\alpha}$), d'après laquelle la courbe de contact et la ligne binodale sont courbées dans la même direction dans le voisinage du point de plissement, nous a fait présumer qu'il en

serait de même pour une seconde branche de la ligne binodale, si une pareille branche passait par le point de plissement [1]).

Cette supposition peut se justifier de la façon suivante, et en même temps on peut montrer que la courbure d'une pareille branche correspond tout à fait à celle des courbes de contact passant par le point de plissement.

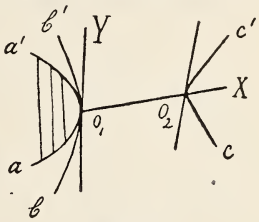


Fig. 13.

Pour le prouver nous prendrons de nouveau comme axe des y la tangente aux lignes spinodale et binodale du point de plissement O_1 (fig. 13); comme axe des x nous prenons la ligne de conjugaison $O_1 O_2$ et nous posons $O_1 O_2 = p$.

Le plan tangent en un point x_1, y_1, z_1, pris dans le voisinage de O_1, est

$$Z - z_1 = (X - x_1)\frac{\partial z_1}{\partial x_1} + (Y - y_1)\frac{\partial z_1}{\partial y_1},$$

et celui en un point x_2, y_2, z_2 dans le voisinage de O_2 est:

$$Z - z_2 = (X - x_2)\frac{\partial z_2}{\partial x_2} + (Y - y_2)\frac{\partial z_2}{\partial y_2}.$$

Les conditions pour que x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 soient des points conjugués deviennent donc:

$$\frac{\partial z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial z_2}{\partial x_2} \tag{27}$$

$$\frac{\partial z_1}{\partial y_1} = \frac{\partial z_2}{\partial y_2} \tag{28}$$

$$x_1 \frac{\partial z_1}{\partial x_1} + y_1 \frac{\partial z_1}{\partial y_1} - z_1 = x_2 \frac{\partial z_2}{\partial x_2} + y_2 \frac{\partial z_2}{\partial y_2} - z_2. \tag{29}$$

Par suite du choix de l'axe des y nous trouvons:

$$z_1 = c_1 x_1^2 + d_1 x_1^3 + d_2 x_1^2 y_1 + d_3 x_1 y_1^2 + e_1 x_1^4 + \ldots$$

Si nous posons $x_2 = p + \xi_2$, où ξ_2 est une petite quantité, nous avons:

$$z_2 = c'_1 \xi_2^2 + c'_2 \xi_2 y_2 + c'_3 y_2^2 + \ldots.$$

---

[1]) Voir Kuenen, ces *Archives* (III A), 2, 73, 1912.

Ecrivons maintenant les termes principaux des équations (27), (28) et (29); nous omettons alors directement les termes qui certainement sont petits par rapport à ceux qui sont écrits, en réservant la question de savoir de quel ordre x_1, y_1, ξ_2 et y_2 seront les uns par rapport aux autres. Nous trouvons ainsi:

$$2c_1x_1 + d_3y_1^2 + \ldots = 2c'_1\xi_2 + c'_2y_2 + \ldots \qquad (27)'$$

$$d_2x_1^2 + 2d_3x_1y_1 + 4e_5y_1^3 + \ldots = c'_2\xi_2 + 2c'_3y_2 + \ldots \qquad (28)'$$

$$c_1x_1^2 + 2d_3x_1y_1^2 + 3e_5y_1^4 + \ldots = 2pc'_1\xi_2 + pc'_2y_2 + \ldots \qquad (29)'$$

Si nous résolvons (27′) et (28′) par rapport à ξ_2 et y_2, nous trouvons en première approximation:

$$\xi_2 = \alpha x_1 + \beta y_1^2 \text{ et } y_2 = \alpha' x_1 + \beta' y_1^2,$$

où α, β, α' et β' ont des valeurs déterminées.

Il résulte de ceci que ξ_2 et y_2 seront du même ordre de grandeur que x_1 et y_1^2, ceux-ci étant bien entendu du même ordre. Mais si x_1 et y_1^2 sont d'ordres différents, alors ξ_2 et y_2 doivent être de l'ordre de celui des deux, x_1 ou y_1^2, qui est d'ordre le plus bas.

Mais il suit de (29′) que $2pc'_1\,\xi_2 + pc'_2\,y_2$ et donc aussi $2c'_1\,\xi_2 + c'_2\,y_2$ sont d'ordres plus élevés que x_1 ou y_1^2 ou les deux; de (27′) nous pouvons donc conclure en première approximation:

$$2c_1x_1 + d_3y_1^2 = 0. \qquad (30)$$

L'équation de la branche bO_1b' de la ligne binodale (fig. 13) est donc représentée en première approximation par (30). Mais cette équation (30) est identique avec (10), qui représente une courbe de contact touchant la ligne binodale aO_1a' (fig. 13) au point de plissement.

D'une façon tout à fait analogue à celle du paragraphe $II_{A\alpha}$ nous pouvons déduire maintenant que:

„une branche accessoire d'une ligne binodale passant par un point de plissement est toujours courbée en ce point dans la même direction que la ligne binodale à laquelle appartient ce point de plissement."

Entre les rayons de courbure R_b, R'_b et R_s il existe évidemment la même relation

$$\frac{2}{R'_b} = \frac{3}{R_b} - \frac{1}{R_s},$$

où R_b représente le rayon de courbure de la ligne binodale à laquelle le point de plissement appartient et R'_b le rayon de courbure de la branche accessoire de la ligne binodale passant par le point de plissement.

Nous substituons maintenant dans (28′) et (29′):

$$x_1 = -\frac{d_3}{2c_1} y_1{}^2$$

et nous trouvons:

$$c'_2\,\xi_2 + 2\,c'_3\,y_2 = \frac{4\,c_1\,e_5 - d_3{}^2}{c_1}\,y_1{}^3 + \ldots \tag{31}$$

$$2\,c'_1\,\xi_2 + c'_2\,y_2 = \frac{3\,(4\,c_1\,e_5 - d_3{}^2)}{4p\,c_1}\,y_1{}^4 + \ldots \tag{32}$$

Il s'ensuit

$$(c'_2\,\xi_2 + 2\,c'_3\,y_2)^4 = \alpha\,(2\,c'_1\,\xi_2 + c'_2\,y_2)^3 \tag{33}$$

où

$$\alpha = \frac{64}{27}\cdot\frac{4\,c_1\,e_5 - d_3{}^3}{c_1}\cdot p^3.$$

L'équation (33) représente approximativement la courbe $cO_2\,c'$ (fig. 13); sa tangente au point O_2 est déterminée par:

$$2\,c'_1\,\xi_2 + c'_2\,y_2 = 0. \tag{34}$$

La ligne déterminée par (34) est le diamètre conjugué à l'axe des x de l'indicatrice en O_2; nous trouvons donc que la tangente en O_2 et la ligne de conjugaison O_1O_2 sont des diamètres conjugués de l'indicatrice en O_2. Mais cette propriété est connue depuis longtemps. [1])

Nous prenons maintenant la tangente en O_2 comme nouvel axe des Y, et la ligne O_1O_2 comme axe des X.

L'équation (33) se transforme en:

$$(\lambda X + \mu Y)^4 = \nu X^3,$$

où λ, μ et ν ont des valeurs bien déterminées. Il s'ensuit qu'en première approximation la ligne binodale est représentée dans le voisinage du point O_2 par

---

[1]) D. J. Korteweg, l. c., p. 299.

$$\mu^4 Y^4 = \nu X^3,$$

ou

$$Y^4 = KX^3. \tag{35}$$

Si nous calculons le rayon de courbure au point O_2 nous trouvons qu'il est nul. La branche cO_2c' de la ligne binodale a donc au point O_2 une forme en quelque sorte anguleuse, sans que cependant il y ait réellement un point anguleux.

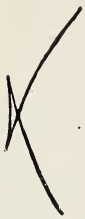


Fig. 14.

Cette forme est, en effet, la transition à la forme bien connue de la fig. 14, produite en O_2 lorsque la branche conjuguée bO_1b' de la fig. 13 commence à couper le pli aO_1a'. D'ailleurs, en conséquence du fait que ξ_2 et y_2 sont, dans le voisinage des points O_1 et O_2, du même ordre de grandeur que $y_1{}^3$ et par conséquent beaucoup plus petits que y_1, le point O_1 doit se déplacer là beaucoup plus rapidement que le point O_2.

SUR LES PHÉNOMÈNES DE CONDENSATION DANS LES MÉLANGES D'ANHYDRIDE CARBONIQUE ET DE NITROBENZÈNE ET LEURS RAPPORTS AVEC LA DOUBLE CONDENSATION RÉTROGRADE

PAR

Ph. KOHNSTAMM et J. Chr. REEDERS.

Dans un précédent travail [1]) nous avons montré par quelques expériences la grandeur de l'influence qu'exercent de petites quantités d'uréthane sur les phénomènes de condensation de l'anhydride carbonique; nous avons montré en outre que notre concentration la plus faible, de $3^3/_4$ ‰, était encore bien éloignée de la composition pour laquelle la double condensation rétrograde devait se manifester. Dans le présent travail nous communiquons quelques observations analogues sur le système anhydride carbonique-nitrobenzène [2]). Ces expériences ont été entreprises dans l'espoir, qu'il nous serait possible de montrer dans ce système l'existence d'une double condensation rétrograde. Cet espoir ne s'est pas réalisé; néanmoins nous pensons que nos observations présentent assez d'intérêt pour que nous en communiquions les résultats.

Le dispositif employé pour l'introduction de l'anhydride carbonique était le même que dans les recherches précédentes; le nitrobenzène ne put pas être introduit quantitativement à l'état solide, de la façon employée pour l'uréthane. Lorsque la proportion de nitrobenzène était assez grande, ce liquide pouvait être introduit au moyen de petites ampoules scellées, placées dans une autre ampoule soudée au capillaire du tube de Cailletet. Mais pour les petites quantités de nitrobenzène il fut impossible de donner aux ampoules des dimensions suffisamment petites, pour n'introduire dans le tube que quelques milligrammes de

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 15, 161, 1910.

[2]) Notre attention fut attirée sur ce système par les observations de Büchner (Dissertation, Amsterdam, 1911, p. 122) sur la démixtion de mélanges de nitrobenzène et d'anhydride carbonique.

liquide. Nous nous sommes alors servis de petits tubes capillaires en verre, très étroits, dont les extrémités étaient encore étirées. Ces petits tubes, ouverts des deux côtés, se remplissaient par capillarité, lorsqu'une des extrémités était plongée dans le liquide. Ils ne furent pas scellés, parce que le liquide se carbonisait par la forte chaleur. D'ailleurs la fermeture était inutile; on ne constatait aucune perte de poids, même après une exposition, pendant un certain temps, au vide obtenu à l'aide d'une pompe de Gaede. Après évacuation complète et fermeture de l'ampoule servant au remplissage, il suffisait de chauffer cette ampoule avec précaution pour chasser le liquide du tube et transporter la gouttelette dans le tube de Cailletet qui, muni de son agitateur, était déjà placé dans le bloc de compression.

L'appareil de remplissage fut ensuite coupé et le capillaire du tube fut soudé au capillaire en verre, fixé au moyen de cire à cacheter au capillaire en acier du robinet de haute pression, de sorte que l'anhydride carbonique pouvait être admis.

Si dans notre précédente communication nous n'avons eu que des éloges pour nos tubes en borosilicate, un nouvel envoi de cette espèce de verre, que nous devions employer maintenant, nous a donné beaucoup de désillusions. Une dizaine au moins de ces tubes se sont brisés dans le cours des recherches, soit par la pression, soit sous l'influence d'échauffements locaux lors de la confection, ou de refroidissements lors du remplissage. Voilà pourquoi il y a tant de lacunes dans les observations que nous communiquons. Pour plusieurs des mélanges dont les compositions sont comprises entre celles que nous avons communiquées, p. ex. $x = \pm 0{,}01$, $0{,}004$, $0{,}003$, nous avons uniquement pu constater que la composition requise n'était pas atteinte, sans être arrivés à des mesures définitives, parce que le tube avait éclaté. Nous passions alors directement à une autre composition. C'est ainsi encore que quelques-uns des mélanges compris entre $x = 0{,}476$ et $x = 0{,}121$ ont disparu. Remarquons encore que le ciment Cailletet, que nous avons employé autrefois pour fixer nos tubes dans l'ajutage, a été remplacé en dernier lieu par de la cire à cacheter ordinaire, fusible à beaucoup plus haute température; il nous était notamment arrivé quelques fois, par les journées très chaudes de cette année, que les tubes s'étaient vidés par suite d'un ramollissement du ciment, malgré le refroidissement continuel à l'eau; l'emploi de la cire à cacheter n'a présenté aucun inconvénient.

Enfin nous avons introduit dans les tubes Cailletet la modification

que nous avions indiquée dans notre précédente communication. La partie supérieure du tube fut munie d'une portion plus large qui, pour une longueur de 2 à 3 cm., avait un volume d'au moins 2 cm^3., c. à d. le double environ du volume correspondant aux autres 30 cm. du tube. Notre mélange IV a été examiné dans un pareil tube; mais cette modification entraînait des difficultés expérimentales de diverse nature, de sorte que l'expérience n'a réussi qu'en partie. La température et la pression furent obtenues et déterminées de la même façon que dans l'examen du système anhydride carbonique-uréthane.

Dès le premier mélange nous avons pris une petite quantité de nitrobenzène, environ 30 mg., $x = 0{,}015^5$; notre but immédiat était, en effet, d'observer la double condensation rétrograde.

Le système satisfait à la condition [1]), que les pressions du système de trois phases Δ sont inférieures aux tensions de vapeur de l'anhydride carbonique aux mêmes températures. En effet, à 31°,2 nous trouvons $\Delta = 71{,}50$ kg. par cm^2., alors que nous avons trouvé comme pression critique de l'anhydride carbonique, 75,30 kg. à 31°,05.

Avec ce mélange, qui ne contenait pas encore une trop grande quantité d'anhydride carbonique, nous avons encore pu constater facilement les diverses phases. A chacune des températures observées, une petite quantité du liquide faiblement coloré en jaune (phase 3) coexistait avec la phase vapeur, lorsque le volume était le plus grand possible. Nous étions donc à droite de la tangente verticale à la branche liquide, c. à d. du point pour lequel $v_{31} = 0$. Par compression nous produisions la démixtion pour toutes les températures comprises entre deux points critiques limites.

A $T = 29°{,}9$ nous trouvions le point critique limite inférieur, où l'anse 2—3 se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale (phénomènes de plissement entre deux phases liquides en coexistence avec la phase vapeur. A une température un peu plus élevée, lorsque la démixtion avait commencé, la phase 3 disparaissait par diminution de volume, de sorte que nous pouvions conclure que nous étions à gauche du point 2. Après cela la pression se remettait à monter notablement et nous observions toujours la condensation finale ordinaire; nous finissions

[1]) Cette condition n'est pas nécessaire pour que la double condensation rétrograde se présente, mais le phénomène présente alors d'autres caractères. Voir VAN DER WAALS, ces *Archives*, (2), 15, 139, 1910. L'un de nous reviendra là-dessus à une autre occasion.

toujours par garder la phase 2 et nous étions donc à droite du point de plissement liquide-vapeur. La quantité de la phase 1 qui restait au moment où la phase 3 venait de disparaître, assez considérable à la température de 30° environ, diminuait rapidement par élévation de température, au point de devenir très faible à $T = 39°$, et alors une augmentation de pression de 0,10 kg. par cm². suffisait à la faire disparaître. A une température un peu plus haute, 1 et 3 disparaissaient en même temps; nous savions donc que par élévation de température le point 2 se meut vers la gauche et passe par $x = 0{,}015^5$ à 39°,1.

A température plus élevée la phase gazeuse avait disparu avant le liquide épais; nous étions donc déjà à droite de 2; par élévation de pression la quantité de liquide diminuait rapidement pour disparaître finalement; nous étions donc à gauche du point de plissement liquide-liquide correspondant à cette température.

A $T = 39°,9$ nous observions, en coexistence avec la phase 3, des phénomènes de plissement entre la vapeur et la phase liquide mobile. Cette température nous donnait donc le point critique limite supérieur. Par compression plus forte la phase 3 disparaissait de nouveau et tout redevenait homogène.

A des températures supérieures à cette limite nous observions la condensation rétrograde de la phase 3, ce qui doit toujours se présenter aussi longtemps qu'on reste à gauche du point de plissement.

Nous sommes passés alors à des mélanges à x plus faible, en ajoutant de l'anhydride carbonique.

Avec le mélange II, pour lequel $x = 0{,}0081$, nous étions tout à fait à gauche du point 2, pour toutes les températures inférieures à la température critique limite supérieure. Nous avons observé dans ce cas exactement le même phénomène qu'avec le mélange précédent dans les mêmes conditions. A la température du point critique limite supérieur, ou un tout petit peu au-dessous, nous sommes arrivés par hasard au point 2, qui coïncidait donc presque avec 1. Nous pouvons donc admettre en toute certitude que ce mélange donne la composition du point critique limite supérieur, le x du point d'inflexion à tangente horizontale, d'où doit sortir par abaissement de température l'anse 1.2. Cette observation et celle à 39°,1 du mélange précédent permettent donc d'examiner comment le point 2 se déplace avec la température: nous trouvons approximativement $\left(\frac{dx}{dT}\right)_2 = \frac{0{,}015 - 0{,}008}{39{,}8 - 39{,}1} = \frac{0{,}007}{0{,}7} = 0{,}01.$

Le mélange III a encore été étudié dans un tube sans partie élargie, ce qui explique sans doute le mauvais accord des nombres qu'il a fournis avec les précédents. En effet, il était bien possible de constater qu'il y avait un peu de liquide dans le tube, rempli pour le reste de mélange gazeux, mais il n'y avait pas moyen d'observer si ce liquide se séparait en deux couches. Nous avons cru, il est vrai, pouvoir constater qu'il y avait un domaine dans lequel le volume diminuait considérablement, sans changement notable de la pression, ce qui semblerait indiquer l'existence de plus de deux phases, mais la pression s'accordait mal avait les Δ pour les autres mélanges.

Le mélange IV, $x = 0{,}0022$, est le seul que nous ayons pu observer pendant quelque temps dans un tube élargi. Ceci nous a permis, malgré la petitesse de x, d'employer une quantité pas trop petite de nitrobenzène, un peu plus de 5 mg., et par la nous avons pu montrer très bien la démixtion, qui était inobservable sur les 3 mg. du mélange précédent.

Vu la faible résistance de nos tubes, nous avons d'abord voulu étudier la ligne des trois phases, pour ne déterminer les pressions de fin de condensation qu'après, afin de ne pas exposer d'emblée les tubes aux pressions élevées. Mais le tube se rompit avant que nous eussions pu poursuivre complètement la ligne des trois phases; et comme les observations montraient que nous étions encore loin du point 1, qui semble donc se déplacer fort peu avec la température, nous décidâmes de cesser la recherche de la double condensation rétrograde dans le système anhydride carbonique-nitrobenzène, et de la remettre à une autre occasion, après la découverte d'un système plus avantageux.

Mais il nous paraissait encore intéressant de déterminer la concentration du point critique limite inférieur; nous nous attendions notamment à trouver pour ce point un x beaucoup plus grand.

Mais notre premier remplissage, fait de nouveau dans un tube droit, avec $x = 0{,}476$, nous apprit que la région de démixtion devait se trouver entièrement dans la partie gauche des graphiques x, et il en était de même pour quelques-uns des mélanges suivants, dont les tubes s'étaient rompus lors des premières observations.

Nous n'avons donc pas pu établir la limite extrême du domaine de démixtion, la situation du point 3 à la température du point critique limite supérieur.

Pour le mélange $x = 0{,}121$ nous avons pu conclure que nous étions encore à droite du point critique limite inférieur et à droite aussi de tous les

points de plissement des températures plus élevées; en effet, chaque fois qu'à l'extrémité du domaine Δ la phase vapeur avait disparu, nous voyions disparaître par compression la phase 2. Bien que dans le voisinage du point critique limite inférieur l'augmentation de pression fût faible, nous ne pouvions cependant pas conclure que la composition voulue était voisine, d'abord parce que nous ne savions rien de la forme des anses 2.3, ensuite parce que nous pensions que le point de plissement liquide-liquide se déplacerait vers la droite par élévation de température et qu'à la température de démixtion la plus élevée nous le trouverions encore à gauche.

C'est pour cela que dans notre remplissage suivant nous avons fait l'x beaucoup plus petit encore, savoir 0,090. Mais maintenant nous étions manifestement à gauche du point critique limite inférieur et en même temps à gauche de tous les points de plissement. L'élévation de pression dans la condensation, par laquelle la phase 3 disparaissait la première, apprit que nous nous étions maintenant plus éloignés de cette extrémité qu'avec le mélange $x = 0{,}121$.

Pour trouver maintenant la composition exacte nous avons à plusieurs reprises laissé échapper quelques mg. d'anhydride carbonique et nous avons uniquement examiné si nous étions encore à gauche du point critique limite inférieur. De cette façon nous sommes arrivés en trois temps tout près de ce point et nous pensons avoir atteint dans le mélange $x = 0{,}114$ la composition exacte.

Si nous déduisons de là la variation du point 2 avec la température, nous trouvons que ce point se déplace d'une façon très régulière. Dans le domaine de températures d'environ 10° entre les points critiques limites il se déplace de $x = 0{,}008$ à $x = 0{,}114$, ce qui donne $\left(\frac{\Delta x}{\Delta T}\right)_2 = \frac{0{,}106}{10} =$ un peu plus de 0,01, comme nous l'avons trouvé pour l'intervalle de températures 39,°1—39,°8. Il résulte d'ailleurs des autres observations de ces mélanges que le point de plissement liquide-liquide reste environ à la même valeur de x [1]). Nous avons pu élever la température jusqu'au delà de 46 °et toujours nous avons observé par compression des phénomènes de plissement. A des températures supérieures à 35° le ménisque disparaissait, il est vrai un peu au-dessous de la

[1]) Ceci est donc à peu près la même chose que ce que TIMMERMANS a trouvé pour les systèmes qu'il a examinés; *Versl. Kon. Akademie Amsterdam*, 1910, p. 569.

moitié du volume total, ce qui indiquait une condensation rétrograde de la phase 3, et par conséquent un léger déplacement du point de plissement vers la droite.

Si nous supposons que le pli liquide-liquide soit à peu près symétrique, le point 3 doit se déplacer tout autant vers la droite que le point 2 vers la gauche, et au point extrême du domaine de démixtion nous trouverions $x = \pm 0{,}22$. Remarquons enfin que nous avons toujours tâché d'observer les divers mélanges autant que possible aux mêmes températures. Mais, comme les pressions des systèmes de trois phases augmentent assez fort avec la température, une constance de la température à 0,°1 n'était pas tout-à-fait suffisante, ce qui fait que les divers nombres que nous avons trouvés ne sont pas très concordants (voir le tableau).

Nous avons aussi trouvé parfois un léger écart dans la température des point critiques limites. Nous avons pu constater que des traces d'air ont une grande influence sur cette température. Pour un des remplissages, où pour une raison ou une autre un peu d'air s'était introduit dans le tube, nous avons trouvé que tout le domaine de démixtion était abaissé d'environ 5°. Il est possible que l'on doive chercher là la raison de ces écarts.

Enfin, si nous représentons les pressions des systèmes de trois phases en fonction de la température, ainsi que les pressions du point de plissement liquide-liquide, nous trouvons que ces pressions sont des fonctions à peu près linéaires de la température. Les inclinaisons de ces droites sont respectivement $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{1.2.3} = 1{,}75$ kg. p. cm^2. par degré et $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{pl.} = 3{,}5$ kg. par cm^2. par degré. En dehors du domaine de démixtion le coefficient $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{pl.}$ reste encore à peu près constant.

Tableau des observations relatives aux pressions des systèmes de trois phases et de fin de condensation.

I, $x = 0{,}0155$

T	Δ	ph.	fin cond.	ph.
29°.4			70.65	3
29 .9	69.40	p. d. pl.	71.30	?
31 .2	71.50—71.55	1 et 2	73.30	2
32 .9	74.40—74.45	1 et 2	76,05	2
34 .6	76.95—77.05	1 et 2	79.25	2
35 .9	79.40—79.50	1 et 2	79.90	2
37 .4	81.90—82.05	1 et 2	82.60	2
38 .9	84.85—85.00	1 et 2	85.10	2
39 .1	85,20—85.35	2	85.35	2
39 .9	86.80	p. d. pl.	86.90	?
40 .0			87.05	1

II, $x = 0{,}0081$

T	Δ	ph.	fin cond.	ph.
29°.4			72.75	3
29 .9	69.25—69.35	p. d. pl.	73.15	?
31 .2	71.40—71.50	1 et 2	75.05	2
32 .9	74.00—74.15	1 et 2	77.65	2
34 .6	76.85—76.95	1 et 2	80.25	2
35 .9	79.55—79.65	1 et 2	81.85	2
37 .4	82.20—82.45	1 et 2	84.00	2
38 .9	84.65—84.95	1 et 2	86.20	2
39 .9	86.70—86.95	p. d. pl.	86.95	?
40 .0			87.20	1

III, $x = 0{,}0050$

T	Δ	ph.	fin cond.	ph.
29°.4	pas obs.		inobservable	
29 .9	„		„	
31 .2	„		76.75	2
32 .9	„		79.10	2
34 .6	77.40	1 et 2	81.05	2
35 .9	79.90	1 et 2	82.25	1
37 .4	82.90	1 et 2	84.00	1
38 .9	pas obs.		85.50	1

tube vidé par fuite.

IV, $x = 0{,}0022$

T	Δ	ph.	fin cond.	ph.
29°.4			pas obs.	
29 .9	68.90	p. d. pl.	„	
31 .2	71.05	1 et 5	„	
32 .9	73.80	1 et 2	„	
34 .6	76.90	1 et 2	„	
35 .9	79.15	1 et 2	„	

tube brisé.

V, $x = 0.476$

T	fin cond.	ph.
29°.9	54.00	3
31 .2	55.15	3
32 .9	57.40	3
34 .6	58.45	3
35 .9	59 70	3
37 .4	61.50	3
38 .9	63.20	3
39 .9	64.45	3

VI, $x = 0,121$

T	Δ	ph.	fin cond.	ph.
29°.9	69.15	p. d. pl.	69.25	3
31 .2	71.00—71.05	2 et 3	73.75	3
32 .9	73.70—73.80	2 et 3	79.50	3
34 .6	76.60—76.70	2 et 3	83.10	3
35 .9	78.80—78.85	2 et 3	89.70	3
37 .4	81.75—81.80	2 et 3	95.20	3
38 .9	84.20	2 et 3	100.30	3
39 .9	86.60	p. d. pl.	104.05	3

VII, $x = 0.090$

T	Δ	ph.	fin cond.	ph.
30°.0	69.30	p. d. pl.	69.50	?
31 .2	71.25	1 et 2	74.00	2
32 .9	73.65	2 et 3	79.15	2
34 .6	76.65—76.70	2 et 3	84.75	2
35 .9	78.65—78.70	2 et 3	89.20	5
37 .4	81.55—81.65	2 et 3	94.80	2
38 .9	84.10—84.15	2 et 3	100.10	2
40 .0	86.90	p. d. pl.	103.70	?

VIII, $x = 0.114$

T	Δ	ph.	fin cond.	ph.
29°.9	69.15	p. d. pl.	69.15	p. d. pl.
31 .2	71.20	2 et 3	74.10	„
32 .9	73.65	2 et 3	80.05	„
34 .6	76.65	2 et 3	85.90	„
35 .9	78.60—78.65	2 et 3	90.50	?
37 .4	81.60—81.65	2 et 3	95.95	
38 .9	84.15—84.20	2 et 3	100.90	
39 .9	86.60	p. d. pl.	104.40	
41 .0			108.20	
42 .0			111.10	
43 .0			114.10	
44 .0			117.10	
44 .7			119.20	
45 .4			122.75	
46 .2			124.15	

tube brisé.

QUELQUES REMARQUES SUR L'ALLURE DES LIGNES BINODALES DANS LE GRAPHIQUE v—x DANS LE CAS D'ÉQUILIBRE ENTRE TROIS PHASES

PAR

J. P. KUENEN.

M. Schreinemakers m'a communiqué le théorème suivant, qu'il a déduit de la théorie générale des plis [1]):

„*Dans le cas d'équilibre entre trois phases les prolongements des deux lignes binodales, qui aboutissent en un sommet du triangle des trois phases, doivent se trouver tous deux à l'intérieur ou tous deux à l'extérieur de ce triangle.*"

Pour la surface ψ de mélanges binaires l'exactitude de ce théorème peut être prouvée de la façon suivante. Considérons par exemple le sommet 1 et partons de l'état où les deux phases 2 et 3 coïncident; bien que cet état ne soit pas toujours physiquement réalisable, rien ne nous empêche de nous l'imaginer. Au point 1 les deux lignes binodales forment alors une seule ligne continue. Si maintenant les deux points 2 et 3 se séparent, les deux lignes binodales vont former entr'elles un certain angle et leurs prolongements vont évidemment commencer par se trouver en dehors du triangle. Il se peut que par une déformation ultérieure de la surface une des lignes binodales, p. ex. celle de l'équilibre 1,2, tombe à l'intérieur du triangle, parce que sa direction au point 1 coïncide à un moment donné avec le côté 1—3. Mais il résulte de la théorie qu'au même instant la deuxième ligne binodale, celle de l'équilibre 1,3, coïncide avec l'autre ligne droite 1—2, de sorte que les deux lignes binodales, prolongées, entrent dans le triangle.

En effet, l'équation qui exprime la position particulière de la ligne binodale est [2]):

[1]) Voir D. J. Korteweg et F. A. H. Schreinemakers, ces *Archives*, (3 A), 2, 45, 1912.

[2]) Pour simplifier, j'ai omis l'indice 1 dans les dérivées.

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{12} = \frac{(v-v_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v} + (x_2-x_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}}{(v_2-v_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} + (x_2-x_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}} = \frac{v_3-v_1}{x_3-x_1}$$

Si l'on tire de là le rapport $\frac{v_2-v_1}{x_2-x_1}$ on trouve:

$$\frac{v_2-v_1}{x_2-x_1} = -\frac{(v_3-v_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v} + (x_3-x_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}}{(v_3-v_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} + (x_3-x_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}}, \text{ c. à d. } = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{13};$$

en d'autres termes, la ligne binodale de l'équilibre 1,3 coïncide avec la ligne droite 1—2, c. q. f. d.

Si l'on examine la bibliographie relative à la surface ψ, on reconnaît que plus d'une fois dans les figures on a enfreint la loi exprimée par ce théorème.

Considérant la figure dans le voisinage d'un point critique de mélange, c. à d. d'un état où deux des points 1, 2 et 3 coïncident et où un point de plissement apparaît ou disparaît, on peut déduire de cette loi la règle suivante:

Au moment où un pli atteint par son point de plissement une ligne binodale d'un second pli, la courbure de la ligne binodale doit avoir le même signe que celle du pli au point de plissement.

Cette loi peut se démontrer séparément de la manière suivante, en faisant usage de l'allure bien connue de l'isobare, c. à d. de la ligne de pression constante. On sait que l'isobare qui touche le pli en son point de plissement est courbée dans le même sens que le pli lui-même. Au point considéré, où le point de plissement atteint la binodale, les deux binodales sont tangentes à l'isobare, mais celle-ci doit en même temps couper la binodale. En effet, s'il y avait simplement contact du premier ordre, le point en question serait un point de tension de vapeur maximum (ou minimum), et l'on sait que ce dernier point ne coïncide pas avec le point critique de mélange. Il faut donc que l'isobare et la binodale se coupent en même temps qu'elles se touchent, c. à d. qu'elles aient la même courbure, d'où il suit, d'après la propriété mentionnée de l'isobare, que la binodale est courbée dans le même sens que le pli au point de plissement.

D'ailleurs, on peut s'assurer par le calcul de l'égalité des deux gran-

deurs $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin}$ et $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_p$ au point considéré, et j'ai constaté que VAN DER WAALS a déjà fourni la preuve analytique de cette relation [1]).

Je désire cependant faire ici la remarque, que je ne partage pas la manière de voir de VAN DER WAALS, lorsqu'il dit qu'au point de scission la valeur de cette dérivée serait nulle. La scission de la ligne spinodale, admise par VAN DER WAALS (loc. cit.), se produit à l'intérieur de la binodale [2]) et il me semble donc que les conditions relatives à ce point de scission ne se réalisent pas pour le point de séparation des lignes binodales, qui est précisément celui qui nous intéresse. Si ma conclusion était exacte, quelques-unes des figures du travail cité devraient être modifiées.

Dans la bibliographie relative à la surface ψ on trouve de nouveau quelques figures, qui sont en désaccord avec la loi relative à la courbure des plis qui se touchent. Celles que j'ai données moi-même dans mon livre sur les mélanges [3]) ont été bien choisies à ce point de vue; dans ce choix je me suis laissé guider en partie par l'expérience, pour une autre partie par une autre loi, qui découle de la théorie [4]) et qui revient à ceci, que le pli liquide séparé se trouve en dehors de la binodale du pli vapeur-liquide, si les substances se mélangent à l'état liquide avec augmentation de volume, et inversement. Il va de soi que cette loi et celle qui a été démontrée ci-dessus reviennent, au fond, au même.

Au sujet de la direction des deux binodales en un sommet du triangle, nous avons mentionné tantôt la règle, qu'elles doivent former un angle, et évidemment de telle façon qu'elles pénètrent dans la partie métastable de la surface. La preuve, que les deux lignes ont des directions différentes à l'origine, peut de nouveau être fournie aisément, sans faire immédiatement usage de la théorie des plis, à l'aide des formules bien connues de VAN DER WAALS. A égalité de direction on aurait:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{12} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{13} = -\frac{(v_2 - v_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial v} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}}{(v_2 - v_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial v}} =$$

[1]) Ces *Archives*, (2), 15, 155, 1910.

[2]) Voir le mémoire de KORTEWEG (ces *Archives*, 24) et p. ex. VAN DER WAALS, ces *Archives*, (2) 13, 239, 1908.

[3]) J. P. KUENEN, Theorie u. s. w. von Gemischen, Barth, Leipzig, 1906, pp. 153 et suiv.

[4]) Ibidem, pp. 158 et 159.

$$= -\frac{(v_3 - v_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial v} + (x_3 - x_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}}{(v_3 - v_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} + (x_3 - x_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial v}} = -\frac{\left(\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \frac{v_3 - v_1}{x_3 - x_1}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial v}}{\left(\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \frac{v_3 - v_1}{x_3 - x_1}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}} =$$

$$= -\frac{\left(\frac{x_2 - x_1}{v_2 - v_1} - \frac{x_3 - x_1}{v_3 - v_1}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}}{\left(\frac{x_2 - x_1}{v_2 - v_1} - \frac{x_3 - x_1}{v_3 - v_1}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial v}}.$$

Si les facteurs communs du numérateur et du dénominateur ne sont pas nuls, on peut diviser par ces facteurs et on trouve alors la condition d'un point de plissement au point 1, un cas que nous pouvons exclure. Si les facteurs en question sont nuls au contraire, les trois phases sont en ligne droite, ce qui n'a de signification pratique que dans le cas où les points 2 et 3 coïncident: à ce moment les deux binodales se fusionnent au point 1 en une seule ligne continue. Dans d'autres circonstances les deux lignes binodales ne peuvent donc jamais avoir la même direction en un sommet du triangle des trois phases et elles doivent toujours former un angle.

Ce théorème est encore vrai dans le cas particulier où le point 1 est à l'extrémité du pli, en ce qu'on appelle le point de contact critique; dans ce cas VAN DER WAALS a déjà démontré le théorème et en a fait l'application. [1])

Enfin, je désire encore faire remarquer qu'à l'aide du dernier théorème on peut déduire très aisément de la figure *rx* le phénomène de la *double condensation rétrograde*, prévu d'autre façon par VAN DER WAALS [2]).

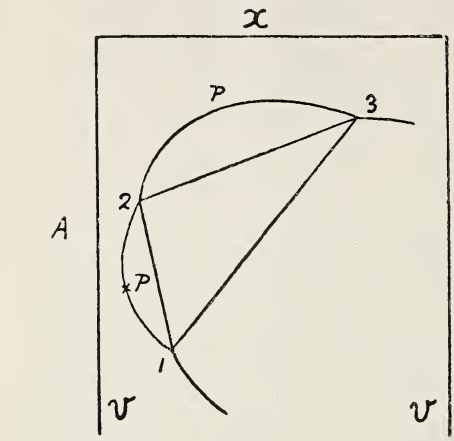
Le phénomène doit se présenter lorsque, dans le cas d'équilibre de trois phases, la vapeur va former un point critique avec l'un des liquides, alors qu'elle se trouve encore du côté des petits volumes; ainsi que l'a montré VAN DER WAALS, il se présentera donc certainement si, comme c'est presque toujours le cas, l'équilibre des trois phases existe déjà, lorsque le point critique du composant le plus bas est atteint par élévation de température. Le phénomène n'est pas limité, comme on pourrait le conclure du travail de VAN DER WAALS, au cas où la pression des trois phases est plus basse que la tension de vapeur de l'un des com-

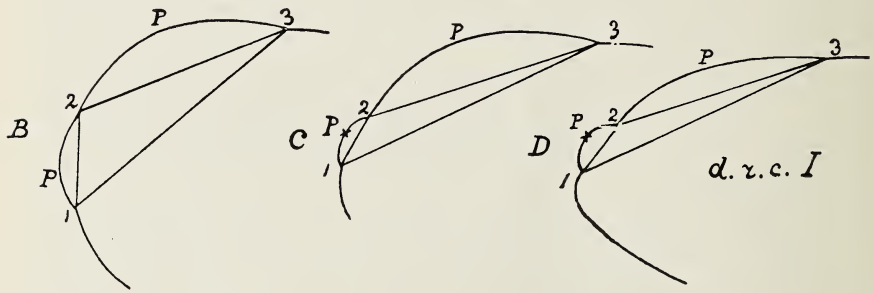
---

[1]) J. D. VAN DER WAALS, ces *Archives*, (2), 15, 133, 1910.

[2]) *loc. cit*, p. 856 et suiv.

posants [1]). Pour le faire comprendre, nous considérerons le cas, non examiné par VAN DER WAALS, où la pression des trois phases est plus grande que cette tension de vapeur, comme dans le cas de l'éther et de l'eau (fig. A). La phase vapeur 1 doit coïncider avec la phase liquide 2; alors, ou bien 1 doit parcourir le sommet du pli vers 2, ou bien c'est 2 qui parcourt ce sommet vers 1. Dans le premier cas (figg. B, C, D) le maximum de tension de vapeur, caché dans le triangle des trois phases, devra en sortir notamment au moment où 1 et 2 ont la même composition, et disparaître plus tard au bord



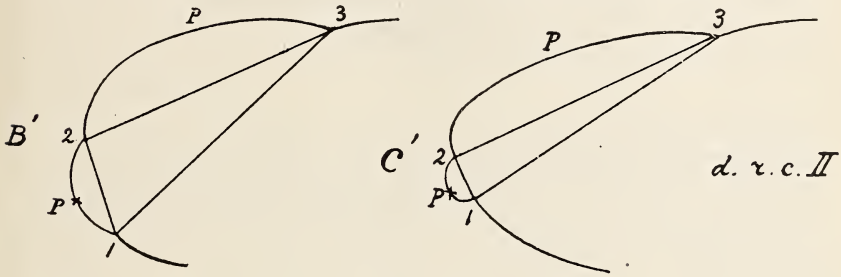


du pli, au point de contact critique, avant la réunion de 1 et 2: le point de plissement de l'équilibre 1, 2 passe au même instant du côté du liquide et le cas devient tout à fait analogue à celui considéré par VAN DER WAALS. On voit dans la figure *D* la nécessité de la double condensation rétrograde.

Dans la 2de hypothèse (figg. *B'*, *C'*) le point 2 passe par le point de contact critique, et nous obtenons de nouveau une forme fournissant la double condensation rétrograde; avec cette particularité toutefois, que

[1]) Ph. KOHNSTAMM et J. CHR. REEDERS, ces *Archives*, (2), 15, 165, 1910. La même remarque se trouve d'ailleurs dans un travail récent des mêmes auteurs: ces *Archives*, (III A), 2, 63, 1912.

la première condensation rétrograde, qui se présente par augmentation de pression, sera, vu la situation du point de plissement du côté de la vapeur, une *condensation rétrograde de seconde espèce.* Ce phénomène pourrait donc s'appeler *double condensation rétrograde de seconde espèce.* Dans ce cas le maximum de tension de vapeur disparaît dans le triangle



des trois phases, par suite des changements de forme particuliers et de la permutation des rôles qui se produisent dans ce cas à l'intérieur du pli, ainsi que l'ont prouvé les recherches de Korteweg. Quel est celui des deux cas qui se présentera par ex. pour le système éther et eau, c'est là une question que je n'oserais trancher.

ENTROPIE ET PROBABILITÉ

PAR

L. S. ORNSTEIN.

EINSTEIN [1]) a défini la probabilité d'un état d'une façon qui lui permet de s'affranchir de toute hypothèse spéciale relative à la structure des systèmes auxquels il applique ses considérations. Le logarithme de la probabilité W ainsi définie, il le suppose proportionnel à l'entropie, de sorte que, si $d\varepsilon$ est la différence d'énergie entre deux états et dA le travail effectué par le système en passant d'un état à l'autre, on a

$$d\eta = \frac{R}{N} d \log W = \frac{d\varepsilon + dA}{T};$$

R est la constante des gaz parfaits et N le nombre de molécules par molécule-gramme Mais le raisonnement par lequel il arrive à la proportionnalité entre η et $\frac{R}{N} \log W$ n'est peut-être pas tout à fait convaincant; d'un côté il part de cette idée qu'un système parcourt successivement tous les états compatibles avec une énergie donnée, d'autre part il suppose en même temps que $\log W$, comme l'entropie thermodynamique, tend *toujours* vers un maximum.

La mécanique statistique permet (tant au moyen des ensembles canoniques que des ensembles microcanoniques) d'indiquer la relation entre l'entropie et la probabilité, dans des conditions moins générales, il est vrai, que celles considérées par EINSTEIN.

C'est ce que je me propose de montrer dans ce travail.

1. Considérons un système possédant un très grand nombre (s) de degrés de liberté. Nous supposons que les changements d'état dans ce système peuvent être décrits par les équations d'HAMILTON. L'observation ne nous fera pas connaître les s coordonnées générales (q) et les

---

[1]) *Ann. d. Phys.*, 33, 1276, 1910.

s moments (p), mais elle nous fera connaître certaines grandeurs (géométriques p. ex.) Λ. Supposons que nous puissions distinguer k grandeurs. Le nombre k est petit par rapport à $2s$. Nous désignerons ces grandeurs par $\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k$. [1])

A un état donné, défini par les $2s$ valeurs des coordonnées et des moments, correspond un système bien déterminé de valeurs de $\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k$; mais inversement, à un système donné de valeurs des grandeurs Λ il correspond encore un très grand nombre de systèmes, ayant des p et des q forts différents.

Nous devons d'ailleurs supposer encore que les valeurs des grandeurs Λ ne sont observables qu' avec une certaine précision, de sorte que les systèmes pour lesquels $\Lambda_\varkappa$ est compris entre

$$\Lambda_\varkappa - \frac{\Delta\Lambda_\varkappa}{2} \text{ et } \Lambda_\varkappa + \frac{\Delta\Lambda_\varkappa}{2}$$

ne se laissent pas distinguer par l'observation. Nous attribuons une fois pour toutes une certaine valeur à $\Delta\Lambda_\varkappa$ (en rapport avec la précision donnée des mesures); $\Delta\Lambda_\varkappa$ est d'ailleurs une petite grandeur.

Un système pour lequel les Λ sont compris entre les limites mentionnées sera appelé le système $\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k$.

Pour simplifier nous supposerons que seules les grandeurs Λ dépendent des coordonnées générales [2]).

Le domaine de l'espace à $2s$ dimensions dans lequel on peut représenter le système de la façon ordinaire peut se décomposer en une étendue de configuration (où les coordonnées sont les variables) et une étendue de moments ou de vitesses. La partie de l'étendue de configuration qui contient les systèmes dont le $\Lambda_\varkappa$ est compris entre $\Lambda_\varkappa$ et $\Lambda_\varkappa + d\Lambda_\varkappa$, je la représenterai par

$$\chi(\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k)\, d\Lambda_1 \ldots d\Lambda_\varkappa \ldots d\Lambda_k,$$

ou tout simplement par

$$\chi d\Lambda_1 \ldots d\Lambda_\varkappa \ldots d\Lambda_k.$$

---

[1]) Les grandeurs Λ peuvent être des grandeurs géométriques, mais ce pourraient être aussi les densités en certaines régions données; en certains cas ce seront des grandeurs déterminant la déformation, en d'autres des grandeurs thermiques se rapportant au système, accessibles à l'observation et dont on peut dire qu'elles caractérisent le système.

[2]) Mais il serait aisé d'étendre ces considérations à des cas où il n'en serait pas ainsi, p. ex. à des cas où les Λ seraient des grandeurs thermiques.

Nous introduirons encore l'hypothèse que l'énergie potentielle ε_q d'un système caractérisé par des valeurs données des Λ est complètement déterminé par ces valeurs; cela n'est évidemment pas rigoureusement exact, puisque ε_q dépend des coordonnées, qui peuvent encore présenter des différences pour des systèmes ayant les mêmes valeurs de Λ. Nous représenterons l'énergie potentielle par

$$\varepsilon_q(\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k, a_1 \ldots a_n).$$

Les grandeurs $a_1 \ldots a_n$ sont des paramètres, dont l'énergie peut encore dépendre. Ces mêmes paramètres peuvent encore figurer dans la fonction χ.

Enfin, on pourrait encore supposer qu'entre les grandeurs Λ il existe des relations, p. ex. en nombre b ($b < k$), de la forme:

$$f(\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k) = 0.$$

Si tel était le cas, nous pourrions toujours introduire $k-b$ nouvelles grandeurs Λ, qui varieraient d'une façon tout à fait indépendante; nous supposerons donc dès l'abord que les grandeurs Λ sont indépendantes les unes des autres [1]).

2. Considérons maintenant un ensemble microcanonique dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ et qui est formé par les systèmes décrits ci-dessus. La partie de l'étendue des phases de cet ensemble où les Λ sont compris entre Λ et $\Lambda - d\Lambda$, je la représenterai par Ω $(\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k)$. La valeur de Ω peut être exprimée (voir Gibbs, Stat. Mech., p. 95, form. 335) par l'équation

$$\Omega\,(\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k) = C \left\{(\varepsilon - \varepsilon_q\,(\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k)\right\}^{\frac{s}{2}-1} \chi \cdot d\Lambda_1 \ldots d\Lambda_\varkappa \ldots d\Lambda_k\, d\varepsilon;$$

C est une certaine constante numérique qui est pour nous sans importance. Les grandeurs Λ doivent être telles que $\varepsilon_q \leqq \varepsilon$.

---

[1]) Il ne doit pas nécessairement en être ainsi, si l'on choisit des grandeurs qui se présentent en quelque sorte d'elles-mêmes; c'est ainsi qu'il existe une relation entre les densités locales dans des éléments fixes de volume d'un gaz. Dans la pratique on ne se servira pas en général des relations pour éliminer les Λ, mais on appliquera la méthode des coefficients indéterminés. Des inégalités peuvent également faire l'office de relations. Notre première supposition a pour conséquence que nous pouvons admettre que les relations mentionnées sont exactement satisfaites.

Nous pouvons nous demander d'abord pour quelles valeurs des grandeurs Λ la valeur de Ω atteint un maximum, c. à d. quelles sont les valeurs de Λ qui se présentent dans un domaine de maximum.

Opérant de la façon ordinaire, nous trouvons pour ces valeurs les relations

$$-\left(\frac{s}{2}-1\right)\frac{1}{\varepsilon-\varepsilon_q(\Lambda_1\ldots\Lambda_\varkappa\ldots\Lambda_k)}\frac{\partial\varepsilon_q}{\partial\Lambda_\varkappa}+\frac{1}{\chi}\frac{\partial\chi}{\partial\Lambda_\varkappa}=0,$$

où $\varkappa$ prend toutes les valeurs entières de 1 à k. La grandeur $\varepsilon-\varepsilon_q$ $(\Lambda_1\ldots\Lambda_\varkappa\ldots\Lambda_k)$ est l'énergie cinétique (ε_p) du système le plus fréquent, laquelle, comme l'a démontré Gibbs, est proportionnelle à la température absolue; elle peut donc se représenter par

$$\frac{s}{2}\frac{R}{N}T,$$

si T est la température absolue. Puisque s est très grand, nous pouvons négliger 1 vis à vis de $\frac{s}{2}$ et nous trouvons que les conditions dans lesquelles Ω est maximum sont

$$-\frac{N}{RT}\frac{\partial\varepsilon_q}{\partial\Lambda_\varkappa}+\frac{1}{\chi}\frac{\partial\chi}{\partial\Lambda_\varkappa}=0.$$

Il faut encore $\partial^2 \log \Omega < 0$, ce qui conduit à une série de relations de la forme:

$$-\frac{s-2}{2}\frac{1}{\varepsilon_p{}^2}\left(\frac{\partial\varepsilon_q}{\partial\Lambda_\varkappa}\right)^2-\frac{s-2}{2\varepsilon_p}\frac{\partial^2\varepsilon_q}{\partial\Lambda_\varkappa{}^2}$$
$$-\frac{1}{\chi^2}\left(\frac{\partial\chi}{\partial\Lambda_\varkappa}\right)^2+\frac{1}{\chi}\frac{\partial^2\chi}{\partial\Lambda_\varkappa{}^2}<0,$$

où $\varkappa = 1$ à k; il y en outre toute une serie de relations où interviennent aussi les dérivées $\frac{\partial^2}{\partial\Lambda_\varkappa\partial\Lambda_\mu}$.

La complication qu' entraîne la présence de ces grandeurs peut être évitée en remplaçant, par une substitution linéaire, les Λ par d'autres grandeurs, de telle façon que les dérivées en question disparaissent. Je supposerai que de pareilles grandeurs aient été introduites, mais je continuerai à les représenter par Λ_1 en indiquant par $\Lambda_{\varkappa 0}$ la valeur de $\Lambda_\varkappa$ dans le système où Ω est maximum.

3. Le domaine Ω_Δ où se trouvent les systèmes pour lesquels $\Lambda_\varkappa$ est compris entre

$$\Lambda_{\varkappa_0} + \xi \text{ et } \Lambda_{\varkappa_0} + \xi_\varkappa + d\xi_\varkappa \text{ etc.}$$

peut être aisément déterminé; nous trouvons

$$\Omega_\Delta = \Omega_0 e^{\frac{1}{2}\sum_1^k p_\varkappa \xi_\varkappa^2} d\xi_1 \ldots d\xi_\varkappa \ldots d\xi_k d\varepsilon$$

où

$$\Omega_0 = C\chi(\Lambda_{10} \ldots \Lambda_{\varkappa_0} \ldots \Lambda_{k0})(\varepsilon - \varepsilon_q)^{\frac{s}{2}-1}$$

et

$$p_\varkappa = -\frac{N}{RT\varepsilon_{p0}}\left(\frac{\partial\varepsilon_q}{\partial\Lambda_\varkappa}\right)^2 - \frac{N}{RT}\frac{\partial^2\varepsilon_q}{\partial\Lambda_\varkappa^2} - \frac{1}{\chi^2}\left(\frac{\partial\chi}{\partial\Lambda_\varkappa}\right)^2 + \frac{1}{\chi}\frac{\partial^2\chi}{\partial\Lambda_\varkappa^2}.$$

L'expression trouvée peut servir à déterminer tout le volume de l'étendue des phases du domaine lamellaire où l'énergie est comprise entre les limites données. A cet effet, on doit sommer partout les valeurs des Λ qui sont compatibles avec l'énergie donnée. Mais nous pouvons intégrer de $-\infty$ à $+\infty$ par rapport aux ξ, parce que les valeurs des ξ qui diffèrent notablement de 0 ne fournissent que de toutes petites contributions. Opérant de cette façon nous trouvous que la grandeur du domaine en question, qu' avec Gibbs nous exprimons par $e\Phi d\varepsilon$ ou $\frac{\partial V}{\partial\varepsilon}d\varepsilon$,

$$\frac{\partial V}{\partial\varepsilon}d\varepsilon = e\Phi\, d\varepsilon = \frac{C\Omega_0}{(p_1 \ldots p_\varkappa \ldots p_k)^{1/2}}d\varepsilon;$$

C est de nouveau un facteur numérique déterminé, sans importance pour nous.

A l'aide de l'expression ainsi trouvée nous pouvons indiquer la valeur de la fonction $V(\varepsilon)$, exprimant la grandeur du domaine de l'étendue des phases, où l'énergie des systèmes représentés est plus petite que ε. Nous trouvons que cette valeur est

$$V = C'\int_{\varepsilon(V=0)}^{\varepsilon} \frac{\chi(\Lambda_{10} \ldots \Lambda_{\varkappa_0} \ldots \Lambda_{k0})}{\sqrt{(p_1 \ldots p_\varkappa \ldots p_k)}}(\varepsilon - \varepsilon_q(\Lambda_{10} \ldots \Lambda_{\varkappa_0} \ldots \Lambda_{k0}))^{\frac{s}{2}-1} d\varepsilon.$$

Cette intégrale est facile à déterminer dans le cas où les valeurs des Λ, qui rendent Ω maximum ne dépendent pas de ε. Alors $\varepsilon(V=0) = \varepsilon_q(\Lambda_{10} \ldots \Lambda_{\varkappa 0} \ldots \Lambda_{k0})$. Nous supposerons que ce cas est réalisé. [1]) On trouve ainsi:

$$V = C' \frac{\chi(\Lambda_{10} \ldots \Lambda_{\varkappa 0} \ldots \Lambda_{k0})}{\sqrt{(p_1 \ldots p_\varkappa \ldots p_k)}} \frac{2}{s} (\varepsilon - \varepsilon_q(\Lambda_{10} \ldots \Lambda_{\varkappa 0} \ldots \Lambda_{k0}))^{\frac{s}{2}}.$$

Mais cette expression est encore valable en général.

Puisque en général $\Lambda_{\varkappa 0}$ dépend de ε

$$\frac{V}{c} = \int_{\varepsilon(V=0)}^{\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q(\Lambda_{10} \ldots \Lambda_{\varkappa 0} \ldots \Lambda_{k0}))^{\frac{s}{2}-1} \chi(\Lambda_{10} \ldots \Lambda_{\varkappa 0} \ldots \Lambda_{k0}) d\varepsilon$$

$$= \frac{2}{s} (\varepsilon - \varepsilon_q(\ldots \Lambda_{\varkappa 0} \ldots))^{\frac{s}{2}} \chi(\Lambda_{\varkappa 0}) \Big\}_{\varepsilon(V=0)}^{\varepsilon} + \int_{\varepsilon(V=0)}^{\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q(\ldots \Lambda_{\varkappa 0}))^{\frac{s}{2}-1} \chi(\ldots \Lambda_\varkappa \ldots) \sum_1^k \left\{ \frac{\partial \varepsilon_q}{\partial \Lambda_{\varkappa 0}} \frac{\partial \Lambda_{\varkappa 0}}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon$$

$$- \frac{2}{s} \int_{(\varepsilon V=0)}^{\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q(\Lambda_{\varkappa 0}))^{\frac{s}{2}-1} \sum_1^k \frac{\partial \chi}{\partial \Lambda_{\varkappa 0}} \frac{\partial \Lambda_{\varkappa 0}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon.$$

En combinant les intégrales on trouve

$$\frac{2}{s} \int_{\varepsilon(V=0)}^{\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q(\Lambda_{\varkappa 0}))^{\frac{s}{2}} \chi(\Lambda_{\varkappa 0}) \left\{ \sum_1^k \left(\frac{s}{2(\varepsilon - \varepsilon_{q0})} \frac{\partial \varepsilon_q}{\partial \Lambda_\varkappa} - \frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial \Lambda_{\varkappa 0}} \right) \frac{\partial \Lambda_{\varkappa 0}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon.$$

Tous les termes de ces intégrales sont nuls individuellement. Ensuite, ε_p est essentiellement positif et à la limite $\varepsilon(V=0) = \varepsilon_q$, de sorte que

$$V = \frac{2}{s} C(\varepsilon - \varepsilon_q(\Lambda_{\varkappa 0}))^{\frac{s}{2}} \chi(\Lambda_{\varkappa 0}),$$

où $\Lambda_{\varkappa 0}$ a la valeur qui se rapporte à l'énergie ε.

Il est vrai que dans cette démonstration nous n'avons pas tenu compte

[1]) Tel est le cas par exemple pour un système gazeux.

des facteurs $\sqrt{p_\varkappa} \ldots$; mais leur influence est très faible: ils diffèrent toujours très peu de 1, comparativement aux parties que nous avons considérées.

4. Gibbs a montré que les propriétés de $log\ V$ sont les mêmes que celles de l'entropie. Si l'on a deux ensembles microcanoniques dont l'énergie diffère de $\Delta\varepsilon$ et dont les paramètres diffèrent de Δa, on a notamment:

$$e^{-\Phi}\, V\, \Delta\, log\, V = \Delta_\varepsilon + \overline{A}\Big|_\varepsilon \Delta a \text{ [1]} \qquad (I)$$

---

[1]) Dans le cas considéré on peut, sans appliquer la méthode de considération générale de Gibbs, démontrer que $\frac{\varepsilon p}{2s}$ est analogue à la température, et de même l'exactitude de la relation (I) peut être démontrée un peu plus simplement que Gibbs le fait.

Supposons que nous ayons deux systèmes comme celui que nous avons considéré ci-dessus, qui peuvent échanger de l'énergie, mais qui, dans leur ensemble, sont isolés du monde extérieur. Supposons que l'un des systèmes ait s_1, l'autre s_2 degrés de liberté et représentons par ε_1 l'énergie du premier et par ε_2 celle du second. Comme l'énergie totale est constante, on a donc:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon.$$

La grandeur ϕ_{12} pour tout le système est donnée, comme Gibbs l'a montré (l. c. p. 98, form. 316) et comme on le reconnaît d'ailleurs aisément, par

$$e^{\Phi_{12}} = \int e^{\Phi_1 + \Phi_2}\, d\varepsilon_2.$$

Si nous représentons maintenant par $\chi(\Lambda_\varkappa \varepsilon)$ la valeur de $\chi(\Lambda_{1\varkappa} \ldots \Lambda_{\varkappa 0} \ldots \Lambda_{k0})$ pour laquelle les Λ ont leur valeur maxima pour l'énergie ε, et que nous distinguions dans le premier système $\varkappa$ paramètres $\Lambda_\varkappa$ et dans le second n paramètres λ_ν, nous obtenons la relation

$$e^{\Phi_{12}} = \int (\varepsilon_1 - \varepsilon_{q_1})^{\frac{s_1}{2}-1} \chi_1 (\Lambda_\varkappa \varepsilon_1) (\varepsilon_1 - \varepsilon_{q_2})^{\frac{s_2}{2}-1}$$
$$\chi_2 (\lambda_\nu \varepsilon_2)\, d\varepsilon_2.$$

Le système le plus fréquent sera celui qui fournit la plus forte contribution à cette intégrale. Si nous nous demandons donc pour quelle valeur de l'énergie ε_1 et ε_2 le logarithme du terme intégré est le plus grand, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ restant constant, nous trouvons

où $\overline{A}\Big|_{\varepsilon}$ est la moyenne dans l'ensemble exercée par le système suivant le paramètre a. Il indique que $e^{-\varphi V}$ correspond par ses propriétés à la température. A l'aide des relations trouvées nous pouvons calculer $e^{-\varphi V}$ et nous trouvons:

$$\frac{2}{s}\varepsilon_{p0}\,.$$

$$\left(\frac{s_1}{2}-1\right)\frac{1}{\varepsilon_1-\varepsilon_{q1}}\delta\varepsilon_1+\left(\frac{s_2}{2}-1\right)\frac{1}{\varepsilon_2-\varepsilon_{q2}}\delta\varepsilon_2+$$
$$\sum_1^k\left(-\left(\frac{s_1}{2}-1\right)\frac{\partial\varepsilon_{q1}}{\partial\Lambda_{h0}}+\frac{1}{\chi_1}\frac{\partial\chi_1}{\partial\Lambda_{h0}}\right)\frac{\partial\Lambda_{h0}}{\partial\varepsilon_1}\delta\varepsilon_1+$$
$$\sum_1^n\left(-\left(\frac{s_2}{2}-1\right)\frac{\partial\varepsilon_{q0}}{\partial\lambda_{\nu0}}+\frac{1}{\chi_2}\frac{\partial\chi_2}{\partial\lambda_{\nu0}}\right)\frac{\partial\lambda_{\nu0}}{\partial\varepsilon_2}\delta\varepsilon_2,$$

en même temps que $\delta\varepsilon_1+\delta\varepsilon_2$ doit être $=0$.

Les sommes dans la première condition sont nulles par les conditions que nous avons déduites dans (2) pour chacun des systèmes. Nous trouvons donc que pour le système le plus fréquent on a

$$\frac{s_1-2}{2(\varepsilon_1-\varepsilon_{q1})}=\frac{s_2-2}{2(\varepsilon_2-\varepsilon_{q2})}=\mu$$

ou

$$\frac{\varepsilon_{p1}}{s_1}=\frac{\varepsilon_{p2}}{s_2},$$

ce qui veut dire, que le système qui a la plus grande probabilité est celui pour lequel les énergies cinétiques des systèmes partiels sont entr'elles comme les nombres de degrés de liberté. L'équipartition de l'énergie existe donc dans le système le plus fréquent.

Si l'on divise les systèmes leur contenance en énergie cinétique au moment de la division satisfera donc avec grande probabilité au théorème de l'équipartition. De même les systèmes dont l'énergie est proportionnelle au nombre des degrés de liberté, se trouveront lors de leur réunion dans un état probable et il est donc probable qu'ils ne céderont pas d'énergie l'un à l'autre. Ensuite, si l'on réunit des systèmes dont les énergies cinétiques sont dans un autre rapport, l'état obtenu sera improbable, et le tout se transformera de façon, que le système pour lequel le rapport $\frac{\varepsilon_p}{s}$ est trop grand perd de l'énergie. Ceci prouve que $\frac{\varepsilon_p}{s}$ peut servir de mesure à la température.

Nous devons maintenant déterminer aussi la force moyenne dans un ensemble microcanonique. On peut trouver une déduction de cette détermination plus

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que d'après Gibbs (p. 119, form. 377)

$$e^{-\Phi} V = \frac{2}{s} \overline{\varepsilon p}\Big|_{\varepsilon},$$

où $\overline{\varepsilon p}\Big|_{\varepsilon}$ représente la moyenne énergie cinétique dans l'ensemble. On a donc:

---

simple que celle donnée pas Gibbs. (On rencontre déjà une déduction plus simple dans Hertz, Mech. Grundl. d. Thermod., *Ann. d. Physik*,. 33, 546, 1910).

Considérons un ensemble où la densité des systèmes est fonction de ε. Nous admettrons au sujet de cette fonction qu'elle est partout nulle, sauf dans un domaine restreint enfermant la valeur $\varepsilon = \varepsilon_0$; supposons en outre que $\rho(\varepsilon)$ soit partout positif dans ce domaine. Soient ε_1 et ε_2 deux valeurs situées bien loin en dehors de ce domaine.

On a identiquement

$$\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \rho \, dp_1 \ldots . \, dq_s = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \rho \, e\Phi \, d\varepsilon.$$

Différentiant les deux membres par rapport au paramètre a, on trouve

$$\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial a} dp_1 \ldots . dq_s = + \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \rho \frac{\partial \Phi}{\partial a} e\Phi \, d\varepsilon = - \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon} A \, dp_1 \ldots . dq_s =$$

$$= - \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon} \overline{A}\Big|_{\varepsilon} e\Phi \, d\varepsilon = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \rho \left(\frac{\partial A_\varepsilon}{\partial \varepsilon} e\Phi + A_\varepsilon \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon} e\Phi \right) d\varepsilon.$$

L'avant-dernière transformation résulte immédiatement de la signification de $\overline{A}\Big|_{\varepsilon}$, et la dernière s'obtient par intégration par parties. Comme $\rho = 0$ aux limites, on peut faire abstraction d'une dépendance éventuelle de ε_1 et ε_2 de a.

Nous obtenons donc

$$\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \Phi \left(\frac{\overline{\partial A}\Big|_{\varepsilon}}{\partial \varepsilon} + A_\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \Phi}{\partial a} \right) e\Phi \, d\varepsilon = 0.$$

Comme ρ est positif et que $\varepsilon\Phi$ diffère de 0, il s'ensuit

$$\frac{\partial \overline{A_\varepsilon}}{\partial \varepsilon} + \overline{A_\varepsilon} \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \Phi}{\partial a} = 0.$$

$$\overline{\varepsilon_p}\Big|_{\varepsilon} = \varepsilon_{p_0}.$$

Cette relation se démontre également au moyen des formules trouvées. D'après la définition d'une moyenne on a:

$$\overline{\varepsilon_{p_2}}\Big| = \frac{\int \varepsilon_p \Omega_\Delta}{\int \Omega_\Delta} = e^{-\Phi} \int \varepsilon_p \Omega_0 = e^{-\Phi} \int \chi\,(\Lambda_1 \,.\,.\, \Lambda_\varkappa \,.\,.\, \Lambda_k).$$

$$.\,(\varepsilon - \varepsilon_q\,(\Lambda_1 \,.\,.\, \Lambda_\varkappa \,.\,.\, \Lambda_k))^{\frac{s}{2}}\, d\Lambda_1 \,.\,.\, d\Lambda_\varkappa \,.\,.\, d\Lambda_k.$$

Cette dernière intégrale peut s'écrire

$$C(\varepsilon - \varepsilon_q\,(\Lambda_{10} \,.\,.\, \Lambda_{\varkappa 0} \,.\,.\, \Lambda_{k0})\,\Omega_0 \int e^{\frac{1}{2}\sum_1^k \Big\{\left(p_k - \frac{1}{\varepsilon_{p\,0}^2}\left(\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial \Lambda_\varkappa}\right)^2 - \right.}$$

$$\left. - \frac{1}{\varepsilon_{l\,0}} \frac{\partial^2 \varepsilon_q}{\partial \Lambda_\varkappa^2}\right) \xi_\varkappa^2 - \frac{1}{\varepsilon_{p0}} \left(\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial \Lambda_\varkappa}\right)\Big\} d\xi_1 \,.\,.\, d\xi_\varkappa \,.\,.\, d\xi_k = C\,\frac{\varepsilon_{p0}\,\Omega_0}{(p_1 \,.\,.\, p_\varkappa \,.\,.\, p_k)^{1/2}}$$

Puisqu'on peut prendre pour ε_1 et ε_2 des valeurs aussi rapprochées que l'on veut, de sorte que e^Φ ne doit pas changer de signe dans l'intervalle, le résultat obtenu est valable en tous les points où e^Φ n'est pas nul. Comme $e^\Phi = \frac{\partial V}{\partial \varepsilon}$ il résulte de là

$$\overline{A}\Big|_{\varepsilon} e^\Phi = \frac{\partial V}{\partial a} + C;$$

C ne dépend ici que de a. Si l'on donne maintenant à ε la plus petite valeur compatible avec a, e^Φ et $\frac{\partial V}{\partial a}$ sont nuls et l'on a donc aussi $C = 0$.

Pour prouver (I) il ne nous reste plus qu' à rappeler que

$$\Delta \log V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial a}\,\Delta a + \frac{\partial V}{\partial \varepsilon}\,\Delta \varepsilon\right);$$

comme $e^\Phi = \frac{\partial V}{\partial \varepsilon}$ on a donc

$$e^{-\Phi}\, V\, \Delta \log V = \overline{A}\Big|_{\varepsilon} \Delta a + \Delta \varepsilon.$$

Et puis, comme $e^\Phi\, V = \frac{2}{s}\,\overline{\varepsilon_p}\Big|_{\varepsilon} = \frac{2}{s}\,\varepsilon_p$, $\varepsilon^{-\Phi}\, V$ est comparable à la température; cette note montre donc que (I) est bien une relation comparable à la relation thermodynamique.

ainsi qu'on le reconnaît immédiatement, en songeant que les termes qui figurent à côté des p dans l'exposant sont très petits par rapport à cette grandeur. Faisant usage de la valeur de $e\Phi$ donnée ci-dessus on trouve donc

$$\overline{\varepsilon_p}\Big|_{\varepsilon} = (\varepsilon - \varepsilon_q(\Lambda_{10} \ldots \Lambda_{\varkappa 0} \ldots \Lambda_{k0})) = \varepsilon_{p0}.$$

La moyenne énergie dans l'ensemble et celle du système le plus fréquent sont donc égales. La même relation existe aussi entre la force dans le système le plus fréquent A_0 et $\overline{A}\Big|_{\varepsilon}$.

La force agissant suivant le paramètre a dans un système d'énergie ε est $-\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}$. On a donc

$$\overline{A}\Big|_{\varepsilon} = -e^{-\Phi}\int \frac{\partial \varepsilon}{\partial a}\,\Omega_\Delta d\Lambda_1 \ldots d\Lambda_\varkappa \ldots d\Lambda_k.$$

Pour un système pour lequel $\Lambda_\varkappa = \Lambda_{\varkappa 0} + \xi_\varkappa$, lorsque $\xi_\varkappa$ n'est pas trop grand, la valeur de $\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}$ peut être représentée par

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial a} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}\right)_0 + \sum_1^k \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \Lambda_\varkappa \partial a}\,\xi_\varkappa + \tfrac{1}{2}\,\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial \Lambda_\varkappa^2 \partial a}\,\xi_\varkappa^2\right) + \sum_{\varkappa \neq \mu} \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial \Lambda_\varkappa \partial \Lambda_\mu}\,\xi_\varkappa \xi_\mu.$$

Dans l'intégration les termes pour lesquels $\xi_\varkappa$ est grand ont si peu d'influence, que nous pouvons considérer le développement comme valable partout. Si l'on introduit la valeur Ω_Δ, on reconnaît aisément que les termes en $\xi_\varkappa \xi_\mu$ disparaissent dans l'intégration par rapport aux ξ, tout comme les termes en $\xi_\varkappa$.

On trouve donc:

$$\overline{A}\Big|_{\varepsilon} = -\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}\right)_0 - \sum_1^k \frac{2}{p_\varkappa}\,\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \Lambda_\varkappa^2 \partial a} = A_0 - \sum_1^k \frac{2}{p_\varkappa}\,\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \Lambda_\varkappa^2 \partial a}.$$

En général $p_\varkappa$ est grand par rapport à $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \Lambda_\varkappa^2 \partial a}$, de sorte que

$$\overline{A}\Big|_{\varepsilon} = A_0.$$

Si nous comparons les valeurs de $log\ V$ et $log\ \Omega_0$, nous voyons que si s est très grand nous pouvons écrire

$$log\ V = log\ \Omega_0 - \tfrac{1}{2} \sum_1^k log\ p_\varkappa + const.$$

Le terme $\sum_1^k log\ p_\varkappa$ peut être négligé vis à vis de $log\ \Omega_0$, si k est petit par rapport à s, comme c'est le cas; on a donc

$$log\ V = log\ \Omega_0 + const.$$

Si l'on compare de nouveau les valeurs de $log\ \Omega_0$ pour les ensembles dont l'énergie de $\Delta\varepsilon$, on trouve donc

$$\frac{RT}{N} \Delta\ log\ \Omega_0 = \Delta\varepsilon + A_0 \Delta a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

On voit par là que la grandeur $\frac{R}{N} log\ \Omega_0$ satisfait à une relation qui est tout à fait semblable à celle déterminant l'entropie thermodynamique dans le cas correspondant. Cette similitude ne doit pas simplement être considérée comme *formelle*, puisque toutes les grandeurs se rapportent à un système réel, et notamment au système le plus fréquent, qui peut être identifié avec le système stationnaire de l'état donné. Comme $log\ V$ satisfait d'après Gibbs à toutes les propriétés de l'entropie, il en est de même de $log\ \Omega_0$.

5. J'entendrai par probabilité $W\ (\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k)$ d'un système $\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k$ l'intégrale de $\Omega\ (\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k)$ entre des limites des variables Λ dont l'étendue est déterminée par les observations et caractérisée par les grandeurs $\Delta\Lambda_1 \ldots \Delta\Lambda_\varkappa \ldots \Delta\Lambda_k$ (voir 1). Nous avons donc

$$W\ (\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k) = \int_{\frac{\Lambda_1 - \Delta\Lambda_1}{2}}^{\frac{\Lambda_1 + \Delta\Lambda_1}{2}} \ldots \int_{\frac{\Lambda_k - \Delta\Lambda_k}{2}}^{\frac{\Lambda_k + \Delta\Lambda_k}{2}} \Omega\ (\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k).$$

Si nous substituons là-dedans la valeur trouvée pour Ω, il vient

$$W(\Lambda_1..\Lambda_\varkappa..\Lambda_k) = \Omega_0 \int_{-\frac{\Delta\Lambda_1}{2}}^{\frac{\Delta\Lambda_1}{2}} \cdots \int_{-\frac{\Delta\Lambda_k}{2}}^{\frac{\Delta\Lambda_k}{2}} e^{\frac{1}{2}\sum_1^k p_\varkappa \xi^2_\varkappa} d\xi_1..d\xi_\varkappa..d\xi_k$$

Comme les $\Delta\Lambda$ sont relativement petits par rapport aux ξ, on peut écrire

$$W(\Lambda_1..\Lambda_\varkappa..\Lambda_k) = \Omega_0\, e^{\frac{1}{2}\sum_1^k p_\varkappa \xi^2_\varkappa} \Delta\Lambda_1..\Delta\Lambda_\varkappa..\Delta\Lambda_k.$$

Nous allons démontrer maintenant que $\frac{R}{N} \log W = \eta_\Delta$ a les propriétés de l'entropie, c'est à dire que

$$\eta_\Delta = \frac{R}{N} \log W = \frac{R}{N} \log \Omega_0 + \frac{R}{2N} \sum_1^k p_\varkappa \xi^2_\varkappa + const. \qquad (III)$$

satisfait à la relation

$$\eta_\Delta - \eta_0 = \frac{d\varepsilon + dA}{T} \quad . \qquad (IV)$$

Remplaçant $\frac{R}{N} \log \Omega_0 + Const.$ par η_0, la relation III peut se mettre sous la forme

$$\eta_\Delta = \eta_0 + \frac{R}{2N} \sum_1^k p_\varkappa \xi^2_\varkappa \quad . \qquad (III^a)$$

Comme l'énergie est la même pour les systèmes considérés, (IV) se réduit dans notre cas à

$$\frac{R}{N} d \log W = + \frac{dA}{T}$$

ou

$$\eta_\Delta = \eta_0 + \frac{dA}{T}.$$

Pour démontrer la similitude de l'entropie (η) et $\frac{R}{N} \log W$ on doit donc montrer que

$$\frac{RT}{2N} \Sigma p_\varkappa \xi^2_\varkappa$$

représente le travail que l'on effectue lors du passage de l'état zéro à l'état que nous avons indiqué par Δ, lorsque la transition s'effectue d'une façon réversible.

Or la transition peut être rendue réversible de deux façons.

En premier lieu nous pouvons imaginer qu'un champ de force extérieur se mette à agir, de telle façon que l'état aberrant dans l'ancien ensemble devient l'état le plus fréquent dans le nouvel ensemble, et que nous modifions graduellement ce champ de telle manière que l'état le plus fréquent passe successivement par tous les états caractérisés par les valeurs de Λ depuis Λ jusqu'à $\Lambda + \xi$. En second lieu, nous pouvons introduire des forces fictives agissant sur les paramètres Λ et telles qu'elles permettent à l'état non-stationnaire de subsister; ces forces peuvent alors être modifiées de telle sorte que les états en question sont parcourus comme une série d'états d'équilibre. [1])

C'est la deuxième voie que je suivrai. Pour trouver les forces nécessaires, on doit prendre les grandeurs ξ comme paramètres et déterminer la force $\Xi_\varkappa$, qui agit sur le système stationnaire, par la relation

$$e^{-\Phi} V \frac{\partial \log V}{\partial \xi_\varkappa} = \Xi_\varkappa.$$

On trouve le domaine V, qui doit être considéré ici, en remplaçant $\Lambda_{\varkappa 0}$ par $\Lambda_{\varkappa 0} + \xi$ dans la valeur trouvée $V(\varepsilon_1 \ldots \Lambda_{\varkappa 0} \ldots)$, puisque actuellement $\Lambda_{\varkappa 0} + \xi_\varkappa$ est la valeur d'équilibre de $\Lambda_\varkappa$. Ce faisant, on trouve que la force agissant sur $\xi_\varkappa$ est

$$\Xi_\varkappa = \frac{RT}{N}\left\{\left(\frac{\partial \log V}{\partial \Lambda_\varkappa}\right) + \left(\frac{\partial^2 \log V}{\partial \Lambda_\varkappa^2}\right)\xi_\varkappa\right\}.$$

Si l'on introduit ces forces dans l'expression du travail, on trouve

$$dA = \frac{RT}{N}\sum_1^k \left\{\int_0^{\xi_\varkappa}\left\{\left(\frac{\partial \log V}{\partial \Lambda_\varkappa}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 \log V}{\partial \Lambda_\varkappa^2}\right)_0 \xi_\varkappa\right\} d\xi_\varkappa\right\}$$

$$= \frac{RT}{2N}\sum_1^k \xi_\varkappa^2 \left(\frac{\partial^2 \log V}{\partial \Lambda_\varkappa^2}\right)_0 .$$

---

[1]) En particulier, si l'on a un gaz dont la densité s'écarte de la valeur normale, on peut rendre stationnaire cet état, qui n'est pas un état d'équilibre, soit par l'introduction d'un champ de force, soit par des parois fictives qui maintiennent les écarts de densité.

Le premier terme de la somme à la page 91 est nul en vertu de la condition d'équilibre.

Il est démontré ainsi que $\frac{R}{N} \log W$ est semblable à l'entropie, même pour un état qui n'est pas stationnaire. La même chose s'applique à deux états aberrants d'ensembles différents, puisqu'on peut toujours arriver par voie réversible d'un état à l'autre, en passant par les états 0 pour lesquels (II) est vérifié.

6. Je vais encore indiquer brièvement ce qu'on obtient, lorsqu'on applique les formules trouvées au cas où l'on à affaire à un gaz (ou liquide) dont les molécules satisfont aux hypothèses de VAN DER WAALS.

Supposons que nous ayons n molécules sphériques de diamètre σ, rigides, parfaitement élastiques, dans un récipient de volume V.

Nous partageons ce volume en k éléments égaux $V_\varkappa$ et nous supposons que ces éléments contiennent $n_\varkappa$ molécules. Dans ma dissertation j'ai représenté par

$$\frac{n!}{n_1!\, n_\varkappa!\, n_k!}\left(\omega\left(\frac{n_\varkappa}{V_\varkappa}\right)V_\varkappa\right)^{n_\varkappa}$$

le volume de l'étendue de configuration où se trouvent de pareils systèmes; $\left(\omega\left(\frac{n_\varkappa}{V_\varkappa}\right) = \omega\,(n_\varkappa)\right.$ est une fonction de la densité et du diamètre des molécules$\Big)$. J'y ai employé pour l'énergie potentielle l'expression

$$-\frac{\alpha}{2}\sum_1^2 \frac{n_\varkappa^2}{V_\varkappa}.$$

Entre les grandeurs $n_\varkappa$ il existe ici une relation, savoir

$$\sum_1^k n_\varkappa = n.$$

La fonction χ de (1) a donc la forme

$$n_1^{-n_1}\, n_\varkappa^{-n_\varkappa}\, n_k^{-n_k}\,(\omega\,(n_\varkappa)\, V_\varkappa)^{n_\varkappa}$$

où les nombres n constituent les grandeurs Λ.

La condition pour que le système soit le plus fréquent devient maintenant

$$-\log\frac{n_\varkappa}{V_\varkappa}+\frac{\alpha N}{RT}\frac{n_\varkappa}{V_\varkappa}+\log\omega(\mathrm{n}_\varkappa)+\mathrm{n}_\varkappa\frac{d\log\omega(\mathrm{n}_\varkappa)}{d\mathrm{n}_\varkappa}=-t_1.$$

Les grandeurs $n_\varkappa$ sont des coordonnées normales; la valeur de $p_\varkappa$ devient

$$p_\varkappa=-\frac{1}{n_{\varkappa_0}}+\frac{2}{V_\varkappa}\frac{d\log\omega(\mathrm{n}_\varkappa)}{d\mathrm{n}_\varkappa}+\frac{\mathrm{n}_\varkappa}{V_\varkappa}\frac{d^2\log\omega(\mathrm{n}_\varkappa)}{d\mathrm{n}_\varkappa^2}+\frac{\alpha N}{RT}\frac{1}{V_\varkappa}-\frac{N}{RT}\frac{1}{\varepsilon_p}\alpha\mathrm{n}_\varkappa^2.$$

Or $\varepsilon_p=\frac{3n}{2}RT$; le dernier terme, petit par rapport aux autres, peut être négligé; nous trouvons donc:

$$p_\varkappa=-\frac{1}{n_\varkappa}\frac{d}{a\mathrm{n}_\varkappa}\left(\mathrm{n}_\varkappa-\mathrm{n}_\varkappa^2\frac{d\log\omega(\mathrm{n}_\varkappa)}{d\mathrm{n}_\varkappa}-\frac{2\mathrm{n}_\varkappa^2N}{2RT}\right).$$

Si l'on songe que la pression π d'un gaz (voir ma dissertation p. 125) satisfait à la relation

$$\pi=\frac{RT}{N}\left(\mathrm{n}-\mathrm{n}^2\frac{d\log\omega(\mathrm{n})}{d\mathrm{n}}-\frac{\alpha\mathrm{n}^2}{RT}\right),$$

cette expression peut se mettre sous la forme

$$p_\varkappa=-\frac{1}{n_\varkappa}\frac{N}{RT}\frac{d\pi(\mathrm{n}_\varkappa)}{d\mathrm{n}_\varkappa}.$$

D'ailleurs, il est aisé de calculer la pression au moyen de la valeur trouvée pour $\log V$. Mais je n'insisterai pas là-dessus.

7. On peut indiquer la valeur moyenne de $(\Lambda_\varkappa-\Lambda_{\varkappa_0})^2$, c. à d. de $\xi^2_\varkappa$; on trouve qu'elle est égale à

$$\overline{\xi^2_\varkappa}=\frac{1}{p_\varkappa},$$

de sorte que $p_\varkappa\xi^2_\varkappa=1$. Appliquant ceci au calcul du travail qu'il faut effectuer en moyenne pour passer des systèmes stationnaires aux systèmes aberrants, on trouve que

$$\overline{dA} = k\frac{RT}{2N},$$

de sorte que par grandeur $\Lambda_\varkappa$ il faut un travail moyen $\frac{RT}{2N}$, c. à d. que ce travail est égal à l'énergie par degré de liberté.

C'est là un résultat auquel EINSTEIN est également arrivé. On peut d'ailleurs démontrer que dans notre cas la définition que EINSTEIN a donnée de la probabilité et celle que nous avons employée sont identiques, à condition que l'on puisse supposer que la trajectoire décrite par un point système par suite du mouvement du système, remplit complètement la surface (ou l'espace) $\varepsilon =$ constante. En effet, EINSTEIN définit la probabilité d'un état $\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k$ comme la fraction d'une durée très longue T pendant laquelle le système se trouve dans cet état. De mon côté [1]), j'ai montré que la probabilité d'un état dans un ensemble de temps peut être exprimé par

$$C\frac{ds}{V},$$

où ds est un élément de la trajectoire du système, V la vitesse avec laquelle cet élément est parcouru. Par C on doit entendre l'intégrale $\int\frac{ds}{V}$, étendue à toute la trajectoire fermée du système.

D'après EINSTEIN la probabilité d'un état est donc:

$$C\int\frac{ds}{V};$$

dans cette expression l'intégration doit être étendue à tous les éléments ds où le système est dans l'état $\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k$. Si l'hypothèse d'EINSTEIN est admissible, c'est là précisément le domaine de l'espace $\varepsilon =$ constante dans lequel passe $d\varepsilon\, \Omega(\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k)\, \Delta\Lambda_1 \ldots \Delta\Lambda_\varkappa \ldots \Delta\Lambda_k$ lorsque $d\varepsilon$ tend vers zéro et que l'espace est rempli de systèmes avec une densité ρ telle, que $\rho\, d\varepsilon$ reste fini lorsque $d\varepsilon$ tend vers zéro. En effet, en vertu de la supposition, tous les points où $\Lambda_\varkappa$ est compris entre $\Lambda_\varkappa$ et $\Lambda_\varkappa + \Delta\Lambda_\varkappa$ sont situés sur la trajectoire du système, et l'expression donnée représente le domaine de la lamelle où les Λ ont les valeurs données. Par là l'intégrale $\int\frac{ds}{V}$, qui doit être étendue à tous les points où les Λ ont les

[1]) Ces *Archives*, (III A), 1, 159, 1911.

valeurs données, et $\Omega\ (\Lambda_1 \ldots \Lambda_\varkappa \ldots \Lambda_k)\ \Delta\Lambda_1 \ldots \Delta\Lambda_\varkappa \ldots \Delta\Lambda_k$ sont identiques.

Dans les conditions admises [1]), restreignant assez bien la généralité du théorème, il est donc démontré que la probabilité, telle que EINSTEIN l'a définie, est en rapport avec l'entropie.

Groningue, septembre 1911.

---

[1]) Dans les cas que la théorie cinétique des gaz a traités ces conditions sont satisfaites.

CONTRIBUTIONS À LA THÉORIE DES MÉLANGES BINAIRES,

PAR

J. D. VAN DER WAALS. [1])

Dans une note récente [1]), KUENEN dit qu'il ne partage ma manière de voir, lorsque je dis qu'au point où un pli latéral se sépare du pli principal la valeur de $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ est nulle.

Il reconnaît l'exactitude de la relation $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin} = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$, mais n'admet pas que le point de scission coïncide avec un point d'inflexion d'une isobare. Or, précisément en un point de scission l'égalité qu'il veut conserver ne se vérifie plus. En effet, en un tel point $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin}$ est infiniment grand, parce que la ligne binodale se compose en ce point de deux éléments de droite, qui forment entr'eux un angle aigu ou obtus. Mais, sans insister sur ce point, qui semble évident, il n'est pas sans intérêt d'examiner le bien fondé de son opposition à $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$.

Cette égalité m'a notamment servi à trouver l'endroit où un pli peut se décomposer; elle m'a même engagé à examiner où des points d'inflexion peuvent se présenter dans les lignes d'égale pression, et c'est alors que je me suis occupé du lieu géométrique de ces points d'inflexion. [1])

---

[1]) Suite de la page 160 du tome XV de la 2e série.

[2]) Ces *Archives*, (3 A), 2, 72, 1912.

[3]) Si l'on ramène convenablement à deux les quatre branches de la ligne binodale au point de séparation, on peut maintenir l'égalité $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin} = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ en ce point, et on est alors conduit tout naturellement à l'idée, que les deux membres doivent s'annuler.

KUENEN justifie son objection au théorème, que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ au point de séparation, en remarquant qu'on admet que la décomposition se produit *à l'intérieur* de la ligne binodale. Mais cette remarque est insuffisante. En effet, à l'intérieur de la ligne binodale la surface n'est instable qu'en partie: il y a encore une portion stable où la surface, vue d'en bas, est convexe-convexe. Or, pour que la décomposition soit telle qu'au point de séparation $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$, il suffit que ce point soit situé sur la portion convexe-convexe, ou, pour le dire plus exactement, qu' après la séparation il y ait une portion convexe-convexe entre les deux plis. Déjà la considération, que la possibilité de l'existence de la séparation admise est établie par les propriétés de la surface à l'endroit même, alors que la situation de la binodale est régie en partie aussi par des proprietés en des parties de la surface parfois fort éloignées, suffit à faire comprendre que la situation du point en dedans ou en dehors de la binodale n'est pas une circonstance décisive.

Le premier cas, et je pense que l'on peut dire le cas classique, d'une décomposition d'un pli est celui des mélanges à minimum de T_k (pour des phases supposées homogènes). Dans ce cas il y a aussi décomposition de la binodale du pli transversal et les deux parties des lignes binodales sont réalisables. Mais il n'y aurait aucune absurdité à supposer que par des propriétés de la surface en des parties situées assez loin vers la gauche le point de séparation fût caché et irréalisable. Alors les lignes binodales auraient à la température de décomposition une toute autre allure et les lignes déjà existantes resteraient également cachées en grande partie.

Je crois d'ailleurs que dans ce cas bien connu KUENEN ne conteste pas l'égalité $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ au point de décomposition, et en admettant qu' après la décomposition les points de plissement sont situés de telle sorte, que pour l'un $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin}$ est positif et négatif pour l'autre, on est conduit à la conclusion qu'au point de séparation $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ est nécessairement nul. Une pareille décomposition d'un pli transversal en une partie de droite et une partie de gauche existe et peut être montrée expérimentalement avec un grand nombre de mélanges. Mais pour expliquer d'autres phénomènes j'étais placé devant la question de savoir si la décomposition

d'un pli pouvait encore se faire de telle façon, qu' après la séparation on pourrait parler d'une partie supérieure et d'une partie inférieure, ou mieux d'une partie dans les grands volumes et d'une autre dans les petits volumes. On ne contestera pas qu'à ce point de vue les recherches expérimentales sont encore fort incomplètes.

Au sujet de l'endroit où se produit la séparation on peut faire trois suppositions: 1°. en dehors de la binodale du pli transversal; 2°. à l'intérieur de cette binodale; 3°. sur la binodale elle-même. A la température de la séparation le pli transversal occupe encore toute la largeur du champ.

Dans le premier cas la séparation peut être observée expérimentalement. Comme propriétés de la ligne binodale pour l'équilibre liquide-liquide et liquide-vapeur on a alors: 1°. au point de séparation deux courbes qui s'entrecoupent, 2°. la branche liquide déjà existante du pli transversal, un peu modifiée évidemment et traversant la partie instable de ce que j'appellerai le pli longitudinal.

A une température un peu plus élevée, donc au-dessus de celle de la séparation, la portion convexe-convexe de la surface ψ apparaît au point de séparation; une courbe isolée s'est détachée, complètement fermée ou ouverte du côté des volumes limites; mais à ce propos je renvoie à des remarques antérieures. Le pli transversal a acquis en outre un pli latéral avec un point de plissement du côté des petits volumes. Pour fermer ce pli latéral il faut encore un point de plissement caché; mais pour cela encore je crois pouvoir renvoyer à des travaux antérieurs.

Si la température monte encore, le pli latéral se retire de plus en plus dans le pli transversal; le point de plissement atteint la binodale du pli transversal, lorsque la branche liquide de cette binodale ne traverse plus une partie instable.

Mais même alors le point de plissement caché existe encore (voir mes recherches antérieures à ce sujet). Ce n'est qu' à des températures encore plus élevées que ce point de plissement caché se confond avec le point de plissement du pli latéral préexistant. A partir de la température où ce point de plissement se trouvait sur la binodale, il y avait à l'intérieur de la binodale deux points de plissement *hétérogènes*. Mais si l'on ne se borne pas à considérer la partie de la surface située à l'intérieur du pli transversal, on peut dire qu'un pareil couple de points de plissement hétérogènes existait déjà à la température de la scission. Et même, lorsque le pli longitudinal est fermé du côté des petits volumes, ces deux points de plissement existent déjà avant la scission. Seulement, au

moment de la scission, un de ces deux points est alors remplacé brusquement par un tout autre point, une chose sur laquelle je me propose de revenir.

Ce premier cas d'une situation possible du point de séparation n'a pas d'exemple; il n'est certainement pas réalisé dans le mélange examiné par VAN DER LEE. C'est l'explication du 2e cas qui a fait l'objet de la dernière „Contribution". [1])

La différence entre ce second cas et le précédent n'est pas grande; elle ne porte que sur la situation du point de séparation.

Ce point de séparation pourrait par hasard être situé exactement sur la ligne binodale du pli transversal, ce que j'ai distingué ci-dessus comme 3e cas. Cette situation serait tout à fait *fortuite*. Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer ci-dessus, la propriété de la surface qui détermine la scission et la particularité du côté vapeur du pli transversal, qui régit à un haut degré la situation de la binodale du pli transversal, devraient satisfaire à des conditions toutes spéciales. Voilà pourquoi je considère que la probabilité d'un tel cas est à peu près nulle.

D'ailleurs, la différence entre ce cas particulier et le 2d est si faible, qu' après avoir traité le dernier cas on reconnaîtra aisément les particularités du cas spécial.

J'ai représenté dans la figure ci-jointe les situations des courbes spinodale et binodale à une température un peu plus élevée que la température de séparation. AB et CD représentent deux portions de la ligne binodale du pli transversal, pour autant qu'elle est réalisable, EBP_1CF la binodale de cette partie du pli longitudinal qui s'est séparée et se déplace du côté des petits volumes par élévation de température. P_1 est le point de plissement qui se meut vers des volumes plus petits. P_2 est celui qui va vers des volumes plus grands. A la température de séparation P_1 et P_2 coïncident. Mais nous savons par des considérations antérieures [2]) qu'il doit y avoir encore une binodale fermée, dont P_2 est

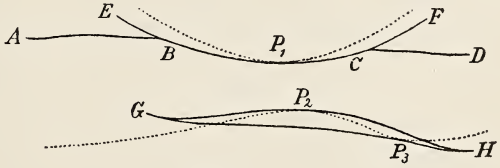


Fig. .

[1]) Ces *Archives*, (2), 15, 143, 1910.

[2]) Voir e. a. ces *Archives*, (2), 10, 483, 1905.

un point de plissement et que pour fermer cette binodale il faut un troisième point de plissement P_3. Les points P_2 et P_3 forment ensemble une paire de points de plissement hétérogènes. A la température de séparation ce point de plissement caché existe déjà, et ce n'est qu'à une température supérieure (de combien elle est supérieure, c'est là une chose qu'il est impossible d'indiquer) que les points P_2 et P_3 coïncident.

A une température supérieure à celle à laquelle s'applique la figure ci-dessus, le pli longitudinal qui se meut vers les petits volumes a atteint le point de plissement P_1 sur la binodale du pli transversal, qui peut alors être réalisée sur toute la largeur, et à des températures plus élevées encore elle n'a plus de points communs avec cette binodale.

Si l'on compare avec le résultat de cette discussion la fig. 47 [1]), on voit que la température du point C de la figure est la température de séparation et que celle du point D est la température où les deux points de plissement hétérogènes P_1 et P_2 coïncident. J'ai déjà remarqué dans la dernière de mes „contributions", à propos de la fig. 47, que la branche de droite, existant entre E et F, peut être supprimée. Mais on doit alors se figurer le point E comme correspondant à $p = \infty$ et le point F à $T = 0$. Je n'ai pas été renforcé depuis dans l'idée de cette suppression.

Dans la fig. 47 il s'est toutefois glissé une erreur, à propos de la courbe fermée qui exprime les compositions des deux phases liquides de l'équilibre de trois phases; cette courbe fermée n'a certainement pas son plus haut point en C. M. Kohnstamm m'en a déjà fait la remarque immédiatement après la publication de la dernière contribution. Cette erreur est exprimée en toutes lettres à la page 154, où il est dit que le point C est situé sur la ligne binodale de l'équilibre liquide-vapeur, et qu'en ce point $\frac{dp}{dx}$ et $\frac{d^2p}{dx^2}$ sont nuls. Ces deux assertions doivent donc être biffées et si la remarque de M. Kuenen n'avait pas d'autre but, je serais d'accord avec lui. Mais sa remarque a, me semble-t-il une portée plus grande, et c'est précisément pour cela que je crois devoir m'y arrêter. Il me semble notamment que dans l'idée de M. Kuenen le point de scission de la ligne spinodale (qui est en même temps le point de scission de la ligne binodale) devrait toujours être situé en dehors de la ligne binodale du pli transversal. Il est probable que ce cas puisse se

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 15, 159, 1910.

présenter; alors le point où la ligne de plissement $ECDFK$ coupe la ligne des équilibres de trois phases doit être situé entre les points C et D de la fig. 47. Ce n'est qu'exceptionnellement qu'il pourrait être remonté jusqu'en D. On n'a qu'à voir aussi à la page 483 [1]), où j'étais encore dans le doute, mais où je finis cependant par conclure que l'intersection de la ligne des points de plissement avec la binodale doit se faire avant D.

Mais tout aussi fréquemment, si pas plus, se présentera le cas que le point de séparation se trouve en dedans de la binodale du pli transversal; dans ce cas le point extrême de la ligne des pressions des trois phases se trouve sur la branche CE de la ligne des points de plissement. Ce qui précède peut encore s'exprimer ainsi. Le théorème de Korteweg, que la coïncidence de deux points de plissement hétérogènes doit toujours se produire à l'intérieur de la binodale, est, à mon avis, traduit par M. Kuenen de la façon suivante: „La coïncidence de deux points de plissement homogènes ne peut pas se produire à l'intérieur de la binodale." Dans la fig. 47 cela signifierait: „Comme le point D, où la ligne des points de plissement pénètre dans la binodale, n'est pas à droite de D, il ne saurait pas non plus être à gauche de C". Ceci demanderait évidemment une démonstration, car les deux théorèmes ne sont pas identiques.

S'il me fallait résumer en une seule phrase ma réponse à l'objection de M. Kuenen, je dirais: Si un théorème est vrai, il n'en résulte pas nécessairement que le théorème inverse soit vrai. Le théorème de Korteweg est vrai, et il peut être considéré comme évident, si l'on entend par ligne binodale une ligne réalisable. Mais il n'en résulte pas que chaque point de plissement double, situé à l'intérieur de la ligne binodale, est un point de plissement double hétérogène.

D'ailleurs, je n'ai prétendu nulle part qu' à la température de la séparation la ligne binodale soit entièrement réalisable. Il n'en est ainsi qu' à des températures relativement élevées. Aux températures inférieures à celle de la séparation il y a continuité entre la portion instable du pli transversal et le pli longitudinal. La binodale liquide du pli transversal a donc une portion métastable et une portion instable. Il en est de même à la température de séparation. Mais à des températures plus élevées encore, notamment lorsque le point de plissement du pli longitudinal est situé sur la binodale du pli transversal, cette

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 1905.

binodale est entièrement réalisable. L'objection de M. Kuenen me fait penser que je n'ai pas exprimé assez clairement ma pensée.

Une preuve bien simple du théorème, qu' au point de séparation $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = 0$, peut être donnée en exprimant la ligne spinodale à l'aide de la fonction ζ par

$$\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT} = 0.$$

On a alors

$$\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} + \left(\frac{d^3\zeta}{dx^2dp}\right)_{pT}\frac{dp}{dx} = 0.$$

Au moment de la séparation on a à la fois $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$ et $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^2dp}\right)_{pT} = 0$, et $\frac{dp}{dx}$ ne saurait se déduire de cette équation; il est donné par une équation du second degré. Mais $\left(\frac{d\zeta}{dp}\right)_{xT} = v$ et l'on a par conséquent en un point de scission les deux relations $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$, c. à d. la condition d'un point de plissement, et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = 0$. En un point de plissement ordinaire $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}$ n'est pas nul, mais alors $\frac{dp}{dx} = 0$.

Ma conclusion est celle-ci. Aux températures de la scission le point de séparation peut être situé en dedans des lignes binodales, réalisables simultanément, du pli longitudinal et du pli transversal. On n'a jamais démontré que cela est impossible, et je pense qu'on ne saurait le démontrer.

Au-dessus de la température de scission les portions convexe-convexe de gauche et de droite de la surface, situées en dedans de la courbe binodale, se sont fusionnées.

La composition de la phase gazeuse entre celles des deux phases liquides coexistantes.

Dans les „Contributions" précédentes, j'ai traité quelques formes de la courbe qui exprime l'allure des lignes T, x des points de plissement.

Laissant de côté les cas où il se présente des figures fermées, ou encore ceux où les courbes ne s'étendent pas jusqu'à $x = 0$ et $x = 1$, il ne reste que les cas où les courbes partent du point $x = 1$, $T = T_{k2}$. Comme une pareille courbe doit être continue dans son allure et qu'elle ne peut présenter ni points doubles, ni points de rebroussement, sa forme est toujours relativement simple. C'est ainsi que dans le cas de la fig. 3, que j'ai déjà traité en 1905 [1]), il n'y a qu'un maximum et un minimum. Mais il y a dans cette figure quelques détails inexacts. Ainsi, au point le plus élevé et au point le plus bas il faut $\frac{dT}{dx} = 0$, parce que ces deux points sont des points de plissement doubles *hétérogènes*, et en de tels points $\frac{dT}{dx}$ et $\frac{dp}{dx}$ sont nuls à la fois. Dans la fig. 40 [2]) j'ai déjà tenu compte de cette circonstance. J'ai en outre indiqué dans les figures citées l'allure de la courbe T,x des phases coexistantes.

Comme il peut y avoir à une température donnée trois phases coexistantes, cette courbe doit offrir un maximum et un minimum de T. A une pareille valeur de T les x de deux des trois phases coexistantes coïncident; ces températures sont d'ailleurs les deux limites entre lesquelles le système des trois phases peut exister. Ce système existe donc entre deux températures, dont la plus élevée est inférieure à T_{max} et la plus basse supérieure à T_{min}. Cette simple forme de la figure T,x comprend un grand nombre de cas, qui diffèrent à un point de vue physique.

C'est ainsi que T_{max} et T_{min} peuvent être tous deux plus élevés que T_k. C'est dans ce cas que la courbe a été étudiée pour la première fois dans les recherches de KUENEN sur les mélanges d'éthane et des alcools supérieurs. Alors T_{k2} est évidemment plus élevé que T_{k1}. Mais comme second cas on peut avoir que T_{min} est plus bas, et même beaucoup plus bas que T_{k1}; alors il n'est pas nécessaire que T_{k2} soit plus grand que T_{k1} et même il peut arriver que T_{k2} soit beaucoup plus bas que T_{k1}. Le cas intermédiaire (T_{k1} égal, ou presque égal à T_{k2}) est-il compatible avec l'existence d'un système de trois phases? C'est là un point qui n'est pas encore décidé. A première vue cela paraît peu probable, mais ce n'est pas impossible. On ne doit pas perdre de vue que ce ne sont pas seulement les valeurs de T_{k1} et T_{k2}, mais encore celles de p_{k1} et p_{k2} qui

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 483, 1905.

[2]) *Ibidem*, (2), 14, 453, 1909.

décident s'il y aura, oui ou non, trois phases, et malgré l'égalité des températures critiques les pressions critiques peuvent être fort différentes, si les molécules ont des grosseurs fort différentes.

Si l'on se conforme à la règle de choisir les composants de telle façon, que l'on obtienne d'abord un maximum et puis un minimum, il n'y a que deux cas possibles, savoir: 1°. $T_{k2} > T_{k1}$ et 2°. $T_{k2} < T_{k1}$. Il va de soi que par inversion dans l'ordre des deux composants on aurait d'abord un minimum et puis un maximum de T, mais cela ne constituerait évidemment pas un nouveau cas.

Je ne me propose pas pour le moment d'examiner toutes les particularités qui se rapportent à cela. Je veux uniquement faire remarquer que, si l'on peut admettre, comme nous l'avons toujours fait implicitement jusqu'ici, qu'à température donnée T la pression de saturation de la substance ayant la plus grande valeur de T_k est plus faible que celle de l'autre composant, pour le système de trois phases le x de la phase gazeuse est en dehors des valeurs de x pour les deux liquides, du moins s'il n'y a pas d'autres circonstances qui se font valoir. Et cette particularité de la composition de la phase gazeuse fait que je me suis demandé: Comment la forme de la ligne T,x représentant l'allure des points de plissement doit-elle être, pour que la composition de la phase gazeuse soit intermédiaire entre celles des deux phases liquides coexistantes?

Car il est certain que cela se présentera plus d'une fois. Et sans examiner pour le moment si, sans que rien ne soit changé au point de vue de la forme avec maximum et minimum, cela peut provenir d'un écart à l'hypothèse relative à la grandeur des pressions de saturation, exprimée ci-dessus, par une modification dans l'allure de la courbe Tx, que je considère depuis longtemps comme possible, je vais montrer que l'on peut rendre compte du cas, que la composition de la phase gazeuse est intermédiaire entre celles des phases liquides. Mais à la fin de ce chapitre on verra qu'à proprement parler la modification n'est pas indispensable.

Pour bien faire comprendre la modification, que je voudrais introduire dans l'allure de la courbe T,x et que j'ai déjà représentée (fig. 43 de ces Contributions), je me figure le cas où, pour un mélange binaire présentant un système de trois phases, la valeur de la température critique pour les mélanges supposés homogènes passe par un minimum. Si un pareil mélange ne donne pas de système de trois phases, les phénomènes sont connus.

La courbe T,x des points de plissement s'abaisse des deux côtés jusqu'à un certain minimum, qui n'est pas fort éloigné de la valeur de x à laquelle la température critique du mélange considéré comme homogène atteint son minimum. On connaît aussi la ligne p,x des points de plissement et celle-ci à une forme encore plus simple, car elle ne présente ni maximum ni minimum. Supposons que la molécule du premier constituant soit plus grosse que celle du second; alors la ligne p,x s'élève continuellement, tout comme la ligne p,x des points critiques des phases homogènes. En effet, la pression critique est proportionnelle à $\frac{a}{b^2}$ ou $\frac{1}{b}\frac{a}{b}$, et

$\frac{dp}{dx} = \frac{1}{b}\frac{d\frac{a}{b}}{dx} - \frac{a}{b^2}\frac{db}{dx}$. Si $\frac{a}{b}$ est minimum et $\frac{db}{dx}$ négatif, on trouve que $\frac{dp}{dx}$ est positif, même au point où T est minimum.

Le caractère général de la ligne spinodale est également connu. Elle se compose d'une branche liquide et d'une branche vapeur, qui s'entrecoupent sous un angle aigu au minimum de la température de plissement et s'écartent à droite et à gauche de ce point d'intersection Je supposerai que ce point d'intersection est très près du premier composant, donc à une très petite valeur de x. Comme b décroît avec x, le point où, pour une même valeur de x, les valeurs de p sur les branches liquide et vapeur de la ligne binodale sont égales entr'elles, est situé à droite du point d'intersection des deux branches. Nous savons que la valeur de x à laquelle correspond cette valeur égale de p varie avec la température, notamment de telle façon que la distance des deux points nommés augmente avec la température. A $T = 0$ ces points coïncideraient.

L'allure des lignes binodales est encore connue en grands traits. Celles-ci encore se composent d'une branche liquide et d'une branche vapeur, qui s'entrecoupent à T_{min} au même point, où les lignes spinodales s'entrecoupent et qui toutes deux ont, pour un T donné, des points ou $\frac{dp}{dx} = 0$. Si T est supérieur à T_{min}, les lignes spinodale et binodale se sont scindées en deux parties et on peut parler d'une courbe de gauche et d'une courbe de droite.

Une première question, qui se présente maintenant, est celle-ci. A quoi faut-il attribuer que dans aucun des mélanges à T_{min}, étudiés jusqu'ici, on n'ait observé un système de trois phases? La raison devra

probablement être cherchée dans cette circonstance, que pour ces mélanges les températures critiques des constituants diffèrent fort peu, de sorte que le rapport de ces températures s'écarte peu de l'unité. Mais cela tiendra en outre au fait que les molécules ont à peu près la même grosseur, de sorte que le rapport des pressions critiques n'est pas davantage bien différent de l'unité. Une autre circonstance, qui doit être liée à celles-là, c'est que la valeur de x pour laquelle T_{pl} atteint une valeur minimum n'était pas très petite. Nous supposons *ici* que le rapport des T_k des constituants soit beaucoup plus élevé que 1, comme dans le cas de l'éther et de l'eau, où ce rapport est environ 1,4. Mais nous supposons surtout une grande valeur du rapport de grandeur des molécules, par exemple comme 5 est à 1, donc aussi une grande valeur du rapport des p_k, qui, avec les nombres donnés, atteindrait 1 : 7, si nous faisons bien entendu abstraction du fait qu'au point critique la valeur de b n'est plus b_g. Or, on prouve facilement que les rapports mentionnés peuvent être si grands que selon toute probalilité il doit y avoir un système de trois phases à une certaine température. Pour le montrer, nous allons examiner l'allure de la branche de la ligne spinodale aux petits volumes, en considérant comme connue l'allure des isobares du côté du constituant ayant la plus petite molécule. Nous ne devons pas connaître cette allure plus loin qu'un peu au-delà du mélange à minimum de T_k. Pour faciliter l'aperçu, je supposerai d'abord que la température choisie est précisément ce minimum de T_k. A cette température la spinodale présente précisément son point double. Partant de ce point, en allant du côté du constituant ayant la plus petite valeur de b, elle coupe d'abord des isobares dans le sens des p croissaints, jusqu'à ce qu'au point double des isobares elle touche une ligne à p constant, donc atteint un maximum de p; à partir de ce moment elle revient vers des pressions plus faibles. La chute de la valeur de p est de plus en plus accélerée; si elle continuait jusqu'au bord, qui est supposé éloigné, la spinodale aboutirait finalement à une isobare de très basse pression. Pour l'éther et l'eau les pressions de saturation à T_k sont respectivement 35 et environ 14 atm. Ce sont là des pressions dont l'une n'est pas simplement une petite fraction de l'autre. Il est bien vrai que la ligne spinodale ne doit pas coïncider pour $x = 0$ avec le volume de saturation, mais avec le volume où $\frac{dp}{dv} = 0$, et la valeur de p y est plus petite. Mais l'influence de cette circonstance n'est pas assez grande

à cette temperature pour enlever toute valeur à notre raisonnement. D'ailleurs, la conclusion que je veux tirer peut encore se déduire de la binodale et pour celle-ci les nombres 35 et 14 garderaient leur valeur. Si $x_1 - x_2$ gardait toujours le même signe, l'équation

$$v_{21}\, dp = (x_2 - x_1) \left(\frac{d^2\zeta}{dx_1{}^2}\right)_{pT} dx_1$$

ferait prévoir une différence entre la pression pour l'eau et le minimum de pression, beaucoup plus petite qu'entre les nombres 14 et 35. Cette difficulté disparaît toutefois, si l'on admet que la courbe spinodale, dans sa marche vers le constituant avec la plus petite valeur de b, ne continue pas indéfiniment à couper des isobares à p de plus en plus petits, mais finit pas être tangente à une isobare, va ensuite vers des isobares à p plus élevé, touche encore une isobare et descend enfin vers la valeur de l'isobare à $x = 1$.

Tout ceci doit être considéré comme une tentative pour déduire de l'allure des isobares et du rapport des valeurs de b l'existence de deux points de plissement doubles, donc l'existence d'un système de trois phases, et pour montrer que pour rendre compte de l'existence d'un tel système on ne doit pas recourir à cette explication en réalité dépourvue de sens, que la cause du fait réside dans l'anomalie de l'un des constituants. Je suis de plus en plus d'avis que lorsqu'une substance est *anormale*, cela ne signifie pas autre chose que ceci, que quelques données *numériques* sont autres qu'on ne s'y serait attendu. Mais dans l'allure générale des phénomènes il n'y a pas de différence, et pas davantage dans la façon de se comporter vis-à-vis d'autres substances (à moins qu'il n'y ait réellement action chimique).

La ligne spinodale touche donc trois fois une isobare, la première fois du côté des grands volumes. Mais le point de contact n'est pas un point de plissement. Comme $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT} = 0$ tout le long de la ligne spinodale, on a toujours

$$\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} + \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} \frac{dp}{dx} = 0.$$

Or, en ce point $\frac{dp}{dx} = 0$ pour la ligne spinodale, donc aussi $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$,

non parce que deux phases coïncident en ce point, mais parce que la ligne spinodale présente un maximum de valeur de p. Au point d'intersection de la ligne spinodale on avait aussi $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$, parce que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = 0$. Mais là $\frac{dp}{dx}$ n'est pas nul. La solution commune à $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT} = 0$ et $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$, à température donnée, ne comprend donc pas simplement les points de plissement. De même, en un point de plissement la ligne spinodale ne touche pas toujours une isobare.

Au second contact la ligne spinodale touche une ligne d'égale pression du côté des petits volumes. Alors nous avons un point de plissement, mais un point de plissement caché, ou plutôt un point de plissement de seconde espèce. Car nous avons déjà vu [1]) que les deux espèces de points de plissement peuvent être *cachés*. Et le troisième contact de la ligne spinodale avec une ligne d'égale pression a lieu du côté des grands volumes en un point de plissement de première espèce.

La branche liquide de la ligne spinodale, dont nous avons examiné ici les particularités qui auraient pu faire supposer une forme compliquée, a en fin de compte une forme assez simple. A partir du point double $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{spin}$ est positif, et à l'extrémité $x = 1$ cette grandeur doit également être positive. La question à laquelle nous avons eu à répondre revient à demander, si sur toute la largeur cette grandeur conserve le même signe, ou bien si dans l'intervalle elle a été négative. Si tel est réellement le cas, comme nous l'avons conclu, il faut que la ligne spinodale présente deux points d'inflexion. Et si l'on a bien tracé la figure des lignes p, pour le cas où le second constituant du mélange a la plus petite valeur de b, on conclut tout naturellement à l'existence de ces deux points d'inflexion. Mais cette complication est la seule. Le signe de $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin}$ ne doit pas nécessairement subir d'alternances. On peut admettre qu'il reste négatif, comme il arriverait si les deux points d'inflexion n'existaient pas.

Pour l'allure de la courbe Tx des points de plissements je ne puis pas renvoyer à la fig. 43 sans y modifier certains détails. D'ailleurs,

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 483, 1905.

cette figure est purement schématique et n'a pas été construite en vue du cas particulier que nous allons examiner.

C'est ainsi que dans la fig. 43 la branche des points de plissement de seconde espèce vient aux basses températures tout près du bord correspondant au premier composant du mélange et même j'y ai prévu la possibilité d'une inversion dans l'ordre de succession des deux premiers points de contact, par laquelle le point de plissement de seconde espèce correspondrait à une valeur de x plus petite que le premier point de contact. Un examen approfondi de la possibilité d'une telle particularité m'a appris que cela n'est pas impossible, mais peu probable; d'ailleurs, cela introduirait une très grande complication dans la forme de la ligne spinodale. Pour le cas que nous considérons elle n'est certainement pas nécessaire, et il vaut donc mieux diriger régulièrement la branche descendante de ces points de plissement vers des valeurs croissantes de x. De même l'allure de la courbe des trois phases est schématisée dans la fig. 43, sans intentions spéciales. Il y a notamment divers cas où l'on pourrait se servir de la fig. 43. On pourrait attribuer au second constituant une valeur de b plus grande ou plus petite. On pourrait faire aboutir la courbe des trois phases sur la branche AQ_2 ou sur la branche $Q_2 P_{cd}$. Comme je n'avais pas encore examiné à cette époque la signification de toutes ces hypothèses particulières, je n'ai représenté dans la fig. 43 qu'un cas intermédiaire, où la courbe des trois phases se terminait exactement au minimum de température de plissement. Mais j'ai achevé complètement ou en partie mes recherches sur les points nommés et d'autres qui n'ont pas été cités et je sais maintenant ce qui doit être admis spécialement dans le cas éther-eau. J'ai reconnu notamment que l'on doit admettre 1° qu'il existe probablement un minimum de T_{pl} du côté de l'éther, 2° que la courbe de pression des trois phases se termine sur la branche $Q_2 P_{cd}$, donc sur la branche réascendante de la courbe des points de plissement, qui se dirige vers le point de réunion avec la branche des points de plissement de 2e espèce. Mais cette branche ascendante doit s'élever plus haut que dans la fig. 43 (voir la fig. 52 ci-jointe).

Je suis arrivé à cette conviction en dessinant la figure pT de l'allure des points de plissement.

L'allure de cette courbe pT d'un mélange binaire à minimum de T_{pl}, sans système de trois phases, est connue. Au minimum de température cette courbe est verticale et elle se dirige vers les températures plus éle-

vées par une branche le long de laquelle la pression augmente. La branche supérieure se dirige vers le constituant qui a la plus petite valeur de p_k, la branche inférieure vers l'autre constituant, en passant par des pressions de plus en plus petites. Comme nous supposons que le minimum de T_{pl} est très près du bord, la branche inférieure fait complètement défaut, ou à peu près. Sur la branche supérieure existe, comme on sait, le point remarquable pour lequel la température de plissement est la même que la température critique du mélange supposé inséparable. En ce point deux phases de même composition se confondent.

Dans les cas précédemment étudiés à minimum de T_{pl} la branche supérieure aboutissait bientôt au second constituant, et par là il n'existait pas de système de trois phases. Mais pour le système éther-eau cette branche doit s'étendre jusqu'à des températures bien plus éloignées, et des pressions excessivement élevées. J'ai montré dans ce qui précède que l'ascension de cette branche au-delà du point remarquable susnommé n'est pas assez grande pour qu'à la température T_{k2} elle puisse rendre compte de la grande valeur de p_{k2}. Telle est du moins la signification du raisonnement précédent sur l'allure de la courbe pT. On peut donc prévoir un système de trois phases, ce qui veut dire qu'en prolongeant la courbe pT bien loin au-delà du point remarquable susnommé on doit rencontrer un point de rebroussement de 1ère espèce. Mais déjà avant ce point de rebroussement, qui est toujours situé dans le domaine caché, on rencontre le point où se termine la courbe de pression des trois phases. La partie de la branche ascendante, dont nous parlons, qui est comprise entre T_{min} et le point terminal du système de trois phases, peut être observée. Or, il se fait précisément que, lorsque je fus arrivé à ce résultat, M. Scheffer me montra un dessin représentant une partie de la courbe pT, d'après les observations du côté de l'éther et ayant exactement l'allure que l'on a toujours observée dans les cas normaux. D'après ce dessin il n'est pas tout à fait certain que dans le système éther-eau il existe réellement un minimum de température de plissement, mais, comme nous le verrons, c'est là un point de moindre importance. Il est difficile de faire des observations certaines sur des quantités d'eau aussi petites, ou d'aussi petites valeurs de x, parce qu'on n'est pas certain si cette petite quantité d'eau donne réellement un mélange homogène avec l'éther, ou bien si elle adhère au verre. Mais il avait lui-même dessiné la courbe de telle façon, qu'il pouvait être question d'une rétrogradation de la température. Cela signifie donc que le point Q_2 de la fig. 43 (je ne parle

pas ici du point de la courbe des trois phases, qui a été représentée par hasard comme coïncidant avec Q_2) existe réellement. Si cette rétrogradation n'existait pas, la courbe devrait commencer par être verticale ou se diriger sous forte pente vers des températures élevées. Je laisse à M. Scheffer le soin de décider si le point remarquable en question a été observé par lui avec certitude. Mais dans les considérations suivantes je supposerai qu'il existe.

Dans tous les cas on peut admettre comme certain que la courbe monte rapidement sur un intervalle notable de température. Et cette ascension doit rendre compte de la circonstance, que la pression des trois phases dans le système éther-eau est plus grande, à température donnée, que les pressions de saturation de chacun des constituants, donc aussi de la circonstance que la phase gazeuse a une composition intermédiaire entre celles des deux phases liquides coexistantes.

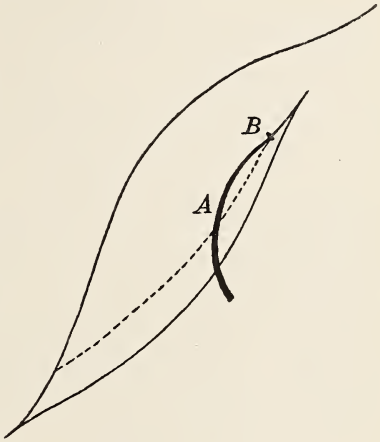


Fig. 48.

Dessinons de nouveau (fig. 48) la courbe pT, souvent représentée, avec ses deux points de rebroussement, en ayant soin que la ligne des trois phases passe à T_k par un point plus élevé que p_{k1}, et, sans devoir forcer l'allure de la courbe pT, on peut le faire facilement, grâce à la forte ascension au commencement, à la température T_{k1}. Passant en revue les points particuliers de cette ligne, je nommerai: 1° le point où T passe par un minimum, peu différent de T_k, donc le point où la tangente est verticale; 2°. le point remarquable où $\frac{dp}{dT} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v$; 3°. le point où la valeur négative de $\frac{d^2p}{dT^2}$ devient positive; 4°. le premier point de rebroussement où la ligne retrogradante a la même tangente, mais où $\frac{d^2p}{dT^2}$ passe subitement du positif ou négatif; 5°. probablement deux points d'inflexion sur cette ligne qui rétrograde; 6°. le second point de rebroussement, où la ligne qui rétrograde devient de nouveau une ligne

qui avance et représente ainsi l'allure des points de plissement de 1ère espèce. Ce second point de rebroussement ne doit pas nécessairement exister, et n'a pas de signification pratique aux basses températures, dont il est question ici, puisque la séparation d'états solides modifie complètement les circonstances. Au sujet de la dernière branche nous remarquerons, qu'elle doit aboutir à T_{k2} et à une pression égale à p_{k2}. Cette branche ne doit pas couper la première branche fortement ascendante, et si elle le faisait il devrait y avoir deux points d'intersection. Si la première et là troisième branche s'entrecoupent, il y a une température à laquelle il y a au-dessus de la ligne des trois phases deux plis qui sont à la même hauteur. Ainsi qu'on le verra plus tard, le pli du côté de l'éther n'aura qu'une courte existence et ne pourra pas atteindre une hauteur comparable avec la hauteur du pli du côté de l'autre constituant. Si l'on a bien représenté toutes ces particularités, la courbe de pression des trois phases pourra être tracée entre un point de la première branche et un point de la seconde. Cette ligne doit en outre couper la première branche, pour venir au-dessus de p_{k1} à la température T_{k1}; à toutes les températures inférieures à T_{k1} elle est d'ailleurs située au-dessus de la courbe de tensions de vapeur du premier constituant et a fortiori à toutes les températures au-dessus de la tension de vapeur du 2d constituant.

On pourrait croire que dans certains cas cette ligne des trois phases ne coupe pas la première branche, et passe à $T = T_{k1}$ un peu au-dessous de p_{k1} ou précisément à hauteur de p_{k1}. Moi-même je n'en ai pas reconnu tout d'abord l'impossibilité. Dans tous les cas il doit y avoir intersection, soit au-dessus, soit au-dessous de T_{k1}, mais alors avec la ligne de tension de vapeur du premier constituant. La suite nous apprendra où l'on doit chercher cette intersection. D'après les résultats obtenus dans la suite, l'intersection doit se trouver au point *remarquable* susnommé.

Quelle est la signification de cette situation de la ligne des trois phases au-dessous de la première branche et celle de l'intersection nécessaire, soit avec cette branche elle-même, soit avec la ligne de tension de vapeur? Aussi longtemps qu'à température donnée la ligne des trois phases se trouve au-dessous de la ligne des points de plissement, la figure px a, au-dessus de la pression des trois phases, deux sommets ou points de plissement; celui qui est le plus près du premier constituant a une pression de plissement dont nous parlons et l'autre sommet est le point de plissement de la dernière branche de la ligne pT, qui se dirige vers

le point critique du second constituant. La courbe px a alors la forme déjà dessinée plus d'une fois [1]), que je pourrais presque appeler la forme normale, lorsqu'il y a une pression de trois phases. A la plus haute température des trois phases la largeur du premier relèvement au-dessus de la pression des trois phases est devenue nulle et l'on connaît la figure que l'on a alors; on sait aussi ce qui doit arriver alors dans le domaine caché au dessus de cette température.

Dans les cas traités précédemment un abaissement de la température fait continuellement augmenter la largeur du premier relèvement au-dessus de la pression des trois phases, tandis que celle du second relèvement décroît continuellement. Ceci change dans le cas que nous traitons maintenant, et dont le système éther-eau est un exemple.

La largeur du premier relèvement commence bien par augmenter par abaissement de température, mais elle atteint un maximum. Elle diminue ensuite pour s'annuler de nouveau à la température d'intersection de la ligne des trois phases et de la ligne de plissement. Je supposerai du moins que la ligne de plissement elle-même est coupée. Si la température s'abaisse encore plus loin, le point de plissement vient au-dessous de la ligne des trois phases. Alors il n'y a plus de relèvement au-dessus de la ligne des trois phases, mais il y a un pli suspendu au côté inférieur. L'autre pli, qui est resté au-dessus de la ligne des trois phases, a augmenté de largeur aux dépens du premier et s'étend sur toute la largeur, puisqu'il n'y a plus qu'un seul pli *au-dessus* de la pression des trois phases. Plus loin, jusqu'à T_{k1}, le point de plissement du pli suspendu au côté inférieur est arrivé au bord correspondant au premier constituant et est donc devenu le point critique de ce constituant. La ligne px pour cette température se compose donc en premier lieu de deux lignes, partant du point critique du premier constituant et se dirigeant vers le haut, parce que la pression des trois phases est plus grande que p_{k1}. Elles coupent la ligne droite qui contient les trois phases coexistantes, en deux points qui sont encore peu écartés l'un de l'autre, et dont celui qui est à gauche représente une phase liquide et celui situé à droite une phase vapeur. En dehors de ces deux lignes, il y en a encore deux qui partent du constituant de droite, commençant à la pression de saturation et coupant également la droite en question en deux points. Il faut évidemment que de ces deux points celui qui est

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 483, 1905.

situé à gauche coïncide avec le point de droite de la première paire. Nous avons alors une phase vapeur avec une composition comprise entre celles des deux liquides coexistants. Au-dessus de la ligne droite, sur laquelle ces trois points sont situés, nous avons finalement la courbe pour l'équilibre des deux liquides à des pressions plus grandes que la pression des trois phases, avec un point le plus élevé qui est de nouveau un point de plissement. A une température plus basse les deux paires de lignes ascendantes partent évidemment des points de saturation des constituants. A des températures peu supérieures à T_{k1} le relèvement au-dessus de la pression de coexistence, du côté du constituant avec la plus grande valeur de b, ne montera que lentement.

Voyons maintenant la ligne des compositions des phases coexistantes; la fig. 43 peut encore servir, à condition évidemmement d'y apporter les modifications nécessaires pour le cas éther-eau [1]). En premier lieu, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, le point le plus élevé doit être choisi sur la branche $Q_2\ P_{cd}$, et en second lieu le point où se produit l'inversion des compositions des deux phases situées à gauche doit se trouver à une température beaucoup plus élevée, et même, si la pression des trois phases à T_{k1} est supérieure à p_{k1}, ce point doit se trouver au-dessus de T_{k1}. Dans l'autre cas il se trouve au-dessous de T_{k1}. Quelle est l'allure de la branche des compositions des vapeurs aux températures très basses, c'est là une question qui théoriquement est très importante, mais qui pratiquement n'a pas d'intérêt. Aussi n'ai-je pas encore entrepris sérieusement l'examen de cette question.

Imaginons que nous ayons tracé sur la surface pTx l'allure de la phase gazeuse coexistante avec les deux phases liquides; d'après nos résultats, la courbe qui la représente est située aux plus hautes températures sur la nappe supérieure, mais par abaissement de température elle passe sur la nappe inférieure. Il y a donc une température dont on peut prétendre qu'elle appartient aussi bien à la branche supérieure qu'à la branche inférieure. Il y a déjà longtemps que j'ai considéré une pareille transition comme possible. Mais je me suis toujours figuré qu'elle devait se produire en un point, où la section de la surface pTx par un plan à température constante aurait une tangente verticale. Car en un

[1]) Dans la fig. 52 j'ai dessiné à nouveau l'allure de la courbe des compositions d'après les derniers résultats.

pareil point une courbe située d'abord sur la nappe supérieure doit passer sur la nappe inférieure. Si cette idée était exacte, la transition devrait certainement se produire au-dessus de T_{h1} et il serait impossible pour moi qu'elle se produisît au-dessous de T_{h1}. Or, comme résultat de l'examen des pages précédentes, je dois dire que mon opinion au sujet des propriétés de la surface pTx au point où la phase vapeur passe de la nappe supérieure à la nappe inférieure est modifieé. Si l'on trace la section à la température de transition, on arrive à ce resultat, que cette section ne présente pas au point de transition une tangente verticale, mais une tangente horizontale. Ou plutôt deux tangentes horizontales confondues, car il y a rebroussement. Dans tous les cas c'est une figure où deux branches aboutissant en un point ont une seule tangente. Et cela résulte directement de nos considérations antérieures. En effet, si par abaissement de température on atteint le T où le pli de gauche disparaît de la nappe supérieure, il y a en ce point de la nappe supérieure [1]) une tangente horizontale et un point d'inflexion. Il en est de même sur la nappe inférieure; lorqu'en élevant la température on atteint cette même valeur de T et que le pli suspendu vers le bas disparaît, on obtient au moins une tangente horizontale. Mais, si le point de transition est un point de rebroussement, la possibilité que la transition ait lieu au-dessous de T_{h1} n'est pas directement exclue, mais nous y reviendrons plus tard.

Pour se représenter aisément la forme de la surface pTx au-dessus de T_{h1}, on n'a qu'à imaginer les lignes px à une certaine température, pour un mélange à maximum de tension de vapeur. Il y a alors deux branches, qui s'élèvent en partant du premier constituant et se touchent mutuellement à une certaine distance de l'axe. Si l'on arrêtait ici le cours des lignes, on pourrait parler d'un point en bec. En prolongeant les deux lignes on voit qu'elles descendent vers l'autre constituant, qui a dans notre cas la plus petite valeur de b. Il résulte de ce qui précède, que du côté du premier constituant l'existence d'un système de trois phases ne produit pas de grandes modifications; il y en a de grandes au contraire, si l'on va du côté du second constituant. Si l'on suppose que le système des trois phases reste au-delà de la valeur maximum de p, le contact entre les courbes de la vapeur et du liquide a subsisté; mais il se manifeste une grande modification surtout dans la

[1]) Voir e.a. ces *Archives* (2), 10, 483, 1905.

courbe du liquide, tandis que la ligne de la vapeur est relativement peu changée. Au lieu de s'abaisser, la ligne du liquide est forcée de remonter fortement avant de descendre. Prévenus ainsi, examinons ce qui doit arriver, lorsque partant de la température la plus élevée des trois phases on descend vers des températures plus basses, tout en restant au-dessus de T_{k1}. La température la plus élevée des trois phases est si haut au-dessus de T_{k1}, que toute la première partie de la ligne px a disparu, y-compris le point de contact des lignes du liquide et de la vapeur. Par abaissement de température le sommet de gauche vient un peu au-dessus de la pression des trois phases, pour s'approcher de nouveau de la pression des trois phases lorsque la température baisse encore plus, et se confondre finalement avec elle. On a alors atteint la température du passage de ce point de plissement à la nappe inférieure. Le point, où cela se produit, est le point où deux phases d'égale composition sont confondues en une seule. La disparition de la première partie de la ligne px est maintenant plus limitée et seule la portion qui devait être présente avant le contact du liquide et de la vapeur a disparu. Si on laissait de côté cette première partie pour un mélange sans système de trois phases, il serait de nouveau question d'un point en bec. Mais comme par suite de l'existence d'une pression de trois phases le reste de la ligne des liquides monte très rapidement, ce point est devenu le point de rebroussement, à l'existence duquel j'ai conclu.

Je ne parle pas ici des équilibres cachés, qui mériteraient un examen spécial. Le point de transition dans l'ordre de succession des deux premières phases du système des trois phases se trouve 1°. évidemment de nouveau sur la branche Q_2T_{cl} de la courbe des points de plissement de la fig. 43; 2°. à une température tellement élevée au-dessus de T_1, que la partie ascendante de la ligne px a précisément disparu à cette température; 3°. plus près du bord du premier constituant que le point, où le système des trois phases prend naissance. La branche liquide de la ligne des compositions a donc dû changer sa marche vers le second constituant en une rétrogradation rapide. A la température du passage de la phase vapeur de la nappe supérieure à la nappe inférieure il n'y a donc pas à proprement parler de système de trois phases et du côté du second constituant la ligne px monte continûment [1]), atteint un maxi-

[1]) Cette allure est continue, comme c'est toujours le cas pour un équilibre de deux phases au-dessus de la température critique du premier constituant. Maintenant encore il n'y a nulle part d'équilibre de trois phases dans toute

mum au point de plissement du pli restant, descend du côté du premier constituant et continue à représenter des compositions de liquides jusqu' au point de rebroussement. Descendant de là avec une courbure négative, elle atteint de nouveau le second constituant. On ne peut plus parler de systèmes de trois phases, à moins qu'on ne considère comme cas particulier d'un tel système celui où deux phases ont la même composition. On sait qu'alors la valeur de $\frac{dp}{dT}$ pour l'équilibre des trois phases est égale au $\frac{dp}{dT}$ pour l'équilibre de deux phases qui ont même composition. Tout cela se présente donc lorsque la ligne de pression des trois phases coupe la ligne pT des points de plissement. A une température plus basse la ligne de pression des trois phases est située au-dessus de la ligne des points de plissement. Or, à mesure que la température s'abaisse et s'approche de T_k, il reste une portion plus grande de la ligne px qui nous sert à illustrer ces phénomènes, bien que cette portion soit considérablement modifiée par l'existence des trois phases coexistantes. La portion restante s'est avancée jusqu'en avant du maximum de pression et contient donc une partie de la branche qui redescend vers le premier constituant.

Pour autant qu'elle est réalisable, la surface pTx a la forme suivante. Du côté du premier constituant un pli encore fermé est attaché à la ligne des trois phases et du point d'intersection situé du côté du second constituant une branche vapeur s'étend, comme il a été dit plus haut, vers le second constituant avec un brusque changement de direction. Au-dessus de la ligne des trois phases on a le pli liquide-liquide, élargi du côté du premier constituant. Le point de plissement du pli suspendu

---

l'étendue de la courbe px. Pas même au point de rebroussement, car les deux phases riches en éther, qui existaient ailleurs et étaient différentes, se sont maintenant fusionnées en une seule phase. La transition en question se produit en un point de plissement. Il n'y a pas davantage de saut brusque dans le caractère des phases. Le fait, qu'un point de rebroussement peut exister de l'autre côté, doit être attribué à cette circonstance, qu'en ce point $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$ est nul. Je ne suis d'ailleurs pas tout à fait certain de l'existence de ce point de rebroussement, et la meilleure preuve est sans doute le fait que j'y reviens si souvent. Je me demande toujours si en fin de compte la courbe px ne s'arrondit pas en ce point. Je n'admets donc l'existence de ce point que sous toutes réserves.

se rapproche bientôt rapidement du premier constituant et à la température $T = T_{k1}$ il coïncide avec le point critique de ce dernier. On ne saurait dire avec certitude, sans examiner minutieusement les équilibres cachés, quelle est l'allure des lignes des liquides et des vapeurs des plis suspendus dans le domaine de ces équilibres, et si elles se prolongent sans modification dans cette region et atteignent le point où la vapeur et le liquide ont la même composition; mais, autant que j'ai pu pousser mes recherches dans ce sens, il me semble que cela est assez certain.

Si nous n'avions pas eu en vue autre chose que ce résultat, nous aurions pu l'obtenir plus facilement. Le point de transition pour les deux premières phases est tel, que pour des points situés du côté du constituant ayant la plus petite valeur de b la ligne des pressions est courbée de telle sorte, que le sommet est en haut, tandis que le sommet est en bas du côté du constituant ayant la plus grande valeur de b. Si donc on est à une température telle, que la ligne de pression des trois phases passe précisément par le point le plus élevé de la ligne px, du côté du constituant ayant la plus grande valeur de b les pressions sont en effet supérieures à celles de la ligne des trois phases. Par contre, de l'autre côté la ligne de tension des *vapeurs* descend, il est vrai, mais celle des *liquides*, modifiée par la présence des deux points de plissement, s'élève, ce qui est considéré comme la cause de l'existence d'une pression de trois phases.

Bien qu'en principe notre description puisse être considérée comme exacte, il reste néanmoins beaucoup de particularités à éclaircir, de sorte qu'il est fort souhaitable que de pareilles lignes px soient étudiées expérimentalement au-dessus de la température critique de l'éther.

Pour que le point d'inversion dans l'ordre des deux premières phases puisse exister, il faut qu'il se présente sur la ligne Tx ascendante du côté de l'éther le point remarquable dont il a été question, et notamment à une température plus basse que la température des trois phases la plus élévée. En ce point remarquable la ligne de pression des trois phases coupe la ligne des points de plissement, et, s'il y a donc réellement un minimum de T_{pl}, ce point d'intersection est situé notablement au-dessus de $(T_{pl})_{min}$. Pour que cette intersection existe il n'est donc pas absolument nécessaire qu'il y ait réellement un maximum de T_{pl}. Dans la ligne Tx des points de plissement le minimum ne doit donc pas nécessairement exister. On pourrait aussi avoir pour T_{k1} un point un peu au-delà de ce minimum, mais de telle sorte que l'ascension rapide de la

ligne pT existe encore. Mais on ne peut pas le laisser s'élever jusqu'au point de la ligne Q_2P_{cd} où se produit l'interversion des deux premières phases ou au-delà. S'il coïncidait avec ce point, la composition coïncidante serait nulle, ce qui voudrait dire qu'une substance pure pourrait coexister à T_{k1} avec un mélange. En vertu de cette remarque nous concluons qu'à la température T_{k1} la pression des trois phases devra toujours être supérieure à p_{k1}.

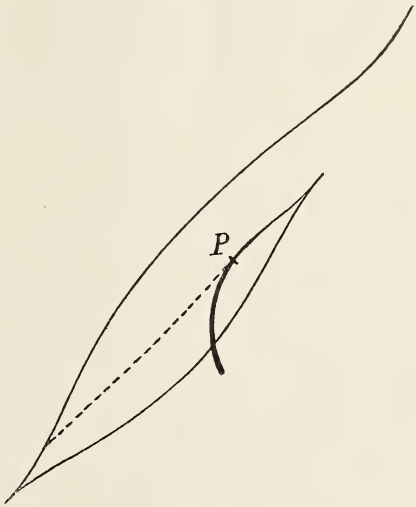


Fig. 49.

Mais, si je dois probablement remettre à plus tard l'examen des équilibres cachés, je ne veux pas terminer avant d'avoir fait remarquer qu'il y a d'autres possibilités encore, que le cas que je viens de traiter. Ainsi p. ex., dans la figure pT des points de plissement, les deux points qui

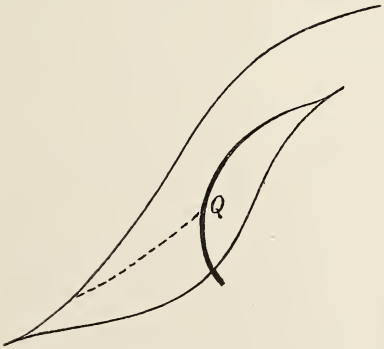


Fig. 50.

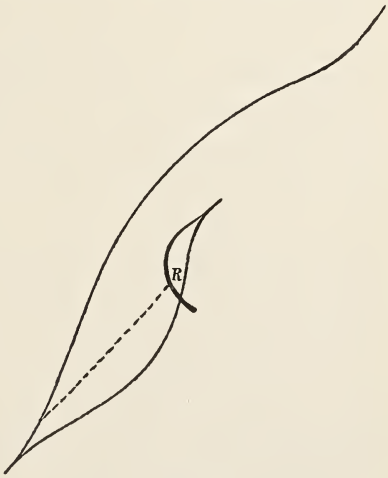


Fig. 51.

sont communs à la ligne d'équilibre des trois phases et la première branche des points de plissement pourraient coïncider ou se fusionner

en un seul point (fig. 49). Dans ce cas les deux compositions ne doivent plus changer de signe, parce qu'alors la phase gazeuse est intermédiaire depuis le point le plus élevé. Alors la pression de trois phases la plus élevée commence à une température plus rapprochée de la valeur minimum de T_{pl}. On pourrait continuer dans cette direction et faire en sorte que l'extrémité de la ligne de coexistence se rapproche de cette valeur minimum (fig. 50), ou bien, si le choix des substances le permet, jusqu'au-dessous même de ce minimum (fig. 51). Dans ce dernier cas l'équilibre des trois phases le plus élevé de la fig. 43 devrait être représenté sur la branche $A\,Q_2$. Ce dernier cas est à proprement parler celui que j'ai traité le plus complètement, même au point de vue des équilibres cachés; mais son exposé exigerait tant de figures que je n'ai pas encore pu me résoudre à le publier. D'ailleurs, de tels mélanges existent-ils réellement? Au sujet de cette question jai fait quelques réserves à propos de la fig. 43, mais je dois reconnaître maintenant que je ne me suis pas heurté à des contradictions. Mais il se présente des complications. Pour le moment je pense que dans l'exemple ci-dessus il y a assez d'indications pour le traitement de tous ces cas. La première branche réalisable de la ligne des points de plissement peut apprendre immédiatement quel est le cas qui se présente.

Pour le cas où il y a dans le tracé de la ligne pT le minimum de T_{pl} et que l'on veut déterminer la distance du point de plissement du sommet suspendu à la ligne des trois phases jusqu'à la ligne elle-même, il pourrait sembler qu'il existe deux distances à la même température. Mais la plus grande distance appartient évidemment au point de plissement, qui s'est séparé et qui finit par se retirer à T_{h1} sur le premier axe.

Ce qui précède était déjà rédigé, lorsque j'ai examiné l'allure de la ligne qui représente à basse température les compositions des trois phases coexistantes, ou la représenterait, si l'état ou les états solides n'en empêchaient pas la réalisation.

Il se peut d'abord que le point P_{ab} de la fig. 43 n'existe pas à $T = 0$. Dans ce cas il ne faut pas qu'il y ait un point de plissement double hétérogène à une certaine température basse. Dans ce cas la ligne des compositions, qui commence à la pression la plus élevée du système des trois phases, la phase vapeur en avant, et qui présente un point d'intersection à une température un peu plus basse, au point remarquable de la ligne des points de plissement $Q_2\,P_{cd}$, ne devra pas néces-

sairement avoir un nouveau point d'intersection à une température encore beaucoup plus basse. Alors les trois points de cette ligne auront atteint à $T = 0$ une certaine situation limite, notamment $x = 0$ pour la premiere phase liquide, $x = 1$ pour la deuxième phase liquide, alors que la valeur de x pour la phase vapeur est donnée par

$$lim \frac{x}{1-x} = lim \frac{p_1}{p_2},$$

si p_1 et p_2 représentent les pressions de saturation des deux constituants. Il se peut que l'eau et le mercure se trouvent dans ce cas.

Mais même en conservant le point de plissement double hétérogène P_{ab}, que l'on doit alors se figurer, comme je l'ai dit, à une valeur de x plus grande que celle qui résulterait de la fig. 43, on peut se faire une idée de l'allure de la ligne en question (voir fig. 52). Il faut tout d'abord que le point Q_1 de la fig. 52 représente la coïncidence de deux phases liquides. Or, pour que cela soit possible, il faut qu'il y ait un second point d'intersection dans la ligne des compositions, à une température beaucoup plus basse. Ce second point d'intersection *n'est pas* situé sur la ligne des points de plissement. Par conséquent le retour de la branche des points de plissement de 2e espèce ne doit pas être admis, pour rendre possible l'existence de ce second point d'intersection. Il vaut donc mieux laisser à cette branche son allure ordinaire.

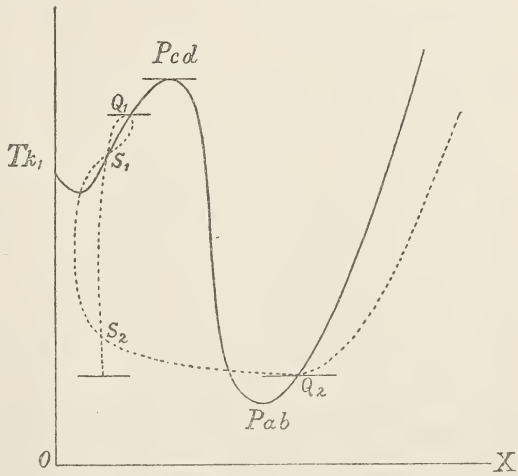


Fig. 52.

Comment expliquer alors le second point d'intersection, situé beaucoup plus bas? Reprenons la ligne px d'un mélange à minimum T_{pl}, et notamment dans notre cas du côté de l'éther. On a sur cette ligne un maximum de pression. En avant deux lignes ascendantes, une ligne de liquides

et une de vapeurs, qui se touchent un peu plus haut. Puis deux lignes descendantes, dont celle des vapeurs est le plus en avant. Traçons maintenant la ligne des trois phases, que l'on doit placer évidemment plus bas que le maximum de pression. La troisième phase de l'équilibre des trois phases correspond à un x beaucoup plus grand, et ne doit pas servir pour l'explication. Si la ligne des trois phases a une largeur telle, que les deux premières branches mentionnées, donc les branches ascendantes, appartiennent à l'équilibre des trois phases, la phase vapeur est comprise entre les deux phases liquides. Les branches descendantes coupées sont alors situées dans le domaine caché et le maximum de pression est inobservable. Par contre, si la largeur de la ligne des trois phases est plus faible, de sorte que seules les deux branches descendantes sont coupées par la ligne des trois phases, la phase vapeur est de nouveau extérieure aux deux liquides coexistants. La transition a lieu lorsque la ligne des trois phases passe précisément par le point le plus élevé de la ligne px. Dans l'équilibre des trois phases nous avons alors de nouveau deux phases de même composition. Si les deux branches descendantes seules sont coupées, il faut que le maximum de la ligne px puisse donc être réalisé.

Entre les températures des deux points d'intersection le maximum dans la figure px est donc situé dans la région cachée. Et aux températures des points d'intersection même le maximum se trouve précisément à la limite de cette région. Comme la valeur de x pour ces maxima de pression tend, par abaissement de température, vers la valeur de x du mélange à minimum T_{pl}, les deux points d'intersection de la fig. 52 devront se trouver à plus grande distance du premier axe que le minimum, mais le point d'intersection inférieur doit être le plus près de la valeur de x en ce point-là. Ce n'est qu'aux températures inférieures à celles du point d'intersection inférieur que le maximum peut être observé; car à des températures supérieures à celles du point d'intersection le plus élevé l'état critique empêche l'apparition du maximum.

Entre les températures des points d'intersection il y a une température à laquelle l'éther pourrait présenter un minimum de solubilité pour l'eau, sans que cela soit nécessaire cependant. Du moins si j'ai raison de prévoir pour ce mélange l'existence d'un point P_{ab}. Les deux points d'intersection des branches vapeur et liquide, dont j'ai parlé, doivent être réalisables tous deux expérimentalement, si du moins l'état solide ne l'empêche pas. Le point le plus élevé, situé au-dessus de $(T_{pl})_{min}$ doit s'observer dans l'examen de l'équilibre encore existant à ce moment,

dans notre cas de l'eau contenant de l'éther en solution, et notamment en cherchant la température à laquelle le système des trois phases se comporte comme un système de deux phases, ou si l'on veut comme un pseudo-système de deux phases. Le point inférieur doit être obtenu en cherchant la température à laquelle le maximum de pression dans la ligne px commence à se montrer. Mais alors il y a réellement un système de trois phases, car les deux phases de même composition sont différentes, l'une étant une vapeur, l'autre un liquide.

Dans ce qui précède j'ai traité quelques points, qui méritaient d'être développés; je vais maintenant en examiner d'autres. En premier lieu il me semble utile d'examiner jusqu'à quel point l'allure des isobares, combinée avec des propriétés connues de la ligne spinodale, suffit pour décider a priori si un mélange à minimum de T_{pl} présentera un système de trois phases, de sorte que son existence ne devrait pas être attribuée à d'autres causes et ne devrait pas être considérée comme un phénomène anormal.

La question a été posée plus haut ainsi: la spinodale a-t-elle du côté du liquide, pour des mélanges à minimum de T_{pl}, une seule valeur de x où $\frac{dp}{dx}$ s'annulle sur cette ligne, où bien y a-t-il trois valeurs de x pour lesquelles cela se présente, toujours à température donnée. Pensant que les calculs ne pourraient pas être effectués, j'avais tâché d'arriver à une réponse par voie graphique, et j'étais arrivé à cette conclusion, que l'on pouvait s'attendre à trouver trois valeurs 1°. si l'endroit où T_{pl} devient minimum est voisin du bord, 2°. si l'intervalle de température T_k pour les composants n'est pas trop petit et 3°. surtout si le rapport des pressions critiques des composants a une *grande* valeur. A vrai dire le calcul n'est pas encore réalisable et il ne le sera pas aussi longtemps qu'on ne connaîtra pas la forme exacte de l'équation d'état. Et il est probable qu'alors la complication des calculs constituera un obstacle à l'obtention d'un résultat. Mais, si l'on se contente d'un calcul approché, en supposant que la grandeur b de l'équation d'état est une constante, c. à d. qu'on ne tienne pas compte de l'association apparente, on peut trouver par une voie simple une réponse à la question, qui nous permettra de voir laquelle des trois causes susnommées, produisant un système de trois phases, peut être considérée comme la cause véritable.

Cette véritable cause, je l'ai déjà donnée depuis longtemps [1]).

Dans le cas d'un mélange à minimum de T_{pl} il y a toujours au moins une valeur de x, à laquelle la pression à température constante passe par un maximum en un point de la branche liquide de la ligne spinodale. Ce point coïncide avec le point double des isobares. Il faut donc pour cela que ce point existe. Et comme ce point se trouve du côté de la valeur de x pour le minimum de T_{pl} qui est plus rapproché du constituant à petite valeur de b, et non loin de cette valeur, nous sommes certains que dans le cas du mélange éther-eau ce point double existe, du moins à des températures qui ne dépassent pas de beaucoup le minimum de température critique des mélanges, ou sont inférieures. En ce point double il y a intersection des deux courbes $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ et $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, et il résulte immédiatement de l'allure des isobares que, si l'on suit la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$, la valeur de la pression atteint un maximum, aussi bien sur la branche liquide que sur la branche vapeur, aux deux points où les deux courbes en question s'entrecoupent.

Si l'on représentait, pour la branche liquide, cette pression pour les diverses valeurs de x, on obtiendrait une ligne atteignant un maximum et touchant au p de l'isobare bouclée. Y-a-t-il là réellement contact dans le sens mathématique du mot? Cela n'a pas d'importance pour nous. Il est probable qu'il y a une discontinuité dans la figure px de la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$. La ligne spinodale passe également par ce point, et elle a donc certainement un point commun avec la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$. Comme partout ailleurs la ligne spinodale est extérieure à la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$, on pourrait de nouveau demander si elle touche cette ligne dans le sens mathématique du mot. Cela encore est sans importance pour le but que nous poursuivons. Je considère comme probable que dans le diagramme vx la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$ est continue en ce point, mais que la ligne spinodale est discontinue, parce qu'elle n'a qu'un point commun avec $\frac{dp}{dv} = 0$.

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 13, 29, 1908.

Par contre, dans le diagramme px c'est la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$ qui est discontinue et la ligne spinodale continue. Pour la ligne spinodale on aurait alors effectivement au point cité, ainsi que je l'ai toujours posé dans ce qui précède, $\frac{dp}{dv} = 0$. Mais, comme je l'ai déjà fait remarquer ci-dessus, ces questions n'ont pas d'importance pratique pour l'examen que je me propose de faire [1]).

---

[1]) Une discussion, faite après la rédaction de cette partie, mais qui ne conduisit pas à un accord, m'a même fait douter de la continuité de la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$ dans le diagramme vx, au point double des isobares. En ce point dp et dv sont nuls tous les deux et $\frac{dp}{dv}$ prend la forme $\frac{0}{0}$.

Il est bien vrai que pour déterminer l'isobare bouclée nous sommes partis de la valeur $\frac{dp}{dv} = 0$, mais cela n'empêche pas que dans le résultat certaines valeurs prennent coup sur coup de nouvelles valeurs, que nous ne leur avions pas attribuées.

Je nommerai comme exemple $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$. Sur la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$ cette grandeur est infinie et sur la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$ elle est nulle. Le résultat est néanmoins qu'au point d'intersection deux nouvelles valeurs apparaissent. De même la grandeur $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$. Sur la première ligne elle est infinie. Au point double elle est nulle et a en outre deux autres nouvelles valeurs.

Il y a deux autres difficultés qui s'attachent à l'existence de ce point. La grandeur $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$ est infinie sur la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$ et sur la ligne spinodale elle est nulle.

Quelle est sa valeur au point commun à ces deux lignes?

Comme $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = -\frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)_v}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_x}$, nous trouvons que le rapport des deux grandeurs, dont nous avons supposé qu'elles n'avaient qu'une seule valeur égale à zéro, est ou bien infini, ou bien nul, ou encore égal à deux valeurs différentes.

Mais finalement je me suis convaincu que la ligne spinodale aussi est continue dans la figure vx et qu'elle touche la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$ au point double des isobares.

Dans la discussion dont je viens de parler j'en ai vu une preuve, mais cette

Seulement, puisque j'attire l'attention sur ces questions, je crois cependant devoir prévenir, que l'équation différentielle de la ligne spinodale:

$$\left(\frac{d^5\zeta}{dx^3}\right)_{pT} + \left(\frac{dp}{dx}\right)_{spin}\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = 0$$

ne donne pas, comme je l'ai dit plus haut, le droit de poser $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$ au point considéré. On a bien $\frac{dp}{dx} = 0$, mais il est peut être logique de poser $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = \infty$.

Si l'on prend une température supérieure à $(T_{pl})_{min}$, la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$ aussi bien que la ligne spinodale se sont divisées en une partie de gauche

---

preuve ne me paraissait valable que dans le cas où l'on admet a priori la continuité de la ligne spinodale dans la figure *vx*. Je me suis maintenant convaincu du contact, dans le sens mathématique du mot, par le raisonnement suivant.

Il résulte de l'équation de la ligne spinodale que

$$-\frac{\frac{d^2\psi}{dx^2}}{\frac{dp}{dv}} = \frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)^2}{\left(\frac{dp}{dv}\right)^2_p} = \left(\frac{dv}{dx}\right)^2_p,$$

donc, si $\frac{dp}{dv} = 0$, $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \infty$. On considère alors, comme il convient, les deux branches de l'isobare, situées toutes deux à droite ou toutes deux à gauche de la boucle, comme n'en faisant qu'une. Mais

$$-\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT} = \frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)_v}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_x}.$$

Donc, puisque le numérateur et le dénominateur sont nuls:

$$-\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \frac{\frac{d^2p}{dxdv}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin} + \frac{d^2p}{dx^2}}{\frac{d^2p}{dv^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin} + \frac{d^2p}{dxdv}}.$$

Mais, puisque $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \infty$, le dénominateur est nul. On a donc

et une partie de droite. On peut alors indiquer deux valeurs de x, de part et d'autre du x de $(T_{pl})_{min}$, entre lesquelles il n'y a ni lignes binodales ni lignes spinodales, et de même deux valeurs de x, plus écartées, entre lesquelles la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$ n'existe plus. La boucle des isobares, qui est située du côté du composant ayant la plus petite valeur de b est également refoulée du côté de ce composant. Mais à la température critique du point remarquable les limites de x entre lesquelles il n'y a ni lignes binodales, ni lignes spinodales ni points de la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ se sont rattrapées. Du côté du constituant ayant la plus grande valeur de b ce constituant est peut-être atteint depuis longtemps, mais de l'autre côté la limite susnommée s'est étendue jusqu'au point double des isobares. A la valeur de x de ce point il y a alors 1° un point extrême de la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$, notamment un point où les branches liquide et vapeur se sont fusionnées; 2°. un point extrême de la ligne spinodale, notamment un

---

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{\frac{dp}{dv}} =$$

et il ne reste donc plus qu'à admettre pour les deux lignes, la spinodale et la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$, une discontinuité dans la figure px.

Cette démonstration serait inexacte si réellement $\frac{dp}{dv} = \frac{0}{0}$ était indéterminé au point double. Mais en différentiant p par rapport à v, x restant constant, on trouve que cette grandeur n'admet pas d'indétermination.

On trouve facilement que

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{\frac{dp}{dv}=0} = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{dv}{dx_p}\right)_1 + \left(\frac{dv}{dx_p}\right)_2\right\},$$

où $\left(\frac{dv}{dx_p}\right)_1$ et $\left(\frac{dv}{dx_p}\right)_2$ représentent les directions des deux branches de l'isobare au point double.

Enfin, j'ai reconnu que pour chacune des lignes, qui passe par le point double, la valeur de $\frac{dp}{dx}$ est nulle et que pour la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$ la valeur de $\frac{d^2p}{dx^2}$ n'est pas infinie. Dans le diagramme px aussi la ligne spinodale est donc continue. On doit donc considérer le point double comme résultant de la coïncidence de deux points, même pour la direction de l'axe des x.

point où les branches liquide et vapeur se sont fusionnées; 3°. un point semblable pour la ligne binodale; 4°. un point double des isobares.

Dans la figure *cx* les trois premières lignes ont une tangente verticale, et il en est de même d'une des branches de l'isobare bouclée. C'est donc bien un point présentant des propriétés remarquables à un point de vue mathématique, et pas moins à un point de vue physique. C'est le point où un mélange binaire se comporte tout à fait comme s'il était une substance simple. C'est ce point que j'ai toujours appelé ci-dessus le point *remarquable*. La température de plissement de ce point satisfait aux mêmes conditions que la température critique d'une substance simple. Pour RT_k on peut donc poser $\frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$ et pour p_k on peut poser $\frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x^2}$. A cette température et en ce point il est donc absolument certain que $\frac{dp}{dx} = 0$ pour la courbe spinodale, et $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$, bien que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}$ soit infiniment grand.

Or, nous nous sommes demandé plus haut si $\frac{dp}{dx}$ pourrait encore s'annuller en deux autres points, situés plus loin sur la branche liquide de la ligne spinodale, notamment en deux points de plissement homogènes. Pour le cas éther-eau j'ai conclu par voie graphique à l'existence d'un point, où la ligne spinodale présenterait un minimum de p, donc d'un point de plissement de 2e espèce. Mais, comme l'existence de ce point de plissement exigeait qu'il existât encore plus loin un point de plissement de 1ère espèce, j'ai admis cette existence comme certaine, bien que je doive reconnaître que l'allure seule des isobares ne m'aurait donné aucun renseignement à ce sujet. C'est ce que je voulais dire lorsque je disais plus haut, qu'outre l'allure des isobares il fallait encore connaître les propriétés de la ligne spinodale. J'ai essayé depuis de déduire de l'allure des isobares l'existence de ce point de plissement de 1ère espèce, où p a de nouveau une valeur maximum, sans devoir faire intervenir une propriété comme celle qui vient d'être nommée. Mais cette tentative est restée infructueuse. Et je suis renforcé dans cette idée déjà exprimée antérieurement [1]), que la circonstance qui amène la nécessité de l'existence des deux points de plissement hétérogènes consiste dans l'existence de la courbe $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} = 0$, coupant la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$. Ainsi qu'on

[1]) Ces *Archives*, (2), 13, 29, 1908.

le voit par la fig. 8, [1]) l'existence de cette courbe $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} = 0$ refoule d'une façon inattendue la ligne spinodale sur une certaine largeur vers les volumes plus petits ou les pressions plus grandes; mais depuis le point de plissement de 2e espèce jusqu'au constituant ayant la plus grande valeur de b la ligne spinodale conserve son allure ordinaire et reste à petite distance de la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$. C'est précisément cela que j'avais pu déduire du tracé des isobares. L'existence de la courbe en question au-dessus du T_k pour l'éther et son intersection avec $\frac{dp}{dv} = 0$ doivent être attribuées à la valeur du rapport des grandeurs moléculaires pour l'eau et l'éther. J'ai discuté à une autre occasion [2]) cette courbe et son influence.

On peut y voir combien il est difficile de se rendre compte de cette influence dans les divers cas. Avec les notations employées auparavant la température à laquelle cette courbe disparaît, c. à d. où elle se réduit à un seul point, est donnée par [3]):

$$MRT_g = \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{b} x(1-x) \frac{1-y}{(1+y)^2}$$

Si d'après le tableau de la page 67 (loc. cit.) nous prenons, avec un rapport de grandeur des molécules égal à 5, une valeur de x un peu plus petite que 0,4 et y un peu plus grand que 0,358, nous trouvons pour $\frac{T_g}{(T_k)_{éther}}$ une valeur à peu près égale à $\frac{1}{2} \frac{b_{éther}}{b_x} \frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{a_{éther}}$. Ceci peut fournir une valeur de $\frac{T_g}{(T_k)_{éther}}$ plus grande que 1; mais cette formule s'appuie tout à fait sur l'équation d'état approchée et peut tout au plus servir à donner une idée de la valeur de T_g. Cependant la grande valeur du rapport des valeurs de b semble bien être, à côté de la valeur de $\frac{d^2a}{dx^2}$, la raison principale de l'existence d'une pression de trois phases. Je ne sais s'il y a encore d'autres causes pouvant faire apparaître deux

[1]) Ces *Archives*, (2), 13, 55, 1908.

[2]) *Ibidem*, p. 64.

[3]) *Ibidem*, p. 68.

points de plissement hétérogènes. Tout ce que je puis dire pour le moment, c'est que je n'en ai pas encore trouvé d'autres, du moins pour des courbes des points de plissement qui relient les deux points critiques. Et la situation des deux points de plissement est bien celle qui résulte de la fig. 8. Le point de plissement de 1ère espèce est situé du côté où la pression de saturation à température donnée est la plus petite, et le point de plissement de 2e espèce de l'autre côté de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Pour le système éther-eau le 1er point de plissement sera donc situé du côté de l'eau.

La coïncidence des points de plissement peut également être prévue par cette figure. Donc le point P_{ab} à la température où la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, qui était tout entière à l'intérieur de $\frac{dp}{dv} = 0$ à des températures plus basses encores, se montre pour la première fois à l'extérieur. Ceci se présente donc également dans le domaine caché. Par élévation de température ces points vont en s'écartant de plus en plus. Le point P_{cd}, au-dessus de la température critique de l'éther et au-dessus de la température de transformation, après que la permutation de pli principal et pli latéral a eu lieu, se présente lorsque le point de plissement de 2e espèce coïncide avec un point de plissement de 1ère espèce, appartenant au pli, qui pour la première fois se montre au point critique de l'éther.

J'ai cru autrefois (l. c.) devoir chercher également l'explication de cette coïncidence dans l'allure de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$; mais je reconnais actuellement que c'est à tort. Cette coïncidence doit se produire par élévation de température, précisément lorsque $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ continue à sortir de plus en plus de $\frac{dp}{dv} = 0$, en devenant évidemment de plus en plus petit et se rapprochant d'un simple point. Si notamment $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ continue à sortir davantage de $\frac{dp}{dv} = 0$, les deux points de plissement, qui d'après la fig. 8 sont situés à gauche et à droite de cette courbe, s'éloignent de plus en plus l'un de l'autre. Le point de plissement de 1ère espèce, situé à gauche, se rapproche de plus en plus du constituant de gauche, dans notre cas l'eau. Le point de plissement de droite, savoir celui de seconde

espèce, se rapproche de plus en plus du second constituant, dans notre cas l'éther. D'après la description donnée (l. c. p. 29), on a en ce point de plissement $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$. Mais en outre il y a intersection des lignes p et q, de sorte que à gauche, avant le contact, la ligne q se trouve à des volumes plus grands que la ligne p; après le contact c'est le contraire. Je ferai remarquer, bien que ce soit peut-être superflu, que d'après la fig. 8 le 1er constituant devrait être comparé à l'eau. Mais lorsque la température monte et que par là le point de plissement de 2e espèce continue à se déplacer du côté de l'éther, un nouveau point de plissement, notamment un point de 1ère espèce, apparaît lorsque $T = (T_k)_{éther}$. A partir de ce moment il y a trois points de plissement. En ce nouveau point de plissement on a de nouveau $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ et en outre intersection. Mais cette intersection est de sens opposé à la précédente. L'allure de ce nouveau point de plissement est évidemment tel, qu'il s'éloigne de plus en plus du côté de l'éther et se rapproche du point de plissement de 2e espèce.

Avant l'apparition de ce troisième point de plissement, il n'y avait, à toutes les températures supérieures à celle de P_{ab}, que deux points de plissements, notamment une paire de points de plissement hétérogènes. C'est avec intention que je dis *une paire*. Je veux exprimer par là qu'ils sont inséparables et forment ensemble la ligne binodale de la figure vx, ce que j'appellerai la binodale de Korteweg. Cette figure est ainsi la représentation d'un pli latéral, donnant en partie des équilibres réalisables et en partie des équilibres cachés. Le sommet doit être cherché dans le voisinage du sommet de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et est ainsi le point de plissement situé à gauche dans la fig. 8. A mesure que T s'élève cette figure prend des dimensions de plus en plus grandes; je dirais presque qu'elle tend à devenir la seule figure d'équilibre, et elle y réussira. Mais avant d'y arriver il se passera encore bien des choses. Il faut en premier lieu qu'il apparaisse un nouveau point de plissement de 1ère espèce, et ce point est le point critique de l'éther. Il faut que ce nouveau point de plissement apparaisse, car pour que cette figure puisse devenir la seule figure d'équilibre, le point de plissement de 1ère espèce doit être affranchi du point de plissement de 2de espèce, et cela n'est possible que par la combinaison de ce dernier avec un point de plissement hétérogène, de façon

à former une paire. Mais cette nouvelle paire ne se forme pas immédiatement après l'apparition de ce troisième point de plissement. Il faut d'abord que l'on ait atteint la température à laquelle se produit la transformation du pli latéral en pli principal. A cette température le point de plissement intermédiaire, celui de 2e espèce, a lâché, je dirai, le premier point de plissement et a passé au 3e. Le premier point de plissement est maintenant délivré du point de plissement hétérogène et est devenu le sommet d'un pli principal. Mais maintenant encore cela n'est pas le seul équilibre. Il y a encore un système de trois phases et le pli principal doit être délivré du pli latéral [1]). Et la façon dont la séparation s'opère a toute une histoire. A proprement parler la séparation est déjà faite, du moins pour l'extérieur, lorsque le troisième point de plissement est venu sur le contour visible du pli principal. Dans ce cas ce pli domine, du moins en apparence, tout le terrain et le système de trois phases à disparu. Mais intérieurement, donc dans le domaine recouvert par ce qui est devenu maintenant pli principal, les deux points de plissement, qui à partir de T_{transf} doivent être considérés comme formant une paire, existent encore. Avant que cette paire puisse disparaître par réunion des deux points en un point de plissement double, il faut qu'ils viennent tous deux dans le domaine caché, parce qu'un point de plissement de 2e espèce ne peut jamais sortir d'une pareil domaine.

Enfin, à la température de P_{cd} le point de plissement voisin du sommet de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ domine tout seul tout le terrain. Il est possible qu'à ce moment déjà ou peu après toute la figure de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ soit réduite en un point pour disparaître ensuite, et que tout se passe ensuite comme si le système de trois phases n'avait jamais existé.

Cette description s'applique tout à fait au système éther-eau, mais

---

[1]) Il est clair que cette température de transformation est nécessaire et a une signification qui ne manque pas d'importance. Mais jusqu'ici j'ai cherché en vain les considérations qui permettent d'indiquer la voie, par laquelle elle peut être déterminée mathématiquement. Il résulte bien des figures 5 et 2 (ces *Archives*, (2), 10, 1905, pl. VI) qu'à cette température le point, où la ligne binodale, prolongée dans le domaine caché, p. ex. AB, rencontre la ligne BC, devra se trouver sur la ligne spinodale, mais il me semble impossible de mettre cela sous une forme mathématique.

elle doit être modifiée pour s'appliquer à d'autres. C'est ainsi que dans des cas, où P_{ab} et P_{cd} sont situés au-dessus de T_{k1}, la température où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sort de $\frac{dp}{dv} = 0$ sera supérieure à T_{k1}, donc plus rapprochée de la température à laquelle cette courbe disparaît. Mais pour le reste il n'y a pas d'autres changements à faire dans la description donnée ci-dessus, que ceux qui en résultent tout naturellement.

Avant d'abandonner ce sujet, je veux encore faire une remarque. Dans cette description nous sommes toujours partis de cette idée, qu'un point de plissement de 2e espèce est lié à un point de plissement de 1ère espèce, avec lequel il forme une paire. Lorsqu'un pareil point de plissement quitte le point hétérogène correspondant, cela ne se produit que s'il y en a un autre de 1ère espèce dans le champ, avec lequel il puisse se réunir en couple, et c'est la température à laquelle cela se produit que nous avons appelée la température de transformation. Nous avons voulu mettre en lumière la nécessité de cette transformatiou. Un point de plissement de 1ère espèce peut évidemment exister seul, mais jamais un point de plissement de 2e espèce. En suivant cette règle nous pourrons apprendre souvent d'un coup d'oeil quelles allures des courbes T,x et p,T des points de plissement sont possibles et quelles autres pas. C'est ainsi que dans le cas d'une courbe T,x avec un maximum en avant et un minimum en arrière j'ai cité comme cas mathématiquement possible celui où T_{k2} serait plus petit que T_{k1}. Si nous examinons ce cas à l'aide de la règle précitée, nous voyons qu'à un point de vue physique il doit être considéré comme illusoire. Si l'on trace une pareille figure, on reconnaît qu'entre les deux températures critiques il n'y aurait jamais qu'un seul point de plissement, et notamment un point de 2e espèce. En admettant la possibilité de ce fait on serait conduit à une absurdité. Il y aurait un système de trois phases, mais il n'y aurait pas de sommet au relèvement ou au pli qui y est suspendu.

On doit rejeter de même une ligne p,T où la valeur de $\frac{dp}{dT}$ serait négative le long de la branche moyenne, c. à d. celle des points de plissement de 2e espèce. En effet, si $\frac{dT}{dp}$ est négatif, $\frac{dp}{dx}$ et $\frac{dT}{dx}$ sont de signes contraires. Si même la figure T,x n'était donc pas à rejeter, il en serait du moins ainsi de la figure p,x et inversement. Il s'ensuit donc que si la figure T,x accuse un maximum de T, la figure p,x doit aussi accuser un

maximum de p. Et il en est de même de la valeur de x pour le minimum.

Je veux profiter de l'occasion pour traiter encore une autre question relative à la forme de la ligne de plissement, dont la réponse ne présente pas simplement un intérêt pour le cas considéré du système éther-eau, mais pour tous les cas où il y a un système de trois phases. Je me suis posé cette question la première fois à propos de la figure p,T dans le système éther-eau, notamment sous la forme suivante: Ne doit-on pas admettre un point anguleux dans la courbe p,T des points de plissement, commençant au point critique de l'éther, au point où elle est coupée par la courbe p,T d'équilibre des trois phases?

Il semble qu'on puisse invoquer comme argument en faveur de l'existence d'une pareille brisure dans l'allure de la courbe de plissement le fait, que la partie de la courbe de plissement qui commence au point critique de l'éther est encore en dehors de l'influence du système des trois phases, alors que la partie qui se trouve au-dessus de la pression des trois phases doit être considérée comme le lieu géométrique des sommets des plis, qui se relèvent au-dessus de la ligne des trois phases. Je dois toutefois faire remarquer, que ceci ne s'appliquerait pas seulement au cas où la ligne des trois phases coupe la ligne de plissement, mais encore au cas où elle a un point commun avec la ligne de plissement, et commence ou aboutit en ce point; de sorte que notre question n'aurait pas seulement d'intérêt pour notre cas, mais dans tous les cas où l'on doit tracer une ligne de trois phases, reliant les deux branches réalisables de la ligne de plissement.

Que la ligne de plissement est fortement modifiée, et parfois d'une manière extraordinairement forte, par les causes qui régissent aussi l'existence d'une pression de trois phases, c'est ce qu'on reconnaît en fixant l'attention sur la branche réalisable, qui, dans le cas que nous avons specialement en vue, le cas éther-eau, est la troisième branche, aboutissant au point critique de l'eau. Cette branche commence, en effet, à des pressions qui peuvent être excessivement petites. Mais il n'en résulte pas encore nécessairement l'existence de changements brusques de direction dans la ligne de plissement, changements qui devraient se manifester dans les représentations T,x et p,x de cette ligne. Maintenant qu'il y a des causes pour l'existence d'une pression de trois phases, la ligne de plissement sera évidemment autre qu'elle ne serait en l'absence de ces causes, mais les différences se trouvent dans toute son allure.

D'ailleurs, les caractères principaux subsistent, et les changements ne sont importants que si un point de plissement réalisable vient sous l'influence d'un point de plissement hétérogène conjugué. C'est ainsi que le caractère de la ligne de plissement est conservé du côté de l'éther, jusqu'à ce qu'un point de plissement de cette branche, avant ou après le point remarquable, a constitué une paire avec un point de plissement de seconde espèce; par contre, un point de plissement situé du côté de l'eau, lorsqu'il est détaché du point de plissement hétérogène qui jusqu'ici formait la paire avec lui, a repris le caractère ordinaire d'un point de plissement du côté du constituant ayant la valeur de T_k la plus élevée.

Il n'est peut-être pas inutile d'examiner à ce propos l'allure de la pression critique, telle qu'elle est donnée par la formule $\frac{8}{27}\frac{a}{b^2}$ pour le mélange, auquel on attribuerait les propriétés d'un corps simple. Pour un mélange à minimum de pression de plissement ce lieu géométrique commence au point critique de l'éther et reste (voyez fig. 48) à gauche de la première branche de la courbe des points de plissement jusqu'au point remarquable. Il passe par ce point et y coupe cette première branche [1]). Jusqu'à ce point il est resté caché par la courbe liquide-vapeur. Passé ce point il continue à s'élever jusqu'au point critique du second constituant et à température donnée chaque point est caché par l'équilibre de deux phases, qui existe du côté de l'eau au-dessus de la température du point remarquable et qui a été traité ci-dessus. Il passe donc aussi par le point de rebroussement qui a été nommé ci-dessus à diverses reprises. Il est bien remarquable que le seul point du lieu géométrique $p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$ qui puisse jamais se montrer continue à se montrer quand il existe un système de trois phases. Aux températures élevées il reste caché dans la figure d'équilibre encore existante à ce moment et qui diffère suivant que l'on a affaire à la figure 48 ou à la figure 49. Dans le cas de la fig. 49 c'est une figure ordinaire de deux phases, mais dans le cas de la fig. 48 elle est encore une figure d'équilibre de trois phases, dans un intervalle de températures plus ou moins grand. Dans le cas de la fig. 49 la température de transformation est évidemment plus basse que celle du point remarquable, mais dans le cas de la fig. 48 cela n'est pas certain. Cette température de transformation est

[1]) Il se peut qu'autrefois je n'aie pas non plus songé à cette intersection et que j'aie encore placé le lieu géométrique à gauche au-delà de ce point.

donc bien toujours supérieure à $(T_{pl})_{min}$, mais pas toujours inférieure à la température que je viens de nommer; mais elle est toujours sur la branche qui (voir fig. 52) va de $(T_{pl})_{min}$ à P_{cd}, soit au dessous du point S_1, soit un peu au-dessus.

Pour la bonne intelligence des figures T,x et p,T des points de plissement et de la situation des points de plissement par rapport à la pression des trois phases la remarque suivante n'est peut-être pas tout à fait inutile. Prenons dans la figure p,T un point de la courbe des trois phases; ce point détermine la valeur de T et la valeur p correspondante de la pression des trois phases, de sorte qu'à cette valeur de T nous pouvons tracer, au-dessus d'une ligne sur laquelle la valeur de x sera mesurée, une droite à la hauteur de la pression des trois phases. Les trois valeurs de x, qui correspondent à cette température et à cette pression, sont lues alors sur la courbe T,x. Si la phase gazeuse est en avant, comme c'est le cas dans la fig. 48, lorsque le point considéré de la pression de trois phases est situé entre A et B, on a deux relèvements au-dessus de la pression des trois phases, qui sont évidemment juxtaposés. La hauteur de ces relèvements est donnée par la courbe pT, en voyant quelle est la hauteur de la pression de plissement accusée par la première et la troisième branche pour une valeur choisie de T. Dans ce cas il n'y a pas de pli suspendu à la ligne des trois phases. La base du premier relèvement a une largeur égale à la distance de x_1 à x_2 et celle du second relèvement est égale à la distance de x_2 à x_3, distances qui sont données dans la figure T,x pour la valeur considérée de T. Si la phase gazeuse est intermédiaire, ce qui est le cas dans la fig. 48 pour des points à gauche de A et dans la fig. 52 pour des points au-dessous de S_1, il y a un seul relèvement au-dessus de la ligne de pression des trois phases dont la base a une largeur égale à $x_3 - x_2$, ce qui est la largeur entière sur laquelle il existe une pression de trois phases. Mais il y a en outre un pli, suspendu vers le bas sur une largeur $x_1 - x_2$. Les sommets de ces plis sont de nouveau déterminés par la courbe p,T. Si l'on avait choisi le point A lui-même, on aurait eu $x_2 - x_1 = 0$ et on serait au point de rebroussement, dont j'ai parlé. Si l'on avait choisi sur la ligne de pression de trois phases dans la figure p,T un point appartenant à une température plus basse que $(T_{pl})_{min}$, il n'y aurait eu qu'un seul relèvement, et le point de plissement du pli suspendu aurait été remplacé par un point de la courbe de tension de vapeur de l'éther, qui l'on devrait se figurer tracée dans la fig. 48.

On peut évidemment procéder de la même façon dans les cas, représentés par les figg. 49, 50 et 51, auxquelles on pourrait encore ajouter une figure, représentant la fin de la pression des trois phases au-dessus du point remarquable. On ne saurait décider d'avance si tous ces cas se présenteront. Mais le cas représenté par la fig. 48 est le moins simple, et il l'est si peu que son existence me paraît de moins en moins probable.

Pour déterminer la température du point P_{ab} de la fig. 52 nous avons les trois équations :

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0, \quad \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} = 0$$

$$\left(\frac{d^3\psi}{dx^3}\right)_{vT} \times \left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_{xT} = -\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_{vT}\left(\frac{d^2p}{dv\,dx}\right)_{T}.$$

La dernière de ces trois équations suppose que la pression des trois phases commence dès que la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sort de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$, et elle exprime que ces deux courbes sont tangentes l'une à l'autre. On n'a qu'à comparer avec la figure 8, où l'on doit toutefois considérer l'eau comme le premier constituant. Le contact des deux courbes a lieu en un point où $\frac{d^2p}{dv^2}$ est positif et $\frac{d^2p}{dvdx}$ négatif: tandis que $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ est positif et $\frac{d^3\psi}{dvdx^2}$ négatif. Comme la dernière grandeur est égale à $-\frac{d^2p}{dx^2}$, $\frac{d^2p}{dx^2}$ est lui-même positif. Si l'on introduit dans ces fonctions la valeur de $\frac{MRT}{v-b}$, telle qu'elle résulte de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} = 0$, on trouve les 4 conditions suivantes pour le point P_{ab}:

$$\frac{2}{v-b} > \frac{3}{v}$$

$$\frac{\frac{db}{dx}}{v-b} > \frac{1}{2}\frac{\frac{da}{dx}}{a}$$

$$\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)^3} > \frac{1-2x}{x^2(1-x)^2}$$

et

$$\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{v(v-b)} > \frac{1}{4a}\frac{d^2a}{dx^2}.$$

Mais, bien qu'il ne soit pas difficile d'en déduire deux équations pour déterminer les valeurs de v et x du point P_{ab}, la complication d'une de ces équations s'oppose à la détermination même des deux grandeurs. Nous voyons, il est vrai, qu'à mesure que $\frac{db}{dx} = b_2 - b_1$ est plus grand, il est plus facile de satisfaire aux 4 conditions [1]).

Les deux équations servant à déterminer v et x sont:

$$\frac{(v-b)^2}{x(1-x)} + \left(\frac{db}{dx}\right)^2 = \frac{1}{2a}\frac{d^2a}{dx^2}v^2$$

et

$$\frac{1-2x}{x^2(1-x)^2}\frac{(v-b)^2}{v^2}\frac{3b-v}{v} + 6\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^3}{v^3} = 2\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{v^2}\frac{1}{a}\frac{da}{dx} +$$

$$+ \frac{\left(\frac{db}{dx}\right)}{v}\frac{1}{a}\frac{d^2a}{dx^2} - \frac{1}{2}\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{a}\frac{\frac{da}{dx}}{a}\frac{v-b}{v}.$$

Nous y reviendrons à une autre occasion et nous verrons à quelles remarques elles donnent lieu.

---

[1]) Cette dernière partie a déjà été traitée en partie dans le temps (ces *Archives*, (2), 13, 29, 1908), mais les conclusions tirées à cette époque s'appuyaient sur des bases imparfaites. Je n'ai pas alors séparé assez nettement le fait, que bien au-dessus du T_k pour l'eau la miscibilité est devenue complète et celui qu'à la température T_k de l'éther la miscibilité est imparfaite.

SUR LA MASSE DE L'ÉNERGIE

PAR

H. A. LORENTZ.

---

1. Il y a quelques années EINSTEIN [1]) arriva à la conclusion que tout changement dans l'énergie interne ε d'un corps a pour conséquence un changement de la masse m, de telle sorte qu'il existe entre les accroissements $\delta\varepsilon$ et δm la relation

$$\delta m = \frac{\delta \varepsilon}{c^2}, \tag{1}$$

où c est la vitesse de la lumière. Je me propose de déduire d'une autre façon ce théorème remarquable et de traiter un peu en détail deux cas particuliers.

Je me servirai à cet effet du principe de relativité d'EINSTEIN et de quelques formules de la mécanique correspondant à ce principe.

Nous nous bornerons à considérer des vitesses de translation dans la direction de l'axe des z et nous mettrons les formules de transformation, par lesquelles on passe d'un système z, y, z, t à un système x', y', z', t' ou inversement, sous la forme suivante [2]):

$$x' = x, \quad y' = y, \quad z' = az - bct, \quad t' = at - \frac{b}{c} z. \tag{2}$$

Par a et b nous représentons deux nombres, dont le premier est positif et qui sont liés par la relation

$$a^2 - b^2 = 1. \tag{3}$$

---

[1]) A. EINSTEIN, Ueber die vom Relativitätsprinzip geforderte Trägheit der Energie, *Ann. d. Phys*, **23**, 371, 1907.

[2]) Voir H. A. LORENTZ, Alte und neue Fragen der Physik, *Phys. Zeitschr.*, **11**, 1234, 1910.

Pour fixer les idées nous pouvons imaginer deux observateurs A et B, dont l'un se sert du système x, y, z, t et l'autre du système x', y', z', t'. Les grandeurs se rapportant à B seront toujours distinguées par des accents des grandeurs correspondantes à introduire pour A.

Les formules de transformation pour les composantes des vitesses sont:

$$\mathfrak{v}'_x = \frac{\mathfrak{v}_x}{\omega}, \quad \mathfrak{v}'_y = \frac{\mathfrak{v}_y}{\omega}, \quad \mathfrak{v}'_z = \frac{a\mathfrak{v}_z - bc}{\omega}, \quad \omega = a - \frac{b\mathfrak{v}}{c}, \tag{4}$$

et celles pour les forces electrique ($\mathfrak{d}$) et magnétique ($\mathfrak{h}$)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{d}'_x &= a\mathfrak{d}_x - b\mathfrak{h}_y, \quad \mathfrak{d}'_y = a\mathfrak{d}_y + b\mathfrak{h}_x, \quad \mathfrak{d}'_z = \mathfrak{d}_z, \\ \mathfrak{h}'_x &= a\mathfrak{h}_x + b\mathfrak{d}_y, \quad \mathfrak{h}'_y = a\mathfrak{h}_y - b\mathfrak{d}_x, \quad \mathfrak{h}'_z = \mathfrak{h}_z. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Il résulte de (4), et aussi directement de (2), que le système de coordonnées x', y', z' a dans le système x, y, z, t une vitesse de translation $\frac{bc}{a}$ dans la direction de l'axe z.

Au sujet des formules de la mécanique citées ci-dessus nous remarquerons que, si un corps est animé de la vitesse v, la quantité de mouvement, qui a la même direction que v, est donnée par

$$G = m \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \tag{6}$$

et l'énergie cinétique par

$$mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right), \tag{7}$$

de sorte que, s'il y a encore une énergie „interne" ε, l'énergie totale est

$$E = mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c}}} - 1 \right) + \varepsilon. \tag{8}$$

Dans ces formules, m est une grandeur qui est la même pour A et B et que l'on doit considérer comme constante pour un point matériel; on peut l'appeler la masse minkowskienne.

Connaissant la vitesse v, la quantité de mouvement G et l'énergie totale E, on peut tirer m et ε de (6) et (8).

2. Considérons maintenant un corps, ayant pour l'observateur A une vitesse de translation v dans la direction de l'axe des z; pour fixer les idées nous nous figurerons cet axe tracé vers la droite. Nous supposons que le corps soit frappé à gauche par un faisceau lumineux à ondes planes, se propageant dans la direction de l'axe des z, et limité en avant et en arrière par un plan d'onde, de manière à avoir une longueur déterminée l. Supposons que la lumière soit simple et polarisée, les vibrations électriques s'effectuant parallèlement à l'axe des x, de sorte qu'on a:

$$\mathfrak{d}_x = s \cos n \left(t - \frac{z}{c} + p\right), \quad \mathfrak{h}_y = s \cos n \left(t - \frac{z}{c} + p\right). \tag{9}$$

Représentant par Σ la section du faisceau, on trouve aisément pour expression de l'énergie qu'il contient:

$$\mathfrak{e} = \frac{1}{2} l \Sigma s^2 \tag{10}$$

et pour la quantité de mouvement électromagnétique, qui a la direction de l'axe z positif:

$$\frac{1}{2c} l \Sigma s^2 = \frac{\mathfrak{e}}{c}. \tag{11}$$

Admettons maintenant que, quoiqu'il arrive, il ne reste rien de la lumière en dehors du corps; il faut alors que la quantité totale de son énergie augmente de (10) et que la quantité de mouvement augmente de (11).

Si nous pouvions admettre que m ne change pas par le rayonnement, nous pourrions déduire de ce qu'est devenu en fin de compte la quantité de mouvement la nouvelle valeur de la vitesse de translation; par là on pourrait calculer l'énergie cinétique et, comme l'énergie totale est donnée, trouver comment l'énergie interne est modifiée par le rayonnement. Mais nous allons voir précisément que m ne reste pas le même.

Considérons $\mathfrak{e}$ comme infiniment petit, de sorte que tous les changements produits le sont également; nous trouvons alors, en égalant les changements de (6) et (8) aux expressions (11) et (10):

$$\frac{v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\delta m + \frac{m}{\sqrt{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^3}}\delta v = \frac{\mathbf{e}}{c} \tag{12}$$

$$c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}-1\right)\delta m + \frac{mv}{\sqrt{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^3}}\delta v + \delta\varepsilon = \mathbf{e}. \tag{13}$$

Nous pouvons déterminer par là δm et $\delta\varepsilon$, parce que δv nous est fourni d'une autre façon, savoir par le principe de relativité.

3. En effet, décrivons les phénomènes, non plus dans le système x, y, z, t, mais dans le système x', y', z', t', et admettons que

$$\frac{b}{a} = \frac{v}{c},$$

c. à d., en vertu de (3),

$$a = \frac{c}{\sqrt{c^2-v^2}},\ b = \frac{v}{\sqrt{c^2-v^2}}; \tag{14}$$

il résulte alors de (4) qu'*avant* éclairement le corps M n'a pas de vitesse de translation pour l'observateur B. *Après* éclairement la vitesse est donc infiniment petite et, comme le terme en v^2 de (6) peut être négligé, la quantité de mouvement correspondante peut se trouver en multipliant cette vitesse infiniment petite par la masse, telle qu'elle était avant l'éclairement. En effet, dans ce produit de la masse par une vitesse infiniment petite, on peut faire abstraction de la variation infiniment petite que la masse subit peut-être par suite de l'éclairement. L'observateur B trouve donc la vitesse du corps M après l'éclairement en divisant par m la quantité de mouvement acquise, laquelle est égale à la quantité de mouvement électromagnétique du faisceau lumineux. Or, au moyen des formules de transformation (2) et (5) [1]) on déduit de (9):

---

[1]) Les calculs sont simplifiés par cette circonstance, que les formules de transformation inverses, qui découlent des précédentes, s'obtiennent en permutant les grandeurs affectées d'accents avec les grandeurs correspondantes sans accents et en remplaçant en outre b par $-b$.

$$\mathfrak{d}'_x = s' \cos n' \left(t' - \frac{z'}{c} + p'\right) \quad , \quad \mathfrak{h}'_y = s' \cos n' \left(t' - \frac{z'}{c} + p'\right),$$

$$s' = (a - b)\, s \quad , \quad n' = (a - b)\, n \quad , \quad p' = \frac{p}{a - b}.$$

Ensuite, on reconnaît aisément que pour B aussi la section du faisceau lumineux est Σ, mais que pour cet observateur sa longueur est

$$\frac{l}{a - b}\ ^{1)}.$$

On obtient donc la quantité de mouvement que le faisceau possède pour B en remplaçant dans (11) l par cette valeur et s par $(a-b)\, s$. Il s'ensuit que la vitesse après l'éclairement est

$$\mathfrak{v}'_z = \frac{(a - b)\, \mathfrak{e}}{cm}.$$

Nous pouvons maintenant revenir à l'observateur A. A l'aide des formules de transformation (4), et songeant que $\mathfrak{v}'_z$ est infiniment petit et tenant compte de (3), nous trouvons:

$$\mathfrak{v}_z = \frac{a\mathfrak{v}'_z + bc}{a + \frac{b\mathfrak{v}'_z}{c}} = \frac{bc}{a} + \frac{1}{a^2}\mathfrak{v}'_z = v + \frac{1}{a^2}\mathfrak{v}'_z,$$

d'où nous déduisons le changement δv entrant dans (12) et (13):

---

[1]) Supposons que pour l'observateur A le faisceau lumineux soit limité par les plans

$$z = k + ct \quad , \quad z = k + l + ct,$$

qui, distants l'un de l'autre de l, se déplacent avec la vitesse c. Les plans représentés par les équations

$$z' = \frac{k}{a - b} + ct' \quad , \quad z' = \frac{k + l}{a - b} + ct',$$

qui se déduisent des précédentes au moyen des formules de transformation (2), constituent alors les limites du faisceau pour l'observateur B.

$$\delta v = \frac{1}{a^2} \mathfrak{v}'_z = \frac{(a-b)\,\mathbf{e}}{a^2 cm} = \frac{\mathbf{e}}{m} \frac{(c-v)\sqrt{c^2-v^2}}{c^3}.$$

Nous en tirons enfin les valeurs

$$\delta m = \frac{\mathbf{e}}{c^2} \sqrt{\frac{c-v}{c+v}},$$

$$\delta \varepsilon = \mathbf{e} \sqrt{\frac{c-v}{c+v}},$$

qui sont d'accord avec la relation (1). Nous trouvons ainsi que le théorème d'Einstein est confirmé, bien entendu en supposant que la masse dont nous considérons la variation soit la masse minkowskienne. Quant à l'énergie interne, pour indiquer sa valeur après le changement, il faut retrancher de l'énergie totale ε l'énergie cinétique, calculée d'après (7) avec la masse et la vitesse modifiées.

4. On arrive à la même conclusion lorsqu'on se figure que le faisceau tombant sur le corps M est réfléchi ou transmis en partie, en admettant, pour simplifier, que M est limité de part et d'autre par un plan perpendiculaire à l'axe des z et que dans le corps l'état est le même en tous les points d'un plan ainsi orienté. Il en est de même lorsqu'on considère un faisceau incident, venant du côté des z positifs; dans ce cas il suffit de modifier quelques signes dans ce qui précède. On peut enfin supposer que la lumière vienne frapper le corps des deux côtés à la fois. Les changements infiniment petits qui dans ce dernier cas sont introduits dans les valeurs de v, m et ε s'obtiennent en ajoutant les changements produits séparément par les rayons venant de gauche et de droite.

Si le corps est atteint du côté gauche par l'énergie de rayonnement $\mathbf{e}_1$ et à droite par l'énergie $\mathbf{e}_2$, on trouve, en supposant qu'il ne reste pas de lumière en dehors du corps,

$$\delta v = \frac{\mathbf{e}_1 (c-v) - \mathbf{e}_2 (c+v)}{m} \cdot \frac{\sqrt{c^2-v^2}}{c^3},$$

$$\delta m = \frac{1}{c^2} \left[\mathbf{e}_1 \sqrt{\frac{c-v}{c+v}} + \mathbf{e}_2 \sqrt{\frac{c+v}{c-v}} \right],$$

$$\delta\varepsilon = \mathbf{e}_1 \sqrt{\frac{c-v}{c+v}} + \mathbf{e}_2 \sqrt{\frac{c+v}{c-v}}.$$

Ce cas mérite l'attention, parce qu'il est naturel de penser qu'en éclairant le corps des deux côtés, de telle sorte que les pressions ainsi exercées s'entredétruisent, on puisse faire en sorte que l'état de mouvement du corps ne soit pas modifié et que seule l'énergie interne soit augmentée. On constate cependant que, s'il y a déjà une vitesse de translation v avant l'éclairement, il n'est pas possible de choisir les grandeurs $\mathbf{e}_1$ et $\mathbf{e}_2$ de manière à laisser invariables à la fois la vitesse de translation et la quantité de mouvement, et c'est là évidemment une circonstance qui tient précisément à la variation considérée de la masse.

Si l'on prend $\mathbf{e}_2 = \mathbf{e}_1$, la quantité de mouvement ne change pas, mais la vitesse change d'une quantité

$$\delta v = -\frac{2\,\mathbf{e}_1\, v}{m} \frac{\sqrt{c^2 - v^2}}{c^3},$$

et l'on a

$$\delta m = \frac{2\,\mathbf{e}_1}{c\sqrt{c^2 - v^2}}.$$

Par contre, la vitesse ne change pas si

$$\mathbf{e}_2 = \mathbf{e}_1 \cdot \frac{c-v}{c+v}.$$

Mais dans ce cas la quantité de mouvement varie de

$$\delta G = \frac{2\,\mathbf{e}_1\, v}{c(c+v)}$$

et la masse de

$$\delta m = \frac{2\,\mathbf{e}_1}{c^2} \sqrt{\frac{c-v}{c+v}}.$$

Remarquons encore que dans tous les cas où la vitesse de translation ne subit pas de changement on a, d'après (6) et (8),

$$\delta G = \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \delta m$$

et

$$\delta E = c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) \delta m + \delta \varepsilon;$$

de sorte que le théorème d'Einstein exprimé par (1) conduit à la simple relation suivante entre les changements simultanés de la quantité de mouvement et de l'énergie totale:

$$\delta G : \delta E = v : c^2. \tag{15}$$

5. Je n'ai pas parlé dans ce qui précède de la nature spéciale des actions produites par la lumière qui a pénétré dans le corps; quelle que soit la forme prise par l'énergie absorbée à l'intérieur du corps, elle contribuera toujours dans la même mesure à l'augmentation de la masse. On reconnaît d'ailleurs aisément que, si par une modification de l'état interne l'énergie passe d'une forme dans une autre, cela ne peut avoir aucune influence sur la masse, pourvu que dans cette modification la vitesse de translation aussi bien que la quantité de mouvement restent ce qu'elles étaient.

Si l'on envisage des cas particuliers on peut arriver à une vérification du résultat d'Einstein par un examen attentif de l'énergie et de la quantité de mouvement.

Prenons comme exemple le cas où il y a dans une cavité dans un corps un gaz monoatomique, dont le mouvement calorifique peut être augmenté par l'absorption de lumière [1]). Pour un observateur B par rapport auquel le corps n'a pas de translation ce mouvement se fera avec la même intensité dans toutes les directions.

Soient μ la masse minkowskienne d'une molécule, $\mathfrak{w}'$ la vitesse qu'elle a pour B et $\mathfrak{w}$ celle qu'elle a pour A. Exprimant les composantes de la dernière vitesse au moyen de celles de la première on trouve [2]):

---

[1]) Voir Einstein, l. c., § 4.

[2]) Remarquons qu'on déduit de (4): $c^2 - \mathfrak{v}'^2 = \frac{c^2 - \mathfrak{v}^2}{\omega^2}$. Voir d'ailleurs la note au bas de la page 142.

$$c^2 - \mathfrak{w}^2 = \frac{c^2 - \mathfrak{w}'^2}{\left(a + \frac{b\mathfrak{w}'_z}{c}\right)^2},$$

d'où il suit, en vertu de (7), que pour l'observateur A l'énergie cinétique de la molécule est

$$\mu c^2 \left(\frac{a + \frac{b\mathfrak{w}'_z}{c}}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}} - 1 \right).$$

Pour toutes les molécules ensemble l'énergie est donc

$$E = \mu c^2 \Sigma \left(\frac{a}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}} - 1 \right). \tag{16}$$

Nous avons omis ici sous le signe indiquant la sommation le terme en $\mathfrak{w}'_z$, parce que pour l'observateur B les particules ont au même degré des composantes de vitesse positives et négatives dans la direction de l'axe des z.

Par rapport à l'observateur A il n'en est pas ainsi. Pour lui une particule a, d'après la formule (6), une quantité de mouvement égale à

$$\mu \frac{\mathfrak{w}_z}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}^2}{c^2}}} = \mu \frac{a\mathfrak{w}'_z + bc}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}}$$

dans le sens de l'axe des z; cet observateur attribue donc à tout le gaz une quantité de mouvement

$$G = \mu c \Sigma \frac{b}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}}. \tag{17}$$

Ces résultats confirment tout d'abord la proportionnalité (15). En effet, aussi longtemps que la vitesse de translation v reste la même, a et

b ne changent pas non plus; si dans ces conditions les vitesses moléculaires $\mathfrak{w}'$ se modifient, on a d'après (16) et (17)

$$\delta G : \delta \varepsilon = b : ac,$$

ce qui s'accorde avec (15) en vertu de (14).

Si N est le nombre de molécules et que l'on pose

$$m' = \mu \Sigma \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}} - 1 \right), \tag{18}$$

$$\varepsilon = \mu c^2 \Sigma \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}} - 1 \right), \tag{19}$$

on peut écrire, eu égard à (14),

$$G = (N\mu + m') \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

$$E = (N\mu + m') c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) + \varepsilon. \tag{20}$$

Il ressort de là que $N\mu + m'$ est la masse. Or, comme $N\mu$ est la masse aussi longtemps que la vitesse moléculaire représentée par $\mathfrak{w}'$ n'existe pas, m' est l'augmentation de masse due à cette vitesse. Si l'on compare (20) avec (8), on reconnaît que ε est effectivement ce que nous avons appelé antérieurement l'énergie „interne", et de (18) et (19) résulte la relation

$$m' = \frac{\varepsilon}{c^2},$$

qui est conforme au théorème d'Einstein.

6. Un cas qui a quelque analogie avec celui que nous venons d'examiner est le cas d'une cavité remplie de rayonnement noir. Toutefois, pour se voir vérifier dans ce cas le théorème d'Einstein, on doit faire

usage du résultat, trouvé par EINSTEIN [1]), que si un solide rigide [2]) est soumis à des forces qui ne modifient pas son mouvement de translation, dans ces conditions l'énergie du corps se trouve augmentée d'une quantité que l'on peut écrire, avec les notations employées ici,

$$-\frac{v^2}{c\sqrt{c^2-v^2}}\Sigma(Z'z'), \tag{21}$$

où la sommation doit être étendue à toutes les forces agissant sur le corps.

Pour l'observateur B qui partage la translation, Z' est la composante d'une des forces dans la direction de l'axe des z, et z' est la troisième coordonnée de son point d'application.

On peut démontrer, d'une façon analogue à celle employée par EINSTEIN pour la démonstration de ce théorème, que l'existence des forces en question doit donner lieu à une certaine quantité de mouvement. Celle-ci a la direction de la translation et sa grandeur est

$$-\frac{v}{c\sqrt{c^2-v^2}}\Sigma(Z'z'). \tag{22}$$

7. Considérons d'abord le rayonnement noir, tel qu'il se présente à l'observateur B. Pour lui les valeurs moyennes des six grandeurs

$$\mathfrak{d}'^2_x,\ \mathfrak{d}'^2_y,\ \mathfrak{d}'^2_z,\ \mathfrak{h}'^2_x,\ \mathfrak{h}'^2_y,\ \mathfrak{h}'^2_z,$$

prises par rapport à des espaces qui sont grands en comparaison de la longueur d'onde, sont toutes égales entr'elles; nous les représenterons par q. L'énergie rayonnante par unité de volume est $3\,q$ et il s'exerce contre la paroi de la cavité une pression, égale à q par unité de surface.

Ensuite, il n'y a dans le rayonnement aucune direction qui soit prédominante, d'où nous concluons que, si nous indiquons par un trait horizontal les moyennes de la nature mentionnée, nous avons:

$$\overline{\mathfrak{d}'_x\,\mathfrak{h}'_y-\mathfrak{d}'_y\,\mathfrak{h}'_x}=0.$$

---

[1]) l. c., § 1.

[2]) Nous entendons par ce mot que le corps ne peut subir d'autres changements de forme et de grandeur que ceux qui sont produits par une vitesse de translation.

Si nous passons maintenant aux grandeurs qui se rapportent à A, au moyen des formules de transformation (5), ou plutôt au moyen des formules inverses, nous trouvons que l'énergie par unité de volume est

$$\tfrac{1}{2}(\mathfrak{d}^2 + \mathfrak{h}^2) = \tfrac{1}{2}\Big\{(a^2 + b^2)(\mathfrak{d}'^2_x + \mathfrak{d}'^2_y + \mathfrak{h}'^2_x + \mathfrak{h}'^2_y) + \\ + (\mathfrak{d}'^2_z + \mathfrak{h}'^2_z) + 4ab(\mathfrak{d}'_x \mathfrak{h}'_y - \mathfrak{d}'_y \mathfrak{h}'_x)\Big\}$$

et que la quantité de mouvement électromagnétique dans la direction de l'axe des z, également prise par unité de volume, est

$$\frac{1}{c}(\mathfrak{d}_x \mathfrak{h}_y - \mathfrak{d}_y \mathfrak{h}_x) = \frac{1}{c}\Big\{(a^2 + b^2)(\mathfrak{d}'_x \mathfrak{h}'_y - \mathfrak{d}'_y \mathfrak{h}'_x) + \\ + ab(\mathfrak{d}'^2_x + \mathfrak{d}'^2_y + \mathfrak{h}'^2_x + \mathfrak{h}'^2_y)\Big\}.$$

Les valeurs moyennes de ces grandeurs sont

$$\tfrac{1}{2}\overline{(\mathfrak{d}^2 + \mathfrak{h}^2)} = (2a^2 + 2b^2 + 1)\,q = (3a^2 + b^2)\,q,$$
$$\frac{1}{c}\overline{(\mathfrak{d}_x \mathfrak{h}_y - \mathfrak{d}_y \mathfrak{h}_x)} = \frac{4\,ab}{c}\,q,$$

et ces valeurs doivent être multipliées par le volume de la cavité. Si S' est le volume pour l'observateur B, pour l'observateur A [1]) il est

$$\frac{S'}{a},$$

ce qui fait que pour l'énergie et la quantité de mouvement présentes dans la cavité nous trouvons les expressions

$$\frac{3a^2 + b^2}{a}\,q\,S' \tag{23}$$

et

$$\frac{4\,b}{c}\,q\,S'. \tag{24}$$

[1]) Nous avons tenu compte ici de la contraction bien connue dans le sens du mouvement.

8. Nous devons tenir compte maintenant de ce qui a été dit au § 6. La paroi de la cavité est le corps rigide et la force qui la sollicite (au point de vue de l'observateur B) est la pression du rayonnement q. Pour l'expression $\Sigma\ (Z'z')$ nous obtenons facilement la valeur qS' et en vertu de (14) les expressions (21) et (22) se transforment en

$$-\frac{b^2}{a}qS'$$

et

$$-\frac{b}{c}qS'.$$

Si l'on additionne la première expression à (23) et la seconde à (24), on obtient les valeurs suivantes pour l'énergie et la quantité de mouvement, qui, somme toute, sont dues à l'existence du rayonnement noir.

$$E = 3aqS' = \frac{3}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}qS',$$

$$G = \frac{3b}{c}qS' = \frac{3v}{c^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}qS'.$$

Si l'on pose

$$\varepsilon = 3qS', \qquad m = \frac{\varepsilon}{c^2},$$

ces formules prennent la forme des équations (8) et (6). La valeur de m est d'accord avec le théorème d'Einstein, et comme valeur de l'énergie interne on doit prendre celle que l'observateur B attribue au rayonnement noir.

9. Pour conclure nous ferons encore les remarques suivantes.

a. La question se pose de savoir si, dans le cas de la cavité remplie de gaz tout comme dans celui où la cavité contient un rayonnement noir, on ne doit pas tenir compte des contributions, mentionnées au § 6, que paroi apporte à l'énergie et à la quantité de mouvement. On doit le faire sans doute; mais il y a encore une autre circonstance que

l'on ne doit pas perdre de vue. Nous avons vu que les termes en question dépendent des forces agissant sur le corps, donc, dans le cas considéré, des forces que la paroi subit à chaque choc de molécule. Mais, par suite des forces que la paroi exerce inversement sur les molécules, nous avons à introduire de nouveaux termes encore dans les expressions de l'énergie et de la quantité de mouvement des *molécules*. Or, je tiens pour probable que ces termes détruisent exactement ceux qui se rapportent à la paroi et qu'on s'en apercevra dès le début lorsqu'on comprendra dans la déduction des formules (21) et (22) l'action et la réaction mutuelles d'une molécule et de la paroi. Cela doit néanmoins être examiné de plus près.

b. La modification de la masse, que nous avons considérée dans ce qui précède, doit avoir pour conséquence que, pour mettre un corps en mouvement dans des conditions identiques pour le reste, on doit exercer une force d'autant plus grande que le corps contient plus d'énergie. Il sera intéressant de vérifier cela pour des cas particuliers, par un examen attentif des forces agissant dans le corps. Lorsqu'un récipient contenant un gaz ou du rayonnement noir est animé d'une accélération dirigée vers la droite, le gaz ou le rayonnement doivent exercer contre la paroi de gauche une pression plus grande que contre la paroi opposée. On devra pouvoir déduire ceci des formu les relatives à la pression du rayonnement ou de celles relatives aux chocs des molécules; dans le cas du gaz la différence de pression devra se composer de deux parties, l'une indépendante du mouvement moléculaire, l'autre augmentant avec l'intensité de ce mouvement.

c. Il est naturel de se demander si l'énergie interne d'un corps ne doit pas avoir sur son poids une influence du même genre que sur la masse Pour ce qui est de l'énergie du rayonnement noir, cette question a déjà été traitée par Einstein. Je me bornerai ici à quelques remarques au sujet du mouvement moléculaire. Si l'on veut rester d'accord avec le principe de relativité, on ne peut pas admettre que l'attraction mutuelle entre deux particules matérielles dépend uniquement de leur distance; elle doit être modifiée par le mouvement et il n'est donc pas impossible que l'attraction, qu'un système de molécules, p. ex. la masse de gaz considérée ci-dessus, subit de la part de la terre, est changée par les mouvements moléculaires. Malheureusement, cette question doit rester indécise, puisque diverses lois peuvent être admises pour l'influence du mouvement sur l'attraction. D'après celle dont j'ai parlé à une autre

occasion [1]), si l'on se borne à considérer les termes du second ordre par rapport aux vitesses, la seconde puissance de la vitesse du point attiré n'intervient pas dans les expressions des composantes des forces; les formules ne contiennent les composantes de la vitesse de ce point qu'à la première puissance, multipliées par les composantes de la vitesse du point attirant. Il s'ensuivrait que le poids ne dépend *pas* du mouvement moléculaire.

---

[1]) l. c., p. 1239.

ENERGIE ET MASSE

PAR

J. D. VAN DER WAALS Jr. [1])

1. *Introduction.* Dans la mécanique classique, où la masse des corps est considérée comme constante et où la force est définie comme la dérivée par rapport au temps de la quantité de mouvement, la loi de la conservation de la quantité de mouvement, la loi d'égalité d'action et de réaction et la loi du mouvement uniforme du centre de gravité d'un système isolé sont trois expressions différentes d'une seule et même loi naturelle. Selon plusieurs physiciens contemporains il n'en est pas ainsi. On admet assez généralement que la loi de la conservation de la quantité de mouvement est vérifiée. Mais pour qu'elle le soit il est nécessaire d'étendre la notion de quantité de mouvement et d'admettre l'existence d'une telle grandeur dans le champ électromagnétique. Au sujet de la loi action = réaction on admet le plus souvent qu'elle n'est pas vérifiée. Mais il est facile d'étendre la notion de force de telle façon que cette loi aussi soit satisfaite. Il suffit pour cela de considérer comme force la dérivée par rapport au temps de la quantité de mouvement contenue dans le champ électromagnétique.

Il est vrai qu'on objecte à cela que nous devons considérer l'éther comme immobile et que ce serait donc un non-sens que de parler d'une force agissant sur cet éther. Mais pourquoi ne pourrait-on pas faire agir une force sur l'éther, puisqu'on lui attribue une quantité de mouvement, bien qu'il soit en repos? Il vaut toutefois mieux d'éviter ces expressions et attribuer la quantité de mouvement à l'énergie électro-

[1]) A l'époque où j'écrivais ce travail j'ignorais que des considérations analogues, conduisant en partie aux mêmes résultats, avaient déjà été publiées par D. F. Comstock, *Phil. Mag.*, 15, 1, 1908; G. N. Lewis, *Phil. Mag.*, 16, 705, 1908; G. N. Lewis and R. R. Tolman, *Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc.*, 44, 711, 1909.

magnétique et considérer la force elle-même comme s'exerçant sur cette énergie. C'est ainsi qu'on attribue l'entropie non pas au vide ou à l'éther, mais à l'énergie de rayonnement.

En fin de compte ce ne sont là que des questions de mots. Ce qui est plus important, c'est la question de savoir si l'uniformité du mouvement du centre de gravité est satisfaite. Il est clair que l'on peut arriver à une théorie, selon laquelle cette loi est satisfaite, lorsqu'on se représente que la quantité de mouvement du champ électromagnétique aussi appartient à une masse qui est en mouvement. Si l'on veut développer cette idée d'une façon plus précise, on reconnaît que deux conceptions sont possibles. Prenons comme exemple un corps en repos, de masse M, frappé par un faisceau de rayons parallèles. Ce faisceau représente une certaine quantité de mouvement, que nous représenterons par mc, puisque le rayonnement se propage avec la vitesse de la lumière. Si ce faisceau est absorbé par le corps, il faut que la quantité de mouvement totale reste constante. L'une des conceptions possibles est celle de Poincaré [1]), qui se figure que la masse M se met en mouvement avec une vitesse v, satisfaisant à l'équation $Mv = mc$. Mais, pour conserver invariable la vitesse du centre de gravité, Poincaré est forcé d'admettre que la masse m est amenée au repos et non détruite, c'est à dire qu'elle s'arrête là où l'énergie est absorbée par le corps, alors que le corps lui-même s'éloigne de cette place. Mais Poincaré fait remarquer lui-même que cette conception théorique est dénuée de sens physique.

J'ai développé l'autre conception possible à la même époque, en 1900, dans une discussion orale avec M. le professeur Korteweg, lors de la défense d'une des thèses annexes à ma dissertation. Cette conception consiste en ceci, que l'on se figure que la masse m partage le mouvement du corps. Celui-ci prendrait alors une vitesse v' telle, que $(M + m)\, v' = mc$. Cette conception inclut une hypothèse ayant une signification physique bien déterminée, savoir, que la masse des corps croît ou décroît avec leur énergie. Mais, comme à cette époque il ne semblait pas encore y avoir beaucoup de raisons de douter de la constance de la masse du corps, j'ai cru devoir rejeter cette hypothèse et par suite la loi de l'uniformité du mouvement du centre de gravité ainsi que la loi d'égalité d'action et de réaction.

---

[1]) H. Poincaré. Livre jubilaire dédié à H. A. Lorentz. Ces *Archives*, (2), 5, 252, 1900.

Depuis lors la théorie des électrons a fait douter de la constance de la masse; de plus, EINSTEIN [1]) a montré dans des cas particuliers que le principe de relativité, établi par LORENTZ, exige que l'on attribue aux corps une masse variable avec l'énergie qu'ils contiennent. Voilà pourquoi il m'a paru utile de reprendre l'idée émise en 1900 et d'accorder une masse à l'énergie, aussi bien lorsque cette énergie appartient au champ électromagnétique, conformément aux idées de POINCARÉ [2]), que quand elle se trouve dans les corps pondérables, conformément aux idées d'EINSTEIN. J'étais déjà avancé dans cette étude, lorsque LAUE [3]) publia sa théorie générale et systématique pour le second cas. Bien que nos résultats concordent en partie, les considérations suivantes, issues d'un autre point de vue, ne sont peut-être pas sans utilité.

2. Des deux formules

$$\text{Courant d'énergie} = \mathfrak{S}$$

$$\text{Quantité de mouvement} = \frac{1}{c^2}\,\mathfrak{S}$$

on déduit, que la masse d'une quantité ε d'énergie doit être prise égale à $\frac{1}{c}\varepsilon$. Comme vitesse, que cette masse possède dans le champ électromagnétique, on peut prendre $\mathfrak{w} = \frac{\mathfrak{S}}{W}$, où $W = \frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)$ représente la densité d'énergie. Je dis qu'on *peut* la prendre ainsi, parce qu'il est aussi possible de faire une autre hypothèse, savoir, qu'il existe en un même endroit des quantités d'énergie différentes, qui se meuvent avec des vitesses différentes. Les considérations du § 5 augmentent la probabilité d'une pareille hypothèse.

C'est ainsi qu'il est naturel d'admettre que, lorsqu'une onde lumineuse se propage à travers un champ électrostatique, la vitesse c de l'énergie lumineuse n'est pas modifiée, alors qu'il y a une autre énergie

---

[1]) A. EINSTEIN, *Ann. d. Phys.*, 18, 639, 1905; 23, 371, 1907. Voir aussi G. NORDSTRÖM et M. ABRAHAM, *Phys. Zeitschr.*, 10, 1909 et 11, 1910, et H. A. LORENTZ, ces *Archives*, (III A), 2, 139, 1912.

[2]) H. POINCARÉ, l. c. Voir aussi A. EINSTEIN, *Ann. d. Phys.*, 20, 627, 1906 et M. PLANCK, *Ann. d. Phys.*, 26, 1, 1908 et *Phys. Zeitschr.*, 9, 828, 1908.

[3]) M. LAUE. Das Relativitätsprinzip. N°. 38 de la série: Die Wissenschaft, Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1911. Voir aussi *Ann. d. Phys.*, 35, 524, 1911.

encore qui se propage avec une autre vitesse ou même reste immobile. L'hypothèse que l'on fait est d'ailleurs sans importance, pourvu que l'on fasse en sorte que l'équation $\Sigma W_r \mathfrak{w}_r = \mathfrak{S}$ soit satisfaite, si W_r est la densité d'une quantité d'énergie déterminée, $\mathfrak{w}_r$ la vitesse avec laquelle elle se déplace. La quantité de mouvement prend alors d'elle-même la bonne valeur. Pour plus de simplicité j'admettrai dans la suite que toute l'énergie électromagnétique, présente en un endroit déterminé, est animée de la même vitesse.

Je ferai remarquer que d'après notre conception la vitesse d'une onde lumineuse n'est pas modifiée, lorsqu'elle se propage dans un milieu où l'on a produit un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaires entr'eux et à la direction de propagation. Mais $\mathfrak{S}$ est modifié par ces champs, ainsi que W. Toute tentative faite en vue de constater par entraînement de l'onde la vitesse produite par les champs statiques doit donc rester infructueuse.

Il est important de remarquer aussi que la valeur maxima que $\mathfrak{w}$ puisse prendre est c. Cette valeur est atteinte lorsque $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{H}$ sont égaux et perpendiculaires entr'eux. Dans tous les autres cas $\mathfrak{w}$ est plus petit que c.

Enfin, je ferai remarquer que d'après ces considérations la propriété essentielle de la masse, c'est que $m\mathfrak{v}$ = quantité de mouvement. Nous ne devons pas considérer comme essentiel que la masse en mouvement représente de l'énergie cinétique. Ce n'est même pas vrai dans tous les cas. Lorsqu'un corps rayonne de l'énergie dans toutes les directions l'énergie (donc aussi la masse), qui primitivement était en repos, se met en mouvement. Cependant son énergie ne s'accroît pas par là: la quantité d'énergie est constante. Dans ce mouvement il n'est donc pas question d'énergie cinétique [1]). Si un corps en mouvement présente donc de l'énergie cinétique, ce n'est là qu'un phénomène secondaire. Il n'y a alors pas seulement mouvement de l'énergie (masse), mais encore augmentation de l'énergie. C'est ainsi que, lorsqu'un conducteur chargé se met en mouvement, son énergie électrostatique s'accroît d'une énergie magnétique, et quelque chose d'analogue devra se présenter dans tous les autres cas où il se manifeste de l'énergie cinétique [2]).

Demandons-nous maintenant quelles sont les forces que nous devons

[1]) C'est ce que Laue (l. c.) a déjà fait remarquer.

[2]) Loin de nier l'existence de l'éther, je voudrais ramener toute inertie à une action de ce milieu. Voir *Phys. Zeitschr.*, 1911, pp. 600—603.

considérer comme agissant sur l'énergie électromagnétique. Pour trouver la réponse à cette question nous partirons de l'équation bien connue: [1])

$$-\Delta V\, Div.\, p_x = \frac{d\,(\rho\, \Delta V.\, \mathfrak{v}_x)}{dt} + \Delta V \frac{1}{c^2} \frac{\partial\, \mathfrak{S}_x}{\partial t}, \qquad (1)$$

où ΔV est un élément de volume, ρ la densité de la masse matérielle, $\mathfrak{v}$ la vitesse de celle-ci et $\mathfrak{S}$ le vecteur radiant. $\frac{\partial}{\partial t}$ indique une différentiation partielle par rapport au temps, les coordonnées restant constantes, tandis que

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathfrak{v}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathfrak{v}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathfrak{v}_z \frac{\partial}{\partial z}.$$

Enfin

$$\begin{aligned} Div.\, p_x &= \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z} \\ p_{xx} &= {}^1/_2\, (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2) - \mathfrak{E}^2{}_x - \mathfrak{H}^2{}_x \\ p_{xy} &= -(\mathfrak{E}_x\, \mathfrak{E}_y + \mathfrak{H}_x\, \mathfrak{H}_y) \\ p_{xz} &= -(\mathfrak{E}_x\, \mathfrak{E}_z + \mathfrak{H}_x\, \mathfrak{H}_z). \end{aligned}$$

On déduit ordinairement de cette équation qu'on peut considérer $\frac{1}{c^2}\mathfrak{S}$ comme une quantité de mouvement.

Pour introduire des forces agissant sur l'énergie du milieu, on devra transformer le second membre de telle façon, qu'au lieu de la dérivée $\frac{\partial}{\partial t}$ il figure dans les équations une dérivée $\frac{d'}{d't} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathfrak{w}_x \frac{\partial}{\partial_x} + \mathfrak{w}_y \frac{\partial}{\partial_y} + \mathfrak{w}_z \frac{\partial}{\partial_z}$. Or, cela peut se faire comme suit. Si nous posons:

$$\frac{1}{c^2}\mathfrak{S} = \rho' \mathfrak{w},$$

l'équation (1) peut s'écrire:

---

[1]) Conformément à LAUE une pression est indiquée par une valeur positive de p_{xx}.

$$-\Delta V \, Div \, p_x = \frac{d(\rho \mathfrak{v}_x \Delta V)}{dt} + \frac{d'(\rho' \mathfrak{w}_x \Delta V)}{d't} -$$

$$- \rho' \mathfrak{w}_x \frac{d' \Delta V}{d't} - \Delta V \left(\mathfrak{w}_x \frac{\partial \rho' \mathfrak{w}_x}{\partial x} + \mathfrak{w}_y \frac{\partial \rho' \mathfrak{w}_x}{\partial y} + \mathfrak{w}_z \frac{\partial \rho' \mathfrak{w}_x}{\partial z} \right);$$

posant maintenant

$$p'_{xx} = \rho' \mathfrak{w}_x{}^2 = \frac{\mathfrak{S}_x{}^2}{c^4 \rho'} = \frac{\mathfrak{S}_x{}^2}{c^2 W}$$

$$p'_{xy} = \rho' \, \mathfrak{w}_x \, \mathfrak{w}_y = \frac{\mathfrak{S}_x \, \mathfrak{S}_y}{c^4 \, \rho'} = \frac{\mathfrak{S}_x \, \mathfrak{S}_y}{c^2 \, W}$$

$$p'_{xz} = \rho' \, \mathfrak{w}_x \, \mathfrak{w}_z = \frac{\mathfrak{S}_x \, \mathfrak{S}_z}{c^4 \, \rho'} = \frac{\mathfrak{S}_x \, \mathfrak{S}_z}{c^2 \, W}$$

et $p - p' = t$ (c. à d. $p_{xx} - p'_{xx} = t_{xx}$ etc.) et additionnant les deux membres $\Delta V \, Div \, p'_x$, l'équation prend la forme suivante:

$$-\Delta V \, Div \, t_x = \frac{d(\rho \mathfrak{v}_x \Delta V)}{dt} + \frac{d'(\rho' \mathfrak{w}_x \Delta V)}{d't} -$$

$$- \rho' \, \mathfrak{w}_x \frac{d' \Delta V}{d't} + \rho' \, \mathfrak{w}_x \, \Delta V \, Div \, \mathfrak{w}.$$

Mais $\frac{d' \Delta V}{d't} = \Delta V \, Div \, \mathfrak{w}$, de sorte que les deux derniers termes s'entre-détruisent. On obtient ainsi une équation, dont le premier membre peut être considéré comme la force, exercée par les tensions t sur le contenu de l'elément de volume ΔV, tandis que le second membre représente l'augmentation de la quantité de mouvement des masses $\rho \Delta V$ et $\rho' \Delta V$.

On en vient ainsi à admettre dans le milieu un état de tension déterminé par les grandeurs t. Dans le champ électrostatique et dans le champ magnétique pur ces expressions se réduisent aux tensions de Maxwell bien connues. Mais en général elles en diffèrent. Ainsi p. ex. pour une onde lumineuse plane la tension dans la direction de propagation devient nulle. A première vue cela peut sembler étrange, puisque l'existence d'une pression due au rayonnement a été prévue par la théorie de Maxwell et qu'il semble qu'en posant dans ce cas $t_{xx} = 0$ l'existence d'une pression due au rayonnement soit niée. Mais il n'en est pas ainsi. En

effet, on calcule souvent la pression de la lumière au moyen de la quantité de mouvement du champ de rayonnement. A vrai dire les deux explications sont en contradiction l'une avec l'autre, ou du moins l'une des deux est superflue. Si la pression et la quantité de mouvement existaient à la fois dans le milieu, leurs effets devraient s'ajouter et on trouverait pour la pression du rayonnement une valeur double de la valeur réelle.

Avec les valeurs proposées pour les tensions cette difficulté n'existe pas. D'après l'idée développée ici, la force qui s'exerce sur un corps s'explique ou bien par la pression, ou bien par la quantité de mouvement du milieu. Là où les deux existent en même temps leurs actions doivent être additionnées. D'ailleurs, lorsqu'un rayon lumineux se réfléchit sur un miroir parfait, il n'y a pas, il est vrai, de tension longitudinale dans le rayon, mais il se produit bien une tension dans la surface, où la composante tangentielle de $\mathfrak{C}$ est toujours nulle, et cette tension rend compte de la pression du rayonnement. L'action d'un rayon lumineux devient ainsi analogue en tous points à celle d'un jet d'eau, qui est lancé contre une paroi et y rejaillit: il n'est pas nécessaire qu'il existe une pression dans le jet, mais sur la surface, où l'eau rebondit, il y aura bien une pression.

Les tensions t que nous avons introduites sont tout à fait analogues aux tensions élastiques dans les corps, tandis que les tensions de MAXWELL sont analogues à ce que LAUE appelle des tensions *absolues*, dont la *Div.* détermine le changement de quantité de mouvement dans un élément de volume *en repos*. On sait que ce changement résulte de deux causes: 1°. de l'action des tensions t, 2°. du transport de quantité de mouvement à travers les surfaces limites de l'élément de volume.

Comme résultat de nos considérations générales nous remarquerons, que nous nions il est vrai l'existence de corps à masse constante et que nous nous écartons par là de la mécanique classique, mais d'un autre côté la loi de l'énergie nous garantit que la somme de toutes les masses reste constante, de sorte que la seule différence que nous admettions, c'est que la masse passe avec l'énergie d'un corps à un autre. Nous avons en outre accepté de nouveau la loi action = réaction et celle du mouvement uniforme du centre de gravité. Si nous comparons à cela l'ancienne théorie des électrons, où la masse totale est une grandeur variable, nous reconnaissons que par nos suppositions nous ne nous écartons pas du tout davantage de la mécanique classique, mais que nous y revenons plutôt.

3. Examinons le cas particulier d'un corps, qui est mis en mouvement par une force $\mathfrak{K}$; nous admettrons

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{c^2}\mathfrak{v}\mathfrak{K} \text{ et } \mathfrak{K} = m\frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \mathfrak{v}\frac{dm}{dt},$$

d'où résulte

$$\frac{dm}{m} = \frac{\frac{1}{c^2}\mathfrak{v}\,d\mathfrak{v}}{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}$$

ou

$$log\, m = -\tfrac{1}{2}\, log\left(1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}\right) + C.$$

Si l'on représente la constante d'intégration par $log\, m_0$, on trouve:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}. \tag{2}$$

Sans faire usage du principe de relativité, on retrouve ainsi l'expression bien connue, que LORENTZ a déduite de ce principe. Il peut sembler étonnant que nous arrivions à ce résultat sans introduire la contraction de LORENTZ, alors que LORENTZ déduit cette expression pour des corps qui subissent cette contraction. Pour expliquer ce fait, nous devons remarquer que la déduction ci-dessus est toujours applicable lorsque le travail de la force $\mathfrak{K}$ représente la seule variation d'énergie du corps, et tel est le cas 1°. lorsque le corps est de forme invariable, 2°. lorsque il subit la contraction de LORENTZ d'après la théorie de la relativité. En effet, dans cette théorie, lorsque le corps se meut la forme contractée est la forme d'équilibre. Un changement de forme virtuel n'exige donc aucun travail et lorsqu'un corps prend une accélération quasistationnaire il n'est pas dépensé de travail pour le changement de forme. Si l'on songe p. ex. à un corps électriquement chargé, le travail négatif effectué dans la contraction par les forces électriques est compensé par le travail positif d'autres forces (que nous appellerons des forces élastiques).

Cette remarque jette une lumière nouvelle sur la signification des

expériences bien connues de KAUFMANN (BUCHERER, HUPKA). Ces expériences ont été faites dans le but d'examiner si les électrons se déforment dans leur mouvement. Or, nous voyons que, même si l'exactitude de l'équation (2) est confirmée par de pareilles expériences, l'existence d'une déformation n'est pas encore par là démontrée. Mais ce que ces expériences peuvent réellement trancher, c'est la question de savoir si nous avons eu raison d'attribuer une masse à l'énergie.

Pour arriver à l'équation (2) nous avons simplement admis que l'*accroissement* de la masse est la fraction $\frac{1}{c^2}$ de l'*accroissement* d'énergie. On peut maintenant se demander si l'on a aussi $m_0 = \frac{1}{c^2}\varepsilon_0$ (ε_0 = énergie du corps en repos). Nous poserons en particulier cette question pour des électrons à charge superficielle. Si nous ne faisons attention qu'aux quantités électromagnétiques d'énergie et de quantité de mouvement, nous trouvons respectivement pour ces deux quantités

$$\varepsilon' = \frac{c^2 + \frac{1}{3}\mathfrak{v}^2}{c^2\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}\varepsilon'_0 \text{ et } \mathfrak{G}' = \frac{4}{3}\frac{\mathfrak{v}}{c^2\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}\varepsilon'_0,$$

où ε'_0 est l'énergie électrostatique de l'électron en repos. Il n'est donc pas satisfait aux formules:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}} \text{ et } \mathfrak{G} = \frac{1}{c^2}\varepsilon\mathfrak{v}.$$

Mais cela ne veut pas dire que les formules ne seraient pas satisfaites si au lieu de ε' et $\mathfrak{G}'$ on avait pris l'énergie et la quantité de mouvement totales. On sait notamment qu'un électron possède nécessairement, outre son énergie électromagnétique, encore une autre énergie (élastique) [1]. Déjà par cette énergie supplémentaire la masse, donc aussi $\mathfrak{G}'$ doit être augmenté d'un terme (positif). Mais il y a encore une autre raison, pour laquelle $\mathfrak{G}'$ doit être diminué d'une certaine quantité, pour trouver

[1]) Voir e. a. H. A. LORENTZ. The theory of electrons, pp. 113 et 114, où sont examinées également les remarques de POINCARÉ et ABRAHAM à ce sujet.

la valeur totale de la quantité de mouvement. Le corps de l'électron contient notamment une quantité de mouvement, dont la direction est opposée à celle du mouvement. Si nous faisons, en effet, attention au vecteur radiant, nous trouvons que sur la face d'avant de l'électron dans son mouvement il est dirigé vers l'intérieur et sur la face d'arrière il est dirigé vers l'extérieur; *dans* l'électron il est nul. Mais, pour que l'énergie se meuve continûment dans l'éther, il faut qu'il existe *dans* l'électron un flux d'énergie (donc aussi de quantité de mouvement) de la face d'avant vers la face d'arrière. Ce transport d'énergie est produit par le travail des forces élastiques. Il existe, en effet, dans l'électron une tension, qui est toujours accompagnée d'un transport d'énergie à l'encontre du mouvement, tout comme une pression est accompagnée d'un transport d'énergie dans le sens du mouvement. Et d'après notre hypothèse ce flux d'énergie est lié à une quantité de mouvement.

Nous voyons donc que $\mathfrak{G}'$ et ε' doivent encore être augmentés et diminués de diverses quantités provisoirement inconnues, pour fournir la quantité totale de mouvement et l'énergie totale de l'électron. On ne saurait donc dire si réellement la relation $m_0 = \frac{\varepsilon_0}{c^2}$ est vérifiée. Il n'est même pas certain que cette question ait un sens. Dans la mécanique, en effet, l'énergie n'est déterminée qu'à une constante près. Et si pour certaines espèces d'énergie, comme les énergies cinétique, électrique et magnétique, il n'y a aucune raison de douter de la valeur absolue, il n'est pas certain qu'il soit possible dans tous les cas de faire un bon choix de la constante d'énergie. Nous devons donc être satisfaits qu'il n'est certainement pas possible de montrer que la formule ci-dessus est inexacte.

L'explication que nous donnons ici des rapports de l'énergie, de la quantité de mouvement et de la masse des corps est différente de celle d'Einstein [1]), qui admet que l'énergie d'un corps en mouvement change, lorsqu'on y applique un système de forces qui se font équilibre; qui ne changent donc rien ni à l'état de mouvement, ni à la forme du corps, et qui n'effectuent donc aucun travail, lorsqu'on les considère par rapport à un système d'axes entraîné avec le corps. Suivant Lorentz [2]) il se produit aussi dans ce cas un changement de la quantité de mouvement.

Mais il me semble que cette assertion ne saurait se défendre. Un premier reproche que l'on peut faire aux considérations d'Einstein,

[1]) A. Einstein, *Ann. d. Physik*, 23, 371, 1907.

[2]) H. A. Lorentz, ces *Archives*, (III A), 2, 139, 1912.

c'est qu'il suppose qu'il a affaire à un corps rigide, dont l'existence serait contraire au principe de relativité [1]). Mais, même en admettant qu'un pareil corps existe, les accroissements d'énergie et de quantité de mouvement n'existeraient pas.

En effet, on sait qu'un corps ne peut pas être indéformable par rapport à tout système de coordonnées. S'il est rigide par rapport à un système entraîné, il ne l'est pas par rapport à d'autres. Une perturbation d'équilibre, qui se propage avec une vitesse infiniment grande par rapport à un système d'axes entraîné, se propage par rapport à un système, où le corps se déplace avec la vitesse $\mathfrak{v}$, avec une vitesse $\frac{c^2}{\mathfrak{v}}$ dans le sens du mouvement ou avec une vitesse $-\frac{c^2}{\mathfrak{v}}$ en sens contraire.

Prenons une barre, dont les extrémités sont A et B, et appliquons en A et B deux forces égales et contraires. Placés dans système dans lequel la barre est en repos, nous jugeons que les forces sont appliquées en même temps. Pour un observateur par rapport auquel la barre se meut de A vers B, la force en A agit plus tôt que celle en B. Soit t' l'instant auquel la force en A commence à agir; alors la force appliquée en B agit à l'instant $t' + \frac{\mathfrak{v}}{c^2} x'$. L'énergie et la quantité de mouvement calculées par Einstein et Lorentz sont les quantités communiquées au corps par la force en A avant qu'elle soit équilibrée par la force en B. Mais nous perdons par là de vue que l'action de la force en B se propage à travers la barre avec une vitesse de propagation négative, c.à d. en un temps négatif et se fait donc déjà sentir en A avant que la force soit appliquée en B, notamment à l'instant t' même où la force A commence à agir. Pendant l'intervalle de temps $\frac{\mathfrak{v}}{c^2} x'$, dans lequel la force en B n'agit pas encore, cette force communique néanmoins au corps une énergie et une quantité de mouvement, qui annullent exactement les changements d'énergie et de quantité de mouvement produits par la force en A.

Nous voyons encore une fois par là à quelles représentations inadmissibles conduit l'hypothèse des corps rigides dans la théorie de la relativité. Nous devrons donc admettre que tout corps est déformable et notamment de telle façon, que la propagation des vibrations élastiques

---

[1]) M. Laue, *Phys. Zeitschr.*, 12, 48, 1911.

suit la même loi que la propagation de la lumière dans les milieux en mouvement.

Si nous appliquons à un corps un système de forces qui le déforme et que nous donnions ensuite au corps un mouvement par lequel il se contracte, dans cette contraction les forces effectueront de nouveau un travail. Le cas est analogue à celui où l'on applique d'abord un système A de forces qui déforment un corps et puis un système B de forces qui le déforment davantage. Dans la seconde déformation le système A effectuera un nouveau travail. Il est donc bien vrai qu'un système de forces en équilibre modifie l'énergie d'un corps, mais cela résulte uniquement du travail de déformation.

Il me semble donc que les choses sont plus simples qu'on ne le déduirait de la conclusion assez surprenante d'Einstein, que des forces, qui ne produisent ni accélération, ni déformation, modifient cependant l'énergie du corps.

J'insiste là-dessus, parce qu'à mon sens toute la théorie de la relativité est plus simple et plus compréhensible qu'on ne le pense généralement. C'est ainsi qu'on parle d'une cinématique nouvelle, basée sur le fait que deux vitesses ne se composent pas suivant la règle ordinaire du parallélogramme. Mais cela n'est vrai que si les vitesses sont observées dans des systèmes d'axes se mouvant de façon différente, c. à d. lorsqu'on se sert d'unités de longueur et de temps différentes pour mesurer ces vitesses. Or, on sait parfaitement qu'on ne peut pas composer des vitesses mesurées avec des unités différentes. Il en était déjà ainsi dans l'ancienne cinématique; il n'y a donc pas lieu d'établir à ce propos une cinématique nouvelle.

La contraction de Lorentz ne justifie pas davantage que l'on parle d'une cinématique nouvelle. Il me semble que la découverte de Lorentz peut se formuler le mieux en disant que, lorsqu'un corps se met en mouvement, il est soumis à des forces qui tendent à le déformer d'une certaine manière. Mais il se peut que ces forces soient compensées par d'autres et alors la contraction ne se manifeste pas. On sait par exemple que dans un corps animé d'une rotation la contraction ne peut pas se produire; un commencement de contraction est arrêté par des réactions élastiques. C'est ainsi encore qu'on formule la loi de Newton en disant que deux masses distantes de r exercent l'une sur l'autre une force $f\frac{m_1 m_2}{r^2}$. Mais il n'est pas certain que ces corps prennent l'accélération

correspondante; il faut pour cela qu'il n'y ait pas d'autres forces. Il me semble donc que la loi de LORENTZ sur la contraction, tout comme celle de Newton sur la pesanteur, n'est pas du domaine de la cinématique.

4. *Masse mutuelle.* Si l'on a deux électrons possédant des charges égales mais contraires e, de masse totale m et distants de r, il y a trois quantités de masse dans le champ: une masse m au centre de chaque électron et une masse $m_{12} = \frac{e^2}{4\pi r}$, localisée à proprement parler dans le champ, mais que l'on peut considérer généralement comme concentrée au point qui est situé au milieu de la droite joignant les centres des deux électrons. Si l'on met le système en mouvement avec une vitesse $\mathfrak{v}$, la quantité de mouvement est $(2m + m_{12})\mathfrak{v}$ [1]). Si l'on met un seul électron en mouvement et qu'on laisse l'autre en repos, la quantité de mouvement est $m\mathfrak{v} + \frac{1}{2} m_{12}\mathfrak{v}$, puisque la masse située à mi-chemin des deux électrons se déplace alors avec une vitesse $\frac{1}{2}\mathfrak{v}$. Mais cela n'est vrai que pour un mouvement quasi-stationnaire et nous ne devons pas perdre de vue que la condition du mouvement quasi-stationnaire est ici beaucoup plus difficile à remplir que dans le cas d'un électron unique. Si l'électron exécute p. ex. des vibrations pour lesquelles $\lambda < r$, la masse localisée dans le champ, qui fournit une contribution à m_{12}, ne pourra pas être considérée comme animée d'une vitesse $\frac{1}{2}\mathfrak{v}$. Alors cette masse ne peut pas être remplacée par une masse concentrée au centre de gravitée et la masse de l'électron ne peut pas être considérée comme augmentée de la quantité $\frac{1}{2} m_{12}$.

Considérons en particulier les électrons sur le soleil. Ils ont une plus grande énergie potentielle que ceux sur terre. Doit-on leur attribuer aussi une masse plus grande et s'attendre à ce que leur période soit augmentée? [2]) La réponse à cette question varie évidemment suivant que l'énergie potentielle se meut oui ou non avec les électrons et avec la même vitesse. Si la gravitation se propageait avec une vitesse infiniment grande, nous pourrions admettre que l'énergie de la gravitation se meut avec l'électron et la masse des électrons serait effectivement plus grande sur le soleil que sur terre. Mais si la gravitation se propage avec la vitesse de la lumière la conclusion n'est pas justifiée.

Si donc le déplacement des raies spectrales du soleil, prévu par

[1]) Voir L. SILBERSTEIN, *Phys. Zeitschr.*, 12, 87, 1911.

[2]) A. EINSTEIN, *Jahrb. d. Radiokt. u. Elektr.*, 4, 459.

EINSTEIN, n'existe pas, il n'en résulte pas que l'on ne doit pas attribuer de masse à l'énergie; mais cela prouverait que la gravitation se propage avec une vitesse finie. Si l'effet existait, cela prouverait que la gravitation se propage avec une vitesse infinie; ou du moins avec une vitesse qui est très grande en comparaison de celle de la lumière. L'existence de cet effet serait donc en contradiction directe avec l'hypothèse de la relativité.

5. Nous considérerons encore le cas particulier suivant. Une barre de 1 cm². de section subit une pression t_{xx} dans le sens de la longueur (direction des x). Elle se meut en même temps avec une vitesse $\mathfrak{v}$ dans la direction des x positifs. Si W est la densité de l'énergie dans la barre, la quantité d'énergie transportée par un plan immobile, perpendiculaire à l'axe des x, serait, d'après la mécanique classique:

$$\mathfrak{S}_x = (W + t_{xx})\,\mathfrak{v}.$$

Mais d'après nos considérations les circonstances sont un peu plus compliquées. Nous devrons nous figurer W comme séparé en trois parties: W_1, qui est entraîné par la barre avec la vitesse $\mathfrak{v}$, W_2, qui se meut avec la vitesse $\mathfrak{w}_2$ dans le sens $+x$ et W_3, qui se meut avec la vitesse $\mathfrak{w}_3$ dans le sens $-x$. Il est naturel de supposer que $W_2 + W_3$ est l'énergie que la barre possède en vertu de sa déformation élastique, et que $\mathfrak{w}_2$ et $\mathfrak{w}_3$ sont les vitesses avec lesquelles le son se propage dans la barre en mouvement pour un observateur en repos. Si l'on pose $\mathfrak{v} = 0$, $\mathfrak{w}_2 = \mathfrak{w}_3$ et la supposition que j'introduis revient à ceci, que l'énergie élastique n'est même pas en repos dans ce cas; elle est en mouvement, mais on ne peut pas le constater directement, parce que deux flux d'énergie égaux se meuvent en sens contraires. Si l'on introduit de nouveau la vitesse $\mathfrak{v}$, les deux flux d'énergie seront modifiés de façons différentes, et il en résultera un courant d'énergie dans un sens déterminé. Un argument en faveur de cette manière de considérer les choses est fourni par le fait, que l'énergie transportée par les tensions dans la barre en mouvement n'a certainement pas la vitesse $\mathfrak{v}$ et qu'elle ne peut donc pas être amenée au repos en même temps que la barre.

Mais pour nous les valeurs de W_2, W_3, $\mathfrak{w}_2$ et $\mathfrak{w}_3$ peuvent rester indéterminées; dans tous les cas nous pouvons poser

$$\mathfrak{S}_x = W_1\,\mathfrak{v} + W_2\,\mathfrak{w}_2 - W_3\,\mathfrak{w}_3. \qquad (3)$$

La force que la barre exerce sur un corps, contre lequel s'appuie le bout dirigé du côté $+x$, n'est pas simplement égale à t_{xx}. Nous devons tenir compte de ce qu'il y a dans la barre une quantité de mouvement $\frac{1}{c^2} W_2 \mathfrak{w}_2$ par cm^3., qui se meut vers ce bout avec une vitesse relative $\mathfrak{w}_2 - \mathfrak{v}$, tandis qu'une quantité $\frac{1}{c^2} W_3 \mathfrak{w}_3$ par cm^3. s'en éloigne avec une vitesse $\mathfrak{w}_3 + \mathfrak{v}$. La force, que le corps exerce sur l'extrémité de la barre est donc

$$\tau_{xx}{}^{1)} = t_{xx} + \frac{1}{c^2}(\mathfrak{w}_2 - \mathfrak{v}) W_2 \mathfrak{w}_2 + \frac{1}{c^2}(\mathfrak{w}_3 + \mathfrak{v}) W_3 \mathfrak{w}_3.$$

Nous trouvons ainsi pour expression de l'énergie transportée

$$\mathfrak{S}_x = (W + \tau_{xx})\, \mathfrak{v}.$$

Si l'on y veut introduire la grandeur p_{xx}, qui est égale à

$$p_{xx} = t_{xx} + \frac{1}{c^2}(W_1 \mathfrak{v}^2 + W_2 \mathfrak{w}_2{}^2 + W_3 \mathfrak{w}_3{}^2),$$

on trouve aisément:

$$\mathfrak{S}_x = (W + p_{xx})\, \mathfrak{v} - (W_1 \mathfrak{v} + W_2 \mathfrak{w}_2 - W_3 \mathfrak{w}_3) \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}.$$

Tenant compte de (3) et posant $\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2} = \beta^2$, on obtient:

$$\mathfrak{S}_x (1 + \beta^2) = (W + p_{xx})\, \mathfrak{v}. \tag{4}$$

Il n'est pas sans importance de remarquer que cette équation, qui est déduite ici sans faire usage de la théorie de la relativité, peut être déduite aussi des équations (102) de Laue [2]):

---

[1]) Il est clair qu'en principe c'est t_{xx} qui a le plus de droits à la dénomination de tension élastique. Mais cette grandeur ne saurait se mesurer et sous ce rapport τ_{xx}, qui représente une force mesurable, est une grandeur plus importante. Une simple transformation prouve que τ_{xx} correspond à la grandeur que Laue représente par t_{xx}. Notre tenseur t est symétrique, tandis que τ (le t de Laue) est un tenseur asymétrique.

[2]) M. Laue, Das Relativitätsprinzip, p. 87.

$$\mathfrak{S}_x = \frac{(1+\beta^2)\,\mathfrak{S}'_x + \mathfrak{v}\,(p'_{xx} + W')}{1-\beta^2}$$

$$W = \frac{W' + \beta^2 p'_{xx} + 2\,\frac{\mathfrak{v}}{c^2}\,\mathfrak{S}'_x}{1-\beta^2}$$

$$p_{xx} = \frac{p'_{xx} + \beta^2\,W' + 2\,\frac{\mathfrak{v}}{c^2}\,\mathfrak{S}'_x}{1-\beta^2}.$$

Si l'on se figure, en effet, que la barre est en repos par rapport au système affecté d'accents, on a $\mathfrak{S}'_x = 0$. Eliminant p'_{xx} et W', on retrouve (4).

On peut examiner de la même façon le cas où une barre est placée longitudinalement dans la direction de l'axe des Y, les extrémités étant fixées, tandis qu'une force dirigée dans le sens des X s'exerce en son milieu. Si l'on se figure que tout le système se meut dans la direction de l'axe des X avec une vitesse $\mathfrak{v}$, les deux façons de raisonner conduisent au même résultat:

$$\mathfrak{S}_y = \mathfrak{v}\,p_{xy}.$$

Nous voyons donc qu'il est possible d'arriver à plusieurs des conclusions, que l'on déduit généralement de la théorie de la relativité, sans faire usage de cette théorie et en partant de la loi de l'uniformité du mouvement du centre de gravité. En principe les deux façons de déduire sont équivalentes. Toutes deux s'obtiennent en étendant des lois, dont l'exactitude a été reconnue dans un certain domaine d'expérimentation, à un domaine où leur exactitude n'a pas été expérimentalement prouvée. Une pareille généralisation est évidemment hypothétique. Le fait, que les deux voies entièrement différentes conduisent ici aux mêmes résultats, peut être considéré, sans doute, comme une vérification de l'exactitude des hypothèses.

Maintenant se pose tout naturellement la question de savoir si l'hypothèse concernant la masse de l'énergie est d'accord avec l'hypothèse de la relativité non pas seulement dans des cas spéciaux mais aussi d'une façon générale.

La méthode la plus générale pour résoudre cette question paraît être

celle de LAUE. Son raisonnement revient en principe à ceci. On considère les 16 grandeurs:

$$\begin{matrix} p_{xx} & p_{xy} & p_{xz} & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_x \\ p_{yx} & p_{yy} & p_{yz} & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_y \\ p_{zx} & p_{zy} & p_{zz} & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_z \\ \frac{i}{c}\mathfrak{S}_x & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_y & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_z & -W \end{matrix}$$

on différentie respectivement par rapport à x, y, z et ict les quatre grandeurs placées sur une même ligne horizontale et on égale à zéro la somme des quatre termes ainsi obtenus. Les quatre lignes fournissent ainsi quatre équations, dont les trois premières déterminent l'accroissement de la quantité de mouvement; la quatrième rend la loi de l'énergie. L'hypothèse relative à la masse de l'énergie est introduite par le fait qu'on a placé dans la quatrième ligne et la quatrième colonne les mêmes grandeurs.

En conditionnant que par passage à un système mouvant les seize grandeurs se transforment comme les éléments d'un tenseur à quatre dimensions (ce qui donne naissance aux équations (102) déjà citées), LAUE établit la condition, que l'hypothèse relative à la masse de l'énergie soit d'accord avec l'hypothèse de la relativité. Mais a-t-on le droit d'exiger que ces grandeurs se transforment de la façon indiquée? Nous ne devons pas oublier qu'il s'agit ici de grandeurs dérivées. Il résulte par exemple de l'équation $\mathfrak{S}_x = \Sigma \rho \mathfrak{w}_x$ que, si l'on a déjà admis la façon dont ρ et $\mathfrak{w}_x$ se transformeront, la transformation de $\mathfrak{S}_x$ est déjà déterminée. Les considérations de LAUE ne sont donc permises que pour autant qu'on puisse montrer qu'il est possible d'attribuer aux diverses espèces d'énergie une vitesse telle, que la transformation de ρ et $\mathfrak{w}$ donne lieu pour $\Sigma\rho\mathfrak{w}$ à une formule, s'accordant avec la forme qu'il a donnée pour $\mathfrak{S}$. Il sera évidemment nécessaire aussi de montrer, que des observateurs différents trouveront aussi pour les grandeurs p et W des valeurs compatibles avec les formules de transformation données.

6. Dans ce qui précède j'ai peut-être versé dans l'inconséquence en me servant des expressions *force* et *tension*. J'ai cru un moment que

j'aurais pu me passer de ces notions et que j'aurais pu attribuer tout changement de quantité de mouvement dans un élément de volume à un transport de cette grandeur à travers la surface. Mais il ne semble pas que cela puisse se faire sans difficultés. On obtient la nomenclature la plus conforme aux principes en n'employant le mot *force* que pour les changements de quantité de mouvement qui ne s'expliquent pas par transport. Toutefois, il ne sera pas possible d'établir d'une façon certaine la distinction entre l'effet d'une force et celui d'un „transport". C'est ainsi qu'au § 5 j'ai appelé τ_{xx} la force exercée sur la barre. Cela est exact, si les quantités d'énergie qui se déplacent dans la barre reviennent en partie aux extrémités. Mais, si elles franchissent les extrémités et passent dans le corps voisin, la force est t_{xx} et les termes de $\tau_{xx} - t_{xx}$ représentent des quantités de mouvement transmises par transport à la barre. Il ne sera sans doute pas possible de motiver convenablement un choix entre ces deux conceptions. On peut d'ailleurs attribuer indifféremment le nom de force à l'une ou à l'autre des deux grandeurs.

Une autre question connexe est celle de savoir s'il faut définir la force par l'équation

$$\mathfrak{K} = m\frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \mathfrak{v}\frac{dm}{dt}$$

ou par

$$K = m\frac{d\mathfrak{v}}{dt}.$$

La masse augmente par le travail de la force et la valeur que l'on doit attribuer à la force dépendra de la quantité de mouvement que possédait la nouvelle masse avant d'être prise par le corps. Si l'on suppose qu'elle était immobile à ce moment, on nommera à coup sûr $m\frac{d\mathfrak{v}}{dt}$ la force agissant sur „l'ancienne" masse et $\mathfrak{v}\frac{dm}{dt}$ la force agissant sur la „nouvelle". Mais si la nouvelle masse avait déjà une vitesse $\mathfrak{w}$, la valeur de la „force" sera autre, mais la quantité de mouvement du système augmentera par suite de l'addition de la quantité de mouvement de la nouvelle masse. Comme $\mathfrak{w}$ sera le plus souvent inconnu, on ne pourra pas toujours établir la distinction et on fera bien de dénommer simplement la grandeur $\mathfrak{K}$ comme force.

De temps à autre il sera utile de faire attention à la distinction entre force et transport. Supposez qu'un condensateur entraîné avec la terre soit subitement chargé, que de la chaleur de Joule soit dégagée dans un fil ou qu'un corps recoive de la chaleur par conduction. Faudra-t-il une force pour maintenir constante la vitesse de ces corps, et en l'absence de force leur mouvement par rapport à la terre sera-t-il retardé? La réponse à cette question sera: oui, s'ils empruntent l'énergie à une source en repos, non, s'ils l'empruntent à une source entraînée également avec la terre.

7. Herglotz [1]) a examiné quelles sont les conditions nécessaires et suffisantes pour que les équations de mouvement d'un système puissent être déduites, par le principe de la moindre action, d'un potentiel cinétique, jouissant de la propriété de ne dépendre, après une „transformation de Lorentz au repos", que des déformations au repos. Par déformation au repos il entend la déformation présentée par un élément de volume transformé au repos, en comparaison de la forme qu'il a lorsqu'il est en repos et n'est pas soumis à des tensions. Il trouve pour cela les conditions suivantes: 1°. le tenseur des pressions absolues doit être symétrique, c. à d. $p_{xy} = p_{yx}$ etc., 2°. le flux d'énergie doit être égal à c^2 fois la quantité de mouvement; 3°. on doit avoir un système d'équations (les équations 77 de la p. 508, l. c.), qui avec les notations que j'ai employées s'écrivent:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{S}_x &= \mathfrak{v}_x F + \mathfrak{v}_x p_{xx} + \mathfrak{v}_y p_{xy} + \mathfrak{v}_z p_{xz} \\ \mathfrak{S}_y &= \mathfrak{v}_y F + \mathfrak{v}_x p_{xy} + \mathfrak{v}_y p_{yy} + \mathfrak{v}_z p_{yz} \\ \mathfrak{S}_z &= \mathfrak{v}_z F + \mathfrak{v}_x p_{xz} + \mathfrak{v}_y p_{yz} + \mathfrak{v}_z p_{zz} \\ W &= F + \frac{1}{c^2}\mathfrak{v}_x \mathfrak{S}_x + \frac{1}{c^2}\mathfrak{v}_y \mathfrak{S}_y + \frac{1}{c^2}\mathfrak{v}_z \mathfrak{S}_z \end{aligned}\right\}. \tag{5}$$

La quatrième équation peut être considérée comme une définition de F. S'il est satisfait à ces conditions l'hypothèse de la relativité est satisfaite aussi. En effet, pour des systèmes d'axes qui se meuvent avec des vitesses différentes, les équations du mouvement se déduisent de la

---

[1]) G. Herglotz, *Ann. d. Phys.*, 36, 493, 1911.

même façon du potentiel cinétique, qui dépend de la même façon des déformations au repos et de vitesses des centres de masse par rapport aux systèmes d'axes. Il s'ensuit que les équations de mouvement aussi bien que les conditions trouvées par HERGLOTZ sont covariantes pour la transformation de LORENTZ et qu'elles sont donc satisfaites de la même manière pour les différents systèmes; c. à d. que x', y', z' du système en mouvement dépendent de t' suivant les mêmes lois que x, y, z du système en repos de t.

On ne saurait donc déduire de l'allure du processus si l'on a affaire à un système d'axes en mouvement ou en repos. En particulier, — et cette conséquence, que HERGLOTZ ne mentionne pas expressément, me semble assez importante pour y attirer l'attention, — la contraction de LORENTZ se déduit de la vérification des conditions en question. Nous avons vu, en effet, que si ces conditions sont remplies, les tensions au repos existant en un certain point (c. à d. les grandeurs p relatives à l'élément de volume transformé au repos) ne dépendent que des déformations au repos. Si pour un corps mouvant les tensions (élastiques) relatives sont nulles, les tensions au repos sont nulles aussi, donc aussi les déformations au repos et le corps présente sa forme normale pour le système d'axes transformé au repos. Mais pour le système mouvant sa forme est raccourcie dans le sens du mouvement par la contraction de LORENTZ.

Or, les équations (5), que HERGLOTZ a déduites de la façon indiquée du principe de relativité sont identiques avec les équations

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_x (1 + \beta^2) &= (W + p_{xx})\, \mathfrak{v} \\ \mathfrak{S}_y \qquad &= \qquad p_{xy}\, \mathfrak{v}, \end{aligned}$$

ce que l'on reconnaît en prenant dans (5) la direction du mouvement comme direction des x, donc en posant $\mathfrak{v}_y = \mathfrak{v}_z = 0$.

Mais j'ai déduit ci-dessus ces équations sans partir de l'hypothèse de la relativité, en me basant uniquement sur l'hypothèse que $m = \frac{1}{c^2} W$. J'arrive donc à cette conclusion, que la mécanique classique est suffisante pour en déduire toute la théorie de relativité; il suffit de se figurer que la masse des corps est conforme à mon hypothèse. En développant donc d'une façon conséquente l'idée exprimée par POINCARÉ en 1900, que l'énergie possède de la masse, on peut arriver à une théorie, permet-

tant de prévoir le résultat négatif des expériences de MICHELSON, etc.

SOMMERFELD [1]) déclare que la théorie de la relativité n'est plus actuelle. S'il entend par là que dans ce domaine il n'y a plus qu'à examiner des détails, mais que les principes fondamentaux sont déjà suffisamment établis, je suis d'avis que son assertion est fausse. Il me semble plutôt que l'état du problème est comparable à celui de la mécanique planétaire, à une époque où l'on connaissait bien les lois du mouvement planétaire, les lois de KÉPLER, mais où l'explication causale de l'exactitude de ces lois par les principes de la mécanique de NEWTON n'avait pas encore été fournie. De même, on connaissait jusqu'ici quelques lois de la théorie de la relativité, savoir les lois établies par LORENTZ pour la contraction dans la direction du mouvement et la variation de la masse, mais on ne connaissait pas encore l'explication de ces changements de masse et de forme. Je crois maintenant avoir prouvé, que les principes mécaniques de NEWTON, complétés par le théorème $m = \frac{1}{c^2} W$, peuvent donner l'explication de ces changements.

Et pourtant, — je tiens à insister là-dessus —, il n'y a encore qu'un premier pas de fait. Il reste à trancher encore bon nombre de questions. Comment expliquer par exemple l'existence de l'énergie cinétique; ou, en d'autres termes, pourquoi la masse d'un corps augmente-t-elle lorsque son mouvement s'accélère; pourquoi cette accélération est-elle toujours accompagnée d'un flux de masse dirigé vers le corps?

Voici une seconde question. Comment devons-nous concevoir la forme de l'équation:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial t} = \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z}?$$

Elle a tout-à-fait la forme d'une équation de continuité. Et dans les derniers temps on a attaché beaucoup (peut-être même trop) d'importance à de pareilles analogies dans la façon dont certaines grandeurs se présentent dans des équations. Mais cette équation nous oblige cependant à nous demander si par hasard elle ne serait pas une équation de continuité, et si elle ne signifierait pas, que la quantité de mouvement se déplace uniformément à travers l'espace?

---

[1]) A. SOMMERFELD, *Phys. Zeitschr.*, 12, 1057, 1911.

Enfin, on s'est souvent demandé si l'on doit déduire la théorie de l'électricité de la mécanique ou inversement. Ne devrait-on pas ajouter une troisième possibilité à ce dilemme, et ne se pourrait-il pas que les deux se déduisent d'une loi plus fondamentale encore, déterminant le mouvement de l'énergie dans l'espace? On arriverait ainsi à une theorie que l'on appellerait à bon droit énergétique. On pourrait introduire de nouveau les masses cachées, qui autrefois jouèrent un rôle dans la mécanique, mais nous serions maintenant beaucoup plus avancés qu'alors, parce que nous saurions que ces masses cachées ne sont autre chose que l'énergie localisée dans le milieu.

SUR LA THÉORIE DES ÉLÉMENTS D'ÉNERGIE

PAR

H. A. LORENTZ.

---

1. L'idée que des particules qui peuvent vibrer avec une fréquence déterminée ne peuvent absorber ou céder de l'énergie que par quantités finies, de grandeur déterminée, proportionnelle à la fréquence, a été prise par PLANCK comme point de départ de sa théorie du rayonnement et appliquée dans la suite avec succès par EINSTEIN à la théorie de la chaleur spécifique des solides. Les résultats obtenus dans ces dernières recherches ont été confirmées d'une façon remarquable par les observations à basse température; et on a constaté à ce propos des faits qui sont absolument en désaccord avec les anciennes conceptions des théories moléculaires et dont on n'a rendu compte jusqu'ici que par l'hypothèse des éléments d'énergie (ou quanta). A —200° C. la chaleur spécifique du diamant est pratiquement nulle. Si à cette température le diamant est en contact avec du gaz hélium, on doit donc se figurer que, tandis que les atomes de ce gaz sont animés de la vitesse qui correspond à cette température, ce qui est à peu près la moitié de la vitesse à 0°, les atomes du diamant sont presque en repos, ou du moins que si par élévation de température d'une dizaine de degrés p. ex. le mouvement des particules d'hélium est accéléré, l'énergie cinétique des particules de la substance solide ne change pas pour ainsi dire.

Il est presque hors de doute que cela tient à ce que les particules des substances solides sont liées à des positions d'équilibre, que ce sont des „vibrateurs", et si l'on suppose que l'action réciproque entre le gaz et le solide ne consiste pas en un rayonnement réciproque, mais est de „mécanique", consiste p. ex. en chocs entre les particules, on se trouve en présence d'un cas où des vibrateurs ne sont pas mis en mouvement par les impulsions des atomes qui viennent les choquer, ou du moins le sont

dans une mesure beaucoup moins forte que ne le voudraient les règles ordinaires de la mécanique. Or, de cela l'hypothèse des éléments d'énergie rend compte jusqu'à un certain point.

Je dis „jusqu'à un certain point", car c'est précisément parce que les lois de la mécanique ne sont plus valables que l'on a dû recourir à des considérations de probabilité qui, quelqu'acceptables qu'on les puisse trouver peut-être, laissent entièrement inexpliqué le mécanisme intime des phénomènes. On ne pourra se déclarer entièrement satisfait que quand on sera parvenu à déduire l'équilibre entre le corps solide et le gaz d'hypothèses relatives à leur action mutuelle tout aussi nettement formulées, que celles que l'on fait dans les anciennes théories moléculaires. Or, on est encore bien loin de là, mais on peut néanmoins essayer de préciser la condition à laquelle l'action entre les vibrateurs et les atomes doit satisfaire, pour que la formule d'EINSTEIN soit applicable.

2. J'admettrai que l'action mutuelle entre les vibrateurs et les molécules du gaz consiste en des „chocs", c'est-à-dire qu'un atome et un vibrateur, dès qu'ils se sont approchés à très petite distance l'un de l'autre, modifient réciproquement leur état de mouvement; cette action cesse d'ailleurs au bout d'un temps très court, le „choc" étant alors terminé.

Aussi longtemps qu'un vibrateur ne subit pas l'impulsion d'un atome, les vibrations s'effectuent suivant les règles ordinaires de la mécanique, et ces règles sont également applicables à des systèmes d'atomes, considérés isolément.

Je supposerai d'abord que chaque vibrateur n'a qu'une seule fréquence, de sorte qu'il n'est question que d'une seule grandeur des élément d'énergie, que je représenterai par a. Si l'on admet que dans un choc l'énergie d'un vibrateur ne peut changer que d'une quantité égale à a ou à un multiple de cette grandeur, et que l'on se figure que primitivement les vibrateurs étaient en repos, et qu'ils n'ont donc été mis en vibration que par les chocs, l'énergie d'un vibrateur, supposée nulle à l'état de repos, ne peut avoir qu'une des valeurs 0, a, $2a$, $3a$ etc.

Mais à un point de vue mathématique il est préférable d'examiner d'abord le cas où primitivement l'énergie d'un vibrateur est comprise entre les limites fixées ε_0 et $\varepsilon_0 + d\varepsilon$, où $d\varepsilon$ est infiniment petit et ε_0 est compri sentre 0 et a. Sous l'influence des chocs l'énergie ne peut alors prendre que des valeurs comprises dans un des intervalles

$$(\varepsilon_0, \varepsilon_0 + d\varepsilon), (\varepsilon_1, \varepsilon_1 + d\varepsilon), (\varepsilon_2, \varepsilon_2 + d\varepsilon), \text{ etc.} \tag{1}$$

où

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + a, \varepsilon_2 = \varepsilon_0 + 2a, \varepsilon_3 = \varepsilon_0 + 3a, \text{ etc.}$$

Pour abréger nous dirons que dans ces divers cas le vibrateur possède, (en sus de la quantité primitive) 0, 1, 2, 3 etc. éléments d'énergie.

Nous passerons au cas réel en faisant tendre d'abord $d\varepsilon$ et puis ε_0 vers 0.

Nous supposerons que tous les vibrateurs sont égaux entr'eux et nous admettrons d'abord qu'ils sont „linéaires". La position de chacun d'eux est alors déterminé par une seule coordonnée ξ, indiquant l'écart à partir de la position d'équilibre. Soit $\frac{1}{2} f \xi^2$ l'énergie potentielle et $\frac{1}{2} m \dot{\xi}^2$ l'énergie cinétique; la quantité de mouvement est alors

$$\eta = m \dot{\xi}$$

et l'énergie totale

$$\varepsilon = \tfrac{1}{2} f \xi^2 + \frac{1}{2m} \eta^2. \tag{2}$$

Nous pouvons maintenant déterminer l'état d'un vibrateur par les variables ξ et η, et sur une figure construite avec ces coordonnées rectangulaires l'état du vibrateur peut être indiqué par un point, où le vibrateur est „situé", comme nous dirons. Le vibrateur parcourt l'ellipse représentée par l'équation (2), où ε a une valeur constante, et tous les vibrateurs dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ sont situés dans un anneau elliptique R, dont un des contours est donné par l'équation (2), et l'autre par

$$\varepsilon + d\varepsilon = \tfrac{1}{2} f \xi^2 + \frac{1}{2m} \eta^2. \tag{3}$$

La surface de cet anneau est

$$2\pi \sqrt{\frac{m}{f}}\, d\varepsilon.$$

D'après ce qui vient d'être dit plus haut, les vibrateurs sont donc situés dans les anneaux R_0, R_1, R_2 etc., qui correspondent aux intervalles (1) et ont tous la même surface.

3. Aux raisonnements conduisant à la formule d'Einstein on peut donner diverses formes. Nous nous servirons ici de la considération

d'un ensemble canonique de systèmes, en adaptant la définition d'un pareil ensemble à l'hypothèse que nous venons d'introduire.

Supposons que le système contienne n atomes gazeux et ν vibrateurs, et que l'état de ce système soit déterminé par les $3n$ coordonnées q et les moments correspondants p des atomes, ainsi que par les ν coordonnées ξ et les ν moments η des vibrateurs. Nous pouvons dire alors que le système „se trouve" en un point de l'espace des phases à $(6n + 2\nu)$ dimensions (q, p, ξ, η); mais dans cet espace on ne doit considérer que la partie S, déterminée par les conditions que le système occupe un volume donné et que chaque vibrateur doit être situé dans un des anneaux R_0, R_1, R_2, etc.

Soit $\mathbf{e}$ l'énergie du système. Par ensemble canonique de module Θ nous entendons un ensemble pour lequel le nombre de systèmes contenu dans un élément dS de l'espace des phases est donné par

$$C e^{-\frac{\mathbf{e}}{\Theta}} dS, \tag{4}$$

C étant une constante.

L'énergie moyenne d'un atome dans cet ensemble est $\frac{3}{2}\Theta$. Pour ce qui est des vibrateurs, comme les anneaux R_0, R_1, R_2 etc. ont tous même surface, on reconnaît aisément que si l'on passe à la limite $\varepsilon_0 = 0$, les nombres des systèmes où un vibrateur déterminé a les énergies 0, a, $2a$, $3a$ etc. sont entr'eux comme les nombres

$$1, e^{-\frac{a}{\Theta}}, e^{-\frac{2a}{\Theta}}, e^{-\frac{3a}{\Theta}}, \ldots$$

Il s'ensuit que l'énergie moyenne d'un vibrateur dans les divers systèmes de l'ensemble est

$$a.\frac{e^{-\frac{a}{\Theta}} + 2e^{-\frac{2a}{\Theta}} + 3e^{-\frac{3a}{\Theta}} + \ldots}{1 + e^{-\frac{a}{\Theta}} + e^{-\frac{2a}{\Theta}} + e^{-\frac{3a}{\Theta}} + \ldots} = \frac{a}{e^{\frac{a}{\Theta}} - 1}. \tag{5}$$

Partant de là, on arrive à la formule d'Einstein en supposant que dans un système réellement existant, composé d'un très grand nombre

d'atomes et de vibrateurs, la moyenne des valeurs des énergies des divers atomes, ou des divers vibrateurs, est égale à l'énergie moyenne qu'un atome déterminé, ou un vibrateur déterminé, possède dans l'ensemble canonique.

A propos de l'ensemble canonique „modifié" que nous venons de définir, nous pourrions traiter des problèmes du même genre que pour les ensembles canoniques ordinaires. C'est ainsi p. ex. qu'on peut démontrer que, si n et ν sont très grands, dans la grande majorité des systèmes de l'ensemble l'énergie $\mathfrak{e}$ ne diffère pas notablement de l'énergie moyenne

$$\bar{\mathfrak{e}} = \frac{3}{2} n \Theta + \frac{\nu a}{e^{\frac{a}{\Theta}} - 1}.$$

On peut indiquer d'ailleurs la façon dont, dans un système réel, l'énergie se répartit entre les divers vibrateurs, un problème analogue à la déduction de la loi de Maxwell pour les atomes gazeux.

Mais nous ne nous occuperons pas de pareilles questions et nous nous bornerons à demander jusqu'à quel point on peut faire usage, de la façon indiquée ici, de l'ensemble canonique pour apprendre quelque chose au sujet de l'état d'un système réel. Pour cela il est dans tous les cas nécessaire que l'ensemble soit stationnaire à un point de vue statistique, et nous allons examiner ce qu'il faut pour cela.

4. Si nous admettons que les mouvements des atomes gazeux, aussi longtemps qu'ils ne choquent pas contre un vibrateur, satisfont aux équations d'Hamilton, et qu'il en est de même des vibrations des vibrateurs, aussi longtemps que ceux-ci ne sont pas frappés par un atome, il est clair que par ces mouvements et vibrations mêmes la distribution des divers états dans l'ensemble n'est pas modifié; en effet, pour ce qui est des atomes, l'ensemble considéré est un ensemble canonique ordinaire et, pour ce qui regarde les vibrateurs, un complexe de systèmes microcanoniques, répondant aux anneaux R_0, R_1, R_2 etc. La question est donc uniquement de savoir, si le système supposé est stationnaire aussi au point de vue des chocs.

Le point P, qui dans l'étendue des phases représente un système, parcourt une ligne L par suite du mouvement de ce système, et chaque fois qu'il se produit un choc entre un atome et un vibrateur ce point

saute brusquement de la situation B, qu'il avait atteinte, à une autre situation plus ou moins écartée; en même temps le point (ξ, η) (§ 2), qui indique l'état d'un des vibrateurs, passe d'un des anneaux R à un autre [1]). C'est ainsi que dans l'étendue des phases nous pouvons distinguer un grand nombre de „lignes de mouvement" L, commençant chacune à un saut et aboutissant à un autre. Si nous fixons l'attention sur un atome déterminé A et un vibrateur déterminé V, nous pouvons considérer, parmi toutes les lignes de mouvement, celles qui finissent par un choc entre A et V. Ces lignes doivent occuper une portion finie S de l'étendue de phases; en effet, à un moment donné cette partie doit contenir tous les systèmes pour lesquels le premier choc qui se produira aura lieu entre A et V, et le nombre de ces systèmes doit être une partie finie, bien que très petite, du nombre total des systèmes de l'ensemble. Remarquons d'ailleurs que dans les systèmes qui à l'instant considéré sont situés sur *la même* ligne de mouvement, le premier choc (A, V) se fera exactement de la même façon. Par contre, dans deux systèmes situés sur les lignes de mouvement L et L' (du groupe susnommé), qui se trouvent l'une à côté de l'autre et à une certaine distance l'une de l'autre, le choc (A, V) ne se produira *pas* dans les mêmes conditions. Nous devons admettre toutefois que, malgré cette différence, le changement d'énergie du vibrateur est un multiple de a, et évidemment le même multiple si L et L' sont suffisamment rapprochés. Il y a là une opposition aux règles de la mécanique ordinaire; celle-ci, en effet, ferait attendre qu'un changement dans les conditions du choc entraînât une modification de l'énergie gagnée ou perdue par le vibrateur.

Soit dS un élément de l'espace S susmentionné, et fixons l'attention

---

[1]) Pour faciliter les idées nous faisons abstraction des sauts brusques qui résulteraient des chocs entre molécules gazeuses; nous pouvons nous figurer que les atomes agissent les uns sur les autres à petite distance, et qu'à ce point de vue donc les lignes de mouvement sont continues. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire que les sauts qui sont produits par des chocs d'un atome et d'un vibrateur, soient absolument „brusques." Nous pouvons leur attribuer une certaine durée, pourvu que cette durée soit petite en comparaison de la durée τ, dont nous parlerons tantôt. Dans ce cas une petite partie de la ligne du mouvement est comprise entre les points B et C, mais nous ne pouvons rien dire de cette partie, aussi longtemps que nous ne faisons pas d'hypothèses particulières au sujet du mécanisme d'un choc.

Pour simplifier nous supposons que jamais deux chocs ne se produisent à la fois.

sur les systèmes qui à l'instant t sont situés dans cet élément et dont le nombre est donné par (4). Après un laps de temps qui pourra varier un peu de l'un à l'autre système, tous ces systèmes subiront un choc (A, V) et nous pouvons choisir un temps τ tel, qu'au bout de ce temps il se sera produit dans tous ces systèmes le choc (A, V), mais pas encore un autre. A l'instant $t + \tau$ les systèmes en question seront venus se placer dans un élément dS' de l'espace des phases, où à l'instant t se trouvaient, en vertu de (4),

$$C e^{-\frac{\mathfrak{e}'}{\Theta}} dS' \tag{6}$$

systèmes. Comme ces systèmes ont quitté l'élément dS' à l'instant τ et que, comme on le reconnaît facilement, aucun autre système que ceux que nous venons de nommer n'est venu en dS', il est clair que le nombre des systèmes présents dans dS' aux instants t et $t + \tau$ ne peut être le même que si les expressions (4) et (6) sont égales entr'elles. Comme $\mathfrak{e} = \mathfrak{e}'$, nous avons donc la condition

$$dS = dS'. \tag{7}$$

Quelles que soient donc les actions particulières qui se produisent aux moments des chocs, les changements produits dans les coordonnées et moments doivent être tels, que le theorème de Liouville soit satisfait.

Or, il n'est pas difficile de reconnaître que cette condition est suffisante pour assurer l'état stationnaire de l'ensemble canonique. La question revient à ceci, que l'égalité (7) est maintenant toujours vérifiée, aussi bien lorsque le passage de dS à dS' se fait par chocs que lorsqu'il résulte des mouvements des atomes et vibrateurs satisfaisant aux équations d'Hamilton. Ceci suffit à conclure à l'égalité du nombre de systèmes qui quittent un élément de l'étendue des phases et du nombre de systèmes qui y entrent.

5. Ce qui précède est susceptible de quelque extension. Si nous avons affaire à des vibrateurs ayant des fréquences différentes, pour lesquels l'élément d'énergie n'est donc pas le même, l'expression (4) peut encore servir à représenter un ensemble canonique; seulement les anneaux elliptiques R_0, R_1, R_2, etc. ne sont plus les mêmes pour les divers vibrateurs. Néanmoins, l'expression (5) s'applique encore à chaque espèce de vibrateurs, a étant l'élément d'énergie pour chaque espèce.

Supposons maintenant qu'il n'y ait qu'une seule espèce de vibrateurs, mais que chacun d'eux puisse exécuter s vibrations principales, orthogonales entr'elles, avec les fréquences $n_1, n_2, n_3, \ldots, n_s$. L'énergie d'un tel vibrateur est égale à la somme des valeurs des énergie spropres aux vibrations principales, et il est naturel de supposer que lors d'un choc du vibrateur avec un atome chacune de ces énergies partielles ne peut varier que d'un ou plusieurs éléments d'énergie, d'une grandeur $a_1, a_2, \ldots a_s$ correspondant à $n_1, n_1, \ldots, n_s$. Tout se passe donc comme si l'on avait s vibrateurs linéaires distincts; et l'on trouve enfin comme énergie moyenne du vibrateur à fréquences $n_1, n_2, \ldots, n_s$:

$$\sum_{\sigma=1}^{\sigma=s} \frac{a_\sigma}{e^{\frac{a_\sigma}{\Theta}} - 1}.$$

Ainsi par exemple pour une particule pouvant vibrer dans trois directions perpendiculaires entr'elles, avec les fréquences n_1, n_2, n_3, l'énergie moyenne serait représentée par une grandeur à trois termes. Si finalement on fait $n_1 = n_2 = n_3$, de sorte que les trois éléments d'énergie prennent la même valeur a, on trouve pour l'énergie moyenne d'un vibrateur la formule admise par Einstein :

$$\bar{\varepsilon}_v = \frac{3a}{e^{\frac{a}{\Theta}} - 1}, \tag{8}$$

et pour l'énergie atomique (énergie d'un atome-gramme), chaque atome du corps solide étant un vibrateur,

$$\frac{3aN}{e^{\frac{a}{kT}} - 1}. \tag{9}$$

Dans cette expression N est le nombre de molécules par molécule-gramme, et $\frac{3}{2}kT$ est l'énergie cinétique moyenne d'une molécule gazeuse à la température T. En différentiant (9) par rapport à T on trouve la chaleur spécifique

$$c = 3R\left(\frac{a}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{a}{kT}}}{\left(e^{\frac{a}{kT}} - 1\right)^2}, \tag{10}$$

où R est la constante des gaz.

Aux températures élevées cela devient $3R$, ce qui est d'accord avec la loi de Dulong et Petit.

6. La façon dont le facteur 3 a été introduit dans la formule (8) n'est pas à l'abri de toute objection.

En effet, on ne doit pas perdre de vue qu'une particule qui peut vibrer avec une fréquence déterminée dans trois directions l_1, l_2, l_3, perpendiculaires entr'elles, peut effectuer une vibration de même fréquence dans toute autre direction, de sorte qu'on ne peut pas du tout distinguer trois directions principales *déterminées*. Au lieu des directions l_1, l_2, l_3 on pourrait en considérer trois autres l'_1, l'_2, l'_3, rectangulaires entre elles. Or, on peut partager l'énergie d'une vibration en parties correspondant aux composantes du mouvement suivant l_1, l_2, l_3, mais tout aussi bien en énergies propres aux composantes suivant l'_1, l'_2, l'_3. Et il n'y a pas de raison pour laquelle les premières parties seulement de l'énergie soient composées d'éléments entiers; on peut, avec autant de raison, exiger la même chose des autres. Mais il est facile de voir qu'il y a là une contradiction. Car si p. ex. un vibrateur ne vibre que suivant l'_1 avec un seul élément d'énergie, les composantes suivant l_1, l_2, l_3 auront chacune moins d'un élément.

On échappe toutefois à cette difficulté en posant simplement la condition que l'énergie *entière* du vibrateur ne peut varier par les chocs que d'une quantité a, ou d'un multiple de cette quantité. Partant de là on peut, moyennant quelques modifications, répéter pour un vibrateur à trois degrés de liberté ce qui a été dit d'un vibrateur linéaire. On peut même traiter presqu'aussi simplement le cas où un vibrateur peut exécuter non pas trois, mais un nombre quelconque s de vibrations principales orthogonales entr'elles, toutes de même fréquence.

Nous pouvons introduire pour chaque vibrateur s coordonnées ξ_1, ξ_2, ..., ξ_s et s moments η_1, η_2, ..., η_s; de sorte que l'énergie est représentée par

$$\varepsilon = \tfrac{1}{2} f\,(\xi_1{}^2 + \xi_2{}^2 + \ldots \xi^2{}_s) + \frac{1}{2m}(\eta_1{}^2 + \eta_2{}^2 + \ldots \eta^2{}_s).$$

Tout comme dans le cas précédent l'état d'un vibrateur était représenté dans un plan ξ, η, il peut l'être maintenant dans un espace à $2s$ dimensions $(\xi_1, \ldots, \eta_s)$. Au lieu de l'anneau elliptique $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ nous aurons maintenant une „couche ellipsoïdale" dans cet espace, et les anneaux R_0, R_1, R_2, ... seront remplacés par des couches ellipsoïdales déterminées, que nous représenterons par les mêmes lettres. Nous devrons surtout remarquer que le volume de la couche ellipsoïdale $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ est proportionnel à $\varepsilon^{s-1}\, d\varepsilon$, de sorte que, si nous passons à la limite $\varepsilon_0 = 0$, les volumes de R_0, R_1, R_2, R_3 sont entr'eux comme

$$0,\ 1^{s-1},\ 2^{s-1},\ 3^{s-1}, \ldots$$

L'état d'un système composé de n atomes et ν vibrateurs peut maintenant être représenté dans un espace de phases à $(6n + 2\nu s)$ dimensions; mais de cet espace nous n'avons à considérer que la partie S, où il est satisfait aux conditions que chaque vibrateur doit être situé dans une des couches R_0, R_1, R_2, ... Un ensemble canonique est de nouveau défini par (4) et, si l'on songe à ce que nous avons dit tantôt du volume des couches R_0, R_1, R_2, ..., on trouve que les nombres des systèmes de l'ensemble, où un vibrateur déterminé possède 0, 1, 2, etc. éléments d'énergie, sont entr'eux comme

$$0,\ 1^{s-1} e^{-\frac{a}{\Theta}},\ 2^{s-1} e^{-\frac{2a}{\Theta}},\ \text{etc.} \ldots$$

Il suit de là que l'énergie moyenne que possède un vibrateur déterminé dans les systèmes de l'ensemble est

$$\bar{\varepsilon}_v = a \cdot \frac{1^s e^{-\frac{a}{\Theta}} + 2^s e^{-\frac{2a}{\Theta}} + 3^s e^{-\frac{3a}{\Theta}} + \ldots}{1^{s-1} e^{-\frac{a}{\Theta}} + 2^{s-1} e^{-\frac{2a}{\Theta}} + 3^{s-1} e^{-\frac{3a}{\Theta}} + \ldots} \tag{11}$$

et cette valeur peut être considérée aussi comme celle de l'énergie moyenne d'un vibrateur dans un système réel.

L'énergie interne d'un atome-gramme est donc $N\bar{\varepsilon}_v$, ce qui devient, pour $s = 3$ [1]),

[1]) Ce cas a également été traité par EINSTEIN.

$$Na\frac{e^{\frac{2a}{kT}}+4\,e^{\frac{a}{kT}}+1.}{e^{\frac{2a}{kT}}-1} \tag{12}$$

L'expression (11) se distingue de (8) en ceci, que pour $\Theta = 0$ et $T = 0$ elle prend la valeur a. Même dans le cas $s = 3$, contrairement à ce que nous avons trouvé pour le vibrateur linéaire, il resterait au zéro absolu une certaine énergie, qui pour chaque vibrateur serait d'un élément en moyenne.

Quant à la chaleur spécifique, en différentiant (12) par rapport à T nous trouvons qu'elle est égale à

$$c = 4\,R\left(\frac{a}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{a}{kT}}\left(e^{\frac{2a}{kT}}+e^{\frac{a}{kT}}+1\right)}{\left(e^{\frac{2a}{kT}}-1\right)^2}. \tag{13}$$

Pour $T = \infty$ nous en déduisons, de même que de (10), $c = 3\,R$, et pour $T = 0$ nous trouvons $c = 0$. Cependant les formules (10) et (13) ne donnent pas la même valeur de la chaleur spécifique à basse température, ces valeurs sont entr'elles comme 3 : 4. En effet, la formule (10) donne

$$c = 3\,R\left(\frac{a}{kT}\right)^2 e^{-\frac{a}{kT}}$$

et la formule (13)

$$c = 4\,R\left(\frac{a}{kT}\right)^2 e^{-\frac{a}{kT}}. \tag{14}$$

Cette différence, cependant, ne nous obligerait pas à préférer la formule (10) à la formule (13).

La formule (11) se prête mal à une discussion générale. Mais on peut démontrer qu'à haute température elle devient [1]):

---

[1]) Posons

$$\frac{a}{\Theta} = x \quad , \quad e^x - 1 = y \quad , \quad f = \frac{1}{y}.$$

Nous pouvons alors écrire

$$\overline{\varepsilon_v} = s\,\Theta,$$

d'où il suit que l'énergie d'un atome-gramme est

$$s\,R\,T.$$

De (11) on déduit comme valeur de la chaleur spécifique d'un atome-gramme à une très basse température

$$c = 2^{s-1} R \left(\frac{a}{kT}\right)^2 e^{-\frac{a}{KT}}, \tag{15}$$

ce qui se réduit à (14) pour $s = 3$.

7. Dans les cas traités aux §§ 5 et 6 il suffit aussi, pour que l'ensemble canonique soit stationnaire, que le théorème de Liouville soit applicable aux chocs entre atomes et vibrateurs. Nous ferons encore remar-

---

$$\overline{\varepsilon_v} = -a\,\frac{\dfrac{d^s f}{dx^s}}{\dfrac{d^{s-1} f}{dx^{s-1}}} = -a\,\frac{\left[(y+1)\dfrac{d}{dy}\right]^s f}{\left[(y+1)\dfrac{d}{dy}\right]^{s-1} f}.$$

Si l'on développe le dénominateur, on obtient une expression de la forme

$$(y+1)^{s-1}\frac{d^{s-1}f}{dy^{s-1}} + \alpha\,(y+1)^{s-2}\frac{d^{s-2}f}{dy^{s-2}} + \\ + \beta\,(y+1)^{s-3}\frac{d^{s-3}f}{dy^{s-3}} + \ldots + (y+1)\frac{dy}{df},$$

qui, si Θ est très grand, donc y très petit, se réduit au premier terme. Une chose semblable se présente pour le numérateur, de sorte qu'on a, aux températures élevées

$$\overline{\varepsilon_v} = -a\,\frac{\dfrac{d^s f}{dy^s}}{\dfrac{d^{s-1} f}{dy^{s-1}}} = \frac{as}{y} = \frac{as}{e^x - 1},$$

ce qui peut encore s'écrire

$$\overline{\varepsilon_v} = \frac{as}{x} = s\,\Theta.$$

quer que dans la formule (7), par laquelle nous avons exprimé ce théorème, dS et dS' sont des éléments dans l'espace de phases qui contient les coordonnées et moments de toutes les particules du système. Si le choc qui se produit dans l'intervalle de temps τ s'effectue entre l'atome A et le vibrateur V, nous pouvons poser avant le choc

$$dS = dS_{A,V}\overline{dS},$$

où $dS_{A,V}$ est l'espace construit avec les coordonnées et moments de A et de V et $\overline{dS}$ un espace semblable pour les coordonnées et moments des autres atomes et vibrateurs. Si dans l'intervalle τ il ne se produit pas d'action entre A et V d'un côté et les autres particules de l'autre, on a encore

$$dS' = dS'_{A,V}\overline{dS'}.$$

Comme

$$\overline{dS} = \overline{dS'}$$

pour les dernières particules, ainsi qu'il résulte des équations d'Hamilton, la condition (7) se transforme en

$$dS_{A,V} = dS'_{A,V}. \tag{16}$$

Maintenant elle ne contient plus que des grandeurs qui se rapportent au vibrateur et à l'atome qui s'entrechoquent.

Remarquons encore que, si la relation (16) est satisfaite dans tous les cas, qu'il y ait un, deux ou plusieurs éléments d'énergie qui passent dans le choc, on peut laisser indéterminé, dans les considérations du § 4, le nombre d'éléments d'énergie qui sont échangés.

Je dirai encore quelques mots d'une tentative, d'ailleurs infructueuse, que j'ai faite pour rendre compte de l'équation (16). On peut faire l'hypothèse suivante. Dans la rencontre d'un atome et d'un vibrateur, ces particules agissent l'une sur l'autre suivant les règles ordinaires de la mécanique, de sorte que les équations d'Hamilton sont applicables; mais il y a des circonstances dans lesquelles cette action ne se produit pas, et alors le mouvement continue comme s'il n'y avait pas de forces réciproques, l'atome traversant p. ex. le vibrateur; il se peut aussi que l'action cesse à un moment donné, après avoir eu lieu pendant quelque temps. Pour préciser, supposons que nous connaissions les forces qu'un atome et un vibrateur *peuvent* exercer l'un sur l'autre, et que, dans

l'hypothèse que ces forces agissent réellement, nous calculions l'allure du choc. Soit, à un moment donné, ε l'énergie du vibrateur ainsi déterminée (c'est-à-dire la somme de son énergie cinétique et de l'énergie potentielle correspondant à ses propres forces internes), par contre $\bar{\varepsilon}$ son énergie au commencement du choc. Si pendant toute la durée de l'action réciproque supposée la valeur absolue de la différence $\varepsilon - \bar{\varepsilon}$ reste au-dessous de l'élément d'énergie a, l'action réciproque n'aura pas lieu. Au contraire, si dans le calcul mentionné $|\varepsilon - \bar{\varepsilon}|$ atteint à un certain moment la valeur a, l'action cesse à ce moment, à moins que par une prolongation de cette action, l'énergie puisse varier de $2a$, ou $3a$ etc., en quel cas on pourrait admettre que l'action continue jusqu'à ce qu'il en soit ainsi; à cet égard on aurait à compléter l'hypothèse d'une manière ou d'une autre.

Il est clair que cette hypothèse, quelque étrange qu'elle puisse paraître, a l'avantage d'indiquer sans ambiguité ce qui doit arriver, et qu'elle conduit à l'équation (16).

Mais on se heurte à cette difficulté qu'il n'est pas possible de montrer (voir § 4) que des systèmes ne sont pas entrés dans l'élément de volume dS' d'une autre façon que par le choc considéré, et que par conséquent, malgré la valabilité de (7), on ne peut pas démontrer que l'ensemble canonique est stationnaire.

8. Dans ce qui précède il n'a pas été question de rayonnement. Au sujet de celui-ci je me contenterai de faire les remarques suivantes.

a. On peut se figurer, en faisant p. ex. usage du modèle imaginé par Haas, que par l'intermédiaire d'un vibrateur l'émission et l'absorption du rayonnement ne se fassent que par éléments entiers d'énergie. Or, si l'on imagine un système composé: 1°. d'éther et d'un vibrateur enfermés dans une enceinte absolument réfléchissante, 2°. de matière pondérable, on peut admettre que dans un „choc" un élément d'énergie passe de 1 à 2 ou inversement, et l'on peut essayer de développer une théorie, analogue aux considérations précédentes, mais où la partie 1 du système joue le rôle du vibrateur dont il s'agissait. On n'arrive cependant pas de cette façon à un résultat satisfaisant, parce que le système 1 a un grand nombre de modes de mouvement avec la fréquence n du vibrateur et parce que, si un élément d'énergie est absorbé, cet élément est enlevé à tous les modes de mouvement ensemble et non à l'un d'entr'eux seulement. Le cas a quelque analogie avec celui, traité au § 6, du vibrateur

à s degrés de liberté de même fréquence; nous avons trouvé alors que la variation d'énergie de vibration d'un pareil vibrateur peut être proportionnelle à 2^{s-1} (voir équ. (15)), tandis que pour arriver à une formule de rayonnement acceptable il faudrait que l'énergie totale propre aux s modes de mouvement de l'éther, et aussi le changement apporté dans cette énergie par une élévation donnée de température, fussent proportionnels à s.

b. L'état de vibration que prend un système de vibrateurs à une température donnée doit être le même, que cet état soit produit par des chocs de molécules gazeuses ou sous l'influence du rayonnement. Or Einstein a remarqué que, si l'on admet pour le rayonnement noir la formule de Planck, et que l'on calcule à l'aide des équations électromagnétiques ordinaires l'influence du rayonnement sur un vibrateur électromagnétique, p. ex. un électron vibrant, on trouve pour l'énergie d'un vibrateur linéaire la valeur donnée par (5). Si l'on effectue le même calcul pour un vibrateur à trois degrés de liberté équivalents, p. ex. pour un électron qui peut être écarté dans toutes les directions de sa position d'équilibre, en étant toujours soumis à la même force quasi-élastique, on trouve pour l'énergie une valeur triple de (5) et non l'expression (12), à laquelle nous sommes arrivés. Cela prouve, ou bien que l'énergie d'un pareil vibrateur ne peut pas être déduite de la façon indiquée de la formule de rayonnement de Planck, ou bien que la méthode des ensembles canoniques ne peut pas être appliquée de la façon dont nous l'avons fait au § 6.

9. Puisque la façon dont un atome et un vibrateur agissent l'un sur l'autre nous est complètement inconnue, il se peut que la formule de Liouville (16) ne soit pas applicable dans un choc, et doive être remplacée par exemple par une formule de la forme

$$F(g, s)\, dS_{A,V} = F(g', s)\, dS'_{A,V}, \tag{17}$$

où s est le nombre de dégres de liberté du vibrateur, tous avec la même fréquence, g le nombre d'éléments d'énergie que ce vibrateur possède avant le choc et g' le nombre d'éléments qu'il a après. Introduisant l'égalité (17), en choisissant pour F l'une ou l'autre fonction déterminée, on peut opérer encore avec des ensembles canoniques de systèmes; mais on doit alors introduire dans l'expression (4), qui définit un tel ensemble, le facteur

$$F(g_1,s)\,F(g_2,s)\ldots F(g_\nu,s),$$

où $g_1, g_2, \ldots, g_\nu$ sont les nombres d'éléments d'énergie propres aux ν vibrateurs d'un système situé dans dS. Au moyen de (17) on démontre aisément que *cet* ensemble canonique-*ci* est stationnaire.

La formule (11) pour l'énergie moyenne d'un vibrateur doit alors être remplacée par

$$\overline{\varepsilon_v} = a\,\frac{\sum\limits_{g=0}^{g=\infty} g^s F(g,s)\,e^{-\frac{ga}{\Theta}}}{\sum\limits_{g=0}^{g=\infty} g^{s-1} F(g,s)\,e^{-\frac{ga}{\Theta}}}. \tag{18}$$

Or, la question est de savoir s'il est possible de choisir la fonction F de telle facon, que cette expression devienne égale à s fois l'énergie moyenne d'un vibrateur linéaire, représentée par (5). Posant $\frac{a}{\Theta} = x$ et représentant par ψ le dénominateur de (18) il faut pour cela que

$$-a\,\frac{\frac{d\psi}{dx}}{\psi} = sa\,\frac{1}{e^x-1}.$$

Il s'ensuit que, si on laisse de côté un facteur numérique sans importance,

$$\psi = (1-e^{-x})^{-s}.$$

Si l'on développe cette expression selon les puissances ascendantes de e^{-x}, on trouve que l'on doit avoir

$$F(g,s) = \frac{s(s+1)\ldots(s+g-1)}{1.2\ldots g}\,g^{1-s}.$$

Admettant ceci,— et dans cet ordre d'idées il serait difficile de faire autrement,— la difficulté que nous avons rencontrée dans le cas $s=3$ est vaincue et l'on pourrait même essayer de développer l'idée énoncée dans le § 8 *a*.

L'inconvénient résultant du fait que pour $s > 1$, $F(0,s) = \infty$ pourrait être évité en opérant d'abord avec les intervalles (1) et en posant $\varepsilon_0 = 0$ dans les résultats seulement.

DÉCOMPOSITION MAGNÉTIQUE DES SPECTRES DU NICKEL, DU COBALT ET DU FER,

PAR

Mlle. I. M. GRAFTDIJK.

Introduction.

La décomposition magnétique du spectre du fer a été étudiée par Mme. H. B. van Bilderbeek—van Meurs [1]), entre les limites λ 2300 à λ 4500. J'ai poursuivi cette étude jusqu'à $\lambda = 6500$. Comme on a reconnu qu'il existe une relation entre la décomposition des spectres de divers éléments, appartenant à un même groupe suivant la classification de Mendeléeff, j'ai examiné ensuite les spectres du nickel et du cobalt.

L'étude du phénomène de Zeeman dans les divers spectres est ordinairement divisée en deux parties, la première partie comprenant les raies ultraviolettes et violettes, la seconde les raies de longueur d'onde plus grande. Pour la première partie de l'étude on se sert généralement d'un réseau de Rowland, pour la seconde du spectroscope à échelon. Les avantages du second appareil sont son pouvoir séparateur plus grand et sa plus grande intensité. Par contre, il présente deux grands désavantages. On ne peut étudier en une fois qu'une petite région du spectre, parce que les spectres des divers ordres se superposent. Les raies spectrales s'observent donc dans des conditions différentes, ce qui rend beaucoup moins précise la comparaison des décompositions. Le second défaut, c'est qu'une grande partie du rayonnement est absorbée lors de son passage à travers les plaques de verre, ce qui fait que ce spectroscope ne peut être utilisé que pour la partie visible du spectre.

Lorsque le réseau de Rowland est installé suivant la méthode de

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 15, 353, 1911.

RUNGE et ABNEY, une grande partie du spectre peut être observée en une fois. Mais en comparaison du spectroscope à échelon le réseau a un faible pouvoir séparateur et une faible intensité. Toutefois, dans l'examen des spectres violet et ultraviolet ces inconvénients ont peu d'importance. Les plaques photographiques sont très sensibles pour ces rayons, de sorte que les raies spectrales peuvent être parfaitement photographiées dans les ordres supérieurs. Comme la décomposition est à peu près proportionnelle à l'ordre, les raies sont alors suffisamment décomposées pour que l'on puisse faire des mesures.

Pour les raies de longueur d'onde supérieure à 4400 la photographie est difficile. Bien que les plaques de WRATTEN et WAINWRIGHT constituent déjà une importante amélioration, on n'est pas encore parvenu à préparer des plaques particulièrement sensibles aux rayons verts, jaunes et rouges. Si l'examen se fait au moyen d'un réseau de ROWLAND, on doit exposer pendant très longtemps. Il m'est arrivé de devoir exposer pendant 18 heures environ pour photographier les raies de longueur d'onde relativement grande.

Dans mes expériences je me suis toujours servie du dispositif que Mme. VAN BILDERBEEK—VAN MEURS a établi dans le laboratoire de physique d'Amsterdam.

Mme. VAN BILDERBEEK a examiné le spectre du fer entre les limites λ 2300—λ 4500. J'ai poursuivi cet examen jusqu'à λ 6500. Mes données sont arrangées de telle façon, qu'on peut les employer comme suite à ses tableaux. J'ai examiné en outre le spectre du nickel de λ 2300 à λ 6300 et le spectre du cobalt de λ 3300 à λ 4200.

Mme. VAN BILDERBEEK a déjà donné en détail la description de son appareil. Je le rappellerai rapidement pour pouvoir mentionner les changements que j'y ai apportés.

Le réseau, la fente et le spectre sont situés sur un cercle, dont le diamètre est égal au rayon de courbure du réseau. Devant la fente se trouve une lentille cylindrique, qui projette sur la fente une image de la source lumineuse. Celle-ci est placée dans une chambre voisine et le faisceau lumineux tombe sur la lentille à travers une ouverture dans la muraille. La source lumineuse était une étincelle jaillissant entre des électrodes du métal dont il s'agissait d'étudier le spectre. Les electrodes étaient des lamelles, fixées de telle façon sur les pièces polaires de l'aimant, qu'elles se croisaient à angle droit au milieu des pôles. Les lamelles étaient fixées au moyen de vis dans des morceaux d'ébonite,

collés aux pièces polaires. Ces morceaux d'ébonite étaient percés d'une ouverture par laquelle passait le pôle. Une des lamelles était reliée à la terre par l'intermédiaire de l'aimant, l'autre était isolée à l'aide de mica.

L'étincelle était produite par le courant de décharge du circuit secondaire d'un inducteur de Ruhmkorff; dans ce circuit se trouvaient une bobine de self-induction et un condensateur. La self-induction avait pour but d'affaiblir le plus possible les raies de l'air et d'augmenter la netteté du spectre métallique, conformément aux résultats de SCHUSTER et HEMSALECH [1]). Comme condensateur je me suis servie, non pas de bouteilles de Leyde, mais d'une série de plaques couvertes de feuilles d'étain.

Le courant alternatif dans le fil primaire de la bobine d'induction avait une intensité d'environ 6 amp. Ce circuit primaire contenait une résistance et un ampèremètre.

Au lieu de l'électro-aimant du musée TEYLER j'ai pu me servir d'un électro-aimant annulaire de DU BOIS. Le champ magnétique fourni par cet instrument était plus homogène. L'aimant se trouvait sur une table, qui pouvait être aisément déplacée dans tous les sens.

Lorsque j'eus constaté la difficulté qu'il y avait à photographier le spectre jaune et rouge, j'ai tâché d'augmenter le plus possible l'intensité des raies. L'étincelle fut rendue aussi forte que possible par un réglage convenable du condensateur et de la self-induction. La fente, qui en section avait la forme suivante , fut remplacée par une autre, de cette forme-ci . Par la forme de la 1ère fente, une partie de la lumière était réfléchie.

Lorsque la nouvelle fente fut mise en usage, je vérifiai si elle se trouvait dans la bonne position.

L'installation était très stable, ainsi qu'on put le constater dans les longues expositions. Après un éclairement de 18 heures, réparties sur 3 jours, les raies étaient encore parfaitement nettes. Tel n'était cependant le cas que si la température changeait peu.

Pour pouvoir fixer séparément les vibrations parallèles et perpendiculaires aux lignes de force, j'ai placé devant la lentille un rhomboèdre de calcite. Il suffisait de déplacer un peu la lentille pour faire

---

[1]) A. SCHUSTER et G. HEMSALECH. On the constitution of the electric spark; *Phil. Trans.*, 193 *A*, 189—213, 1899.

G. HEMSALECH. Sur les spectres des décharges oscillantes; *Comptes rendus*, 129, 285—288, 1899.

tomber sur la fente tantôt l'une, tantôt l'autre des deux images.

Dans toutes les expériences je me suis servie de plaques WRATTEN et WAINWRIGHT.

I. SPECTRE DU FER.

L'aimantation du fer, lorsqu'il est placé entre les pôles d'un aimant, a toujours gêné l'examen du spectre du fer. Lorsqu'on fait jaillir l'étincelle verticalement entre deux baguettes de fer, ces baguettes ne restent pas en place par la forte attraction de l'aimant. En outre l'étincelle est soufflée hors du champ par les forces électromagnétiques. Si l'on fait en sorte que l'étincelle jaillisse dans une direction horizontale, donc dans la direction des lignes de force, les pôles de l'aimant doivent être trop fortement écartés l'un de l'autre et le champ devient trop faible. L'emploi des lamelles, dont j'ai parlé dans l'introduction, ne donne pas non plus de bons résultats. Au bout de quelque temps les lamelles s'infléchissent l'une vers l'autre par la forte attraction et l'intensité de l'étincelle devient trop petite.

L'examen devient beaucoup plus facile si l'on fait usage d'acier au manganèse. Dans cet alliage le fer a perdu son pouvoir magnétique. L'acier au manganèse est fabriqué en baguettes rondes d'environ 4 mm. de diamètre. Comme il redevient magnétique par la forge, les lamelles durent être obtenues à la lime. Grâce à l'usure des lamelles par le passage de l'étincelle le champ restait constant, ce qui autrement n'aurait pas été le cas pendant la longue durée d'exposition.

Pour ne pas être gêné par les raies de longueur d'onde plus faible que 4300, celles-ci furent éliminées par l'interposition devant la fente d'un tube rempli de ferrocyanure de potassium.

Certaines raies étaient déjà suffisamment décomposées dans le premier ordre pour y permettre des mesures. Théoriquement la décomposition est proportionnelle au carré de la longueur d'onde; mais l'expérience a appris que cette loi n'est exacte qu'approximativement. Quelques raies seulement ont été examinées à la fois dans le 1er et le 2d ordre, la plupart dans un des deux ordres seulement.

Pour déterminer l'intensité du champ j'ai comparé la décomposition des raies λ 4308,96 et 4325,97 avec les résultats obtenus par Mme VAN

BILDERBEEK. Les champs magnétiques dont elle fit usage étaient en moyenne 1,177 fois plus forts que les miens. J'ai donc multiplié mes résultats par 1,177 pour rendre mes tableaux d'accord avec les siens; les décompositions que j'ai observées étaient ainsi réduites à 32040 gauss.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un comparateur de ZEISS. J'ai installé quatre fois sur une même raie; deux fois la raie fut déplacée de gauche à droite, jusqu'à ce qu'elle coïncidait avec le milieu des fils du réticule, et deux fois en sens contraire. La distance des composantes fut évaluée en 10^{-3} mm. Pour chaque plaque on examina quelle était la différence de longueur d'onde qui correspondait à 1 mm. Mme VAN BILDERBEEK avait déjà montré que sur un espace de $7\,^1/_2$ cm. (grandeur des plaques photographiques) la différence de longueur d'onde des raies pouvait être considérée comme proportionnelle à leur distance sur la plaque.

Pour les raies bien nettes l'erreur de pointage était faible. L'erreur moyenne pour ces raies était inférieure à 0,01 mm. Là où l'erreur dépassait 0,02 mm., j'ai exprimé le résultat par deux décimales seulement.

On doit à EXNER et HASCHEK et à EDER et VALENTA des tables du spectre d'étincelle du fer. Les premières s'étendent seulement jusqu'à 4600 et les autres ne commencent qu'à 5800. Voilà pourquoi les longueurs d'onde et les intensités ont été empruntées aux tables du spectre de l'arc de KAISER et RUNGE. J'ai indiqué dans une colonne à part les intensités que j'ai trouvées pour le spectre de l'étincelle. Conformément aux tables de KAISER et RUNGE j'ai posé la plus forte intensité égale à 1; actuellement c'est généralement la plus faible intensité que l'on pose égale à 1.

Dans les tableaux suivants $\delta\lambda$ est la différence de longueur d'onde entre les deux composantes vibrant perpendiculairement et parallèlement aux lignes de force.

Spectre du fer.

λ	I d'après K. et R.	I du spectre d'étincelle	$\delta\lambda$ vibr. ⊥ l.d.f.	$\delta\lambda$ vibr. // l.d.f.	$H = 32040$ $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$ vibr. //	$H = 32040$ $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$ vibr. ⊥
4307,96	1	3	0,643	0	10,81	0
4325,92	1	2	0,524	0	8,74	0
4383,70	1	1	0,674	0	10,95	0
4404,88	1	2	0.678	0	10,91	0
4415,27	1	3	0,684	0	10,95	0
4451,71	5	7	0,804	0	12,66	0
4466,70	2	7	0,76	0	11,89	0
4476,20	1	9	0,610	0	9,50	0
4494,67	2	9	0,83	0	12,8	0
4522,72	6	10	0,54	0	8,3	0
4528,78	1	5	0,797	0	12,13	0
4549,57	4	7	0,646	0	9,74	0
4556,22	2	10	0,87	0	13,1	0
4583,93	5	4	9,786	0	11,68	0
4754,16	4	7	1,037	0	14,32	0
4765,98	6	7	0,754	0	10,36	0
4767,13	6	9	0,80	0	11,0	0
4783,56	4	5	1,327	0	18,10	0
4823,63	4	7	0,861	0	11,55	0
4891,62	1	7	0,81	0	10,6	0
4920,63	1	5	0,826	0	10,65	0
4924,89	5	6	1,197	0	15,40	0
4957,80	2	4	0,901	0	11,44	0
5018,53	4	5	1,479	0	18,33	0
5167,50	1	5	0,879	probablement décomposée	10,27	
5169,09	3	5	0,98	décomposée	11,45	
5227,33	1	6	0,88	décomposée	10,1	
5233,05	1	6	1,09	0	12,4	0
5269,65	1	2	1,037	probablement décomposée	11,66	

Spectre du fer (suite.)

λ	I d'après K. et R.	I du spectre d'étincelle	$\delta\lambda$ vibr. $\perp$ l.d.f.	$\delta\lambda$ vibr. // l.d.f.	$H = 32040$ $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$ vibr. //	$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$ vibr. $\perp$
5324,31	1	6	1,07	décomposée	11,8	
5328,15	1	2	0,94	décomposée	10,3	
5371,62	1	5	0,74	décomposée peut-être	8,0	
5397,27	1	5	1,36	0	14,6	0
5429,74	1	6	1,46	0	15,4	0
5586,92	1	6	1,19	0	11,9	0
5615,81	1	4	1,18	0	11,7	0
6400,13	1	3	1,65	0	12,6	0
6495,13	1	3	1,21	0	8,9	0

Dans les quadruplets la décomposition pour les vibrations parallèles aux lignes de force était trop faible pour être mesurée.

Les raies 6495,13, 6400,13, 5586,92 et 5429,74 avaient une très faible intensité sur les plaques. La raie 5371,62 n'apparaissait qu'au 1er ordre et la distance des composantes était très petite. Pour ces 5 raies les résultats ne sont donc qu'approximatifs.

Outre les raies 4307,96 et 4325,92, qui ont servi à déterminer l'intensité du champ, le tableau précédent contient encore quelques raies dont la décomposition a également été examinée par Mme van Bilderbeek. J'ai fait dans le tableau suivant la comparaison des valeurs de $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$ pour ces raies. On trouve dans la dernière colonne le rapport des deux valeurs.

λ	$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$		Rapport.
	VAN BILDERBEEK	GRAFTDIJK	
4383,70	11,10	10,94	1,014
4404,88	10,93	10,91	1,002
4415,30	10,6	10,95	0,968
4528,78	11,6	12,13	0,956

Pour les deux dernières raies Mme v. B. n'a donné ses valeurs qu'à une décimale près, ce qui prouve qu'elle n'a pas pu viser exactement ces raies. Dans mes expériences la durée d'exposition était beaucoup plus longue et les raies étaient très nettes.

M. A. KING ayant publié récemment un examen détaillé du spectre du fer [1]), j'ai eu l'occasion de comparer quelques décompositions. M. KING ne communique que les valeurs de $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$. Il a opéré dans un champ de 16000 gauss; j'ai ramené ses résultats à une intensité de 32000.

[1]) A. KING. The influence of a magnetic field upon the spark spectra of iron and titanium; summary results. *Astrophys. Journ.*, vol. 34, 1911.

Voir aussi: A. KING. The correspondance between Zeeman-effect and pressure displacement for the spectra of iron, chromium and titanium. *Astroph. Journ.* vol. 31. June 1910.

λ	$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$	
	KING.	GRAFTDIJK.
4307,96	10,78	10,81
4325,92	8,18	8,74
4383,70	10,79	10,95
4404,88	10,75	10,91
4415,27	10,84	10,95
5324,31	14,2	11,8
5328,15	10,3	10,3
5371,62	8,9	8,0
5397,27	13,5	14,6
5429,74	12,9	15,4
6400,13	12,2	12,6

Les valeurs de $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$ exprimées avec deux décimales concordent bien. Pour les autres l'accord est moins bon, ce qui tient sans doute à la faible intensité de ces raies.

M. HARTMANN [1]) a examiné 16 raies du fer à l'aide d'un spectroscope à échelon; parmi ces 16 raies il y en a 11 qui figurent dans mon tableau. Dans le tableau suivant je compare les valeurs de $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$ trouvées par M. HARTMANN avec les miennes.

[1]) W. HARTMANN: Das ZEEMAN-Phaenomenon im sichtbaren Spectrum von Kupfer, Eisen, Gold und Chrom. Diss. Halle 1907.

λ	$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$		Quotient.
	HARTMANN.	GRAFTDIJK.	
4307,96	10,12	10,81	1,068
4325,92	8,62	8,74	1,013
4383,70	9,98	10,95	1,096
4404,88	10,26	10,91	1,063
4415,27	10,48	10,95	1,045
4957,80	11,12	11,44	1,029
5227,33	12,02	10,1	0,840
5233,05	11,06	12,4	1,121
5429,74	9,81	15,4	1,570
5586,92	9,01	11,9	1,321
5615,81	10,52	11,7	1,111

Pour les raies à grande longueur d'onde il y a une grande différence entre les valeurs de M. HARTMANN et les miennes; mais pour les autres aussi l'accord est moins satisfaisant qu'entre les résultats de Mme VAN BILDERBEEK, de KING et les miens.

II. SPECTRE DU NICKEL.

J'ai examiné d'abord les raies à longueurs d'onde de 2300 à 4500. Afin d'obtenir aussi autant que possible les raies faibles, les plaques ont été exposées pendant 5 $^1/_2$ h. Les décompositions ont été mesurées dans divers ordres, à partir du second. J'ai attribué des poids différents aux valeurs ainsi obtenues. Si la décomposition dans le 2^d^ ordre est faible, on doit accorder une plus grande importance aux résultats obtenus dans les ordres supérieurs. Ainsi p. ex. pour la raie 3057,79 les décompositions dans le 2e, le 3e et le 4e ordre étaient successivement de 112, 126 et 123. J'ai accordé aux deux dernières valeurs deux fois plus de poids qu'à la 1ère, ce qui donne en fin de compte 122. J'ai fait attention aussi à l'intensité des raies dans les divers ordres. Ainsi, pour la raie 3217,95 les décompositions dans le 2e, le 3e et 4e ordre sont 0,353, 0,354 et 0,376. Mais dans le 4e ordre la visée des composantes était moins précise; j'ai

donc attribué aux deux premières valeurs deux fois plus de poids, ce qui a donné comme résultat 0,358.

Pour la plupart des raies l'erreur de visée était petite. L'erreur moyenne était généralement moindre que 0,01 mm.

L'intensité du champ a été déterminée en photographiant en même temps les raies du zinc. Dans ce but on avait soudé une lamelle de zinc à une des électrodes en nickel. Comme l'intensité des raies du zinc est très forte, une mince lamelle suffisait. Une fois que la lamelle était fondue, l'étincelle jaillissait entre deux électrodes de nickel. COTTON et WEISS ont trouvé pour les raies du zinc $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} = 1{,}875 . 10^{-4}$ en moyenne. Le $\delta\lambda$ étant connu, on pouvait donc déduire de là H. Pour les épreuves où les vibrations étaient perpendiculaires aux lignes de force, H était égal à 26230 gauss. Les autres valeurs ont été réduites à cette intensité du champ.

Comme impuretés le nickel contenait *Fe, Cu, Co* et *Cr*, ce qui a permis de déterminer encore l'intensité du champ, en comparant les décompositions des raies du fer avec les valeurs trouvées précédemment. J'ai obtenu ainsi comme résultat 26090 gauss. La différence est donc inférieure à 1 %.

J'ai examiné ensuite le spectre à partir de λ 4300. La durée d'exposition était d'environ 18 heures. L'intensité du champ fut déterminée en comparant les décompositions des fortes raies entre 4300 et 4500 avec les valeurs trouvées dans l'examen précédent. Les décompositions étaient 1,015 fois plus fortes, de sorte que l'intensité du champ était de 1,015 $\times$ 26230 gauss. Pour établir une continuité dans les tableaux, j'ai ramené les résultats à une intensité de 26230 gauss.

Jusqu'à λ 5477,12 les raies n'étaient pas suffisamment décomposées dans le 1er ordre pour y être mesurées. Les mesures n'ont donc été faites que dans le 2^{d} ordre. Les raies à longueur d'onde plus grande que 5477,12 ont toutes pu être photographiées dans le 1er ordre, la décomposition y étant suffisamment grande.

Les longueurs d'onde et les intensités ont été empruntées aux tableaux de EXNER et HASCHEK, du moins aussi loin que ces tableaux s'étendent. Au-dessus de λ 4715,94 j'ai fait usage des tableaux du spectre d'étincelle de EDER et VALENTA, qui s'étendent de λ 4459,22 à 6772,67.

Le tableau suivant est arrangé de la même façon que celui du spectre du fer.

Spectre du nickel. $H = 26230$

λ	I	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$.	
		vibr. $\perp$ l. d. f.	vibr. // l. d. f.	vibr. $\perp$	vibr. //
2375,51	8	0,20	0	13,5	0
94,68	15	0,18	probablement décomposée	11,97	
2416,21	15	0,17	0	11,1	0
37,98	10	0,25	0	16,0	0
73,28	5	0,26	0	16,2	0
2511,00	10	0,214	peut-être décomposée	12,94	
46,01	6	0,20	0	11,8	0
2944,03	2	0,40	0	17,6	0
81,81	3	0,36	0	15,4	0
84,30	2	0,31	0	13,3	0
92,75	2	0,415	0	17,66	0
94,60	3	0	0	0	0
3002,65	5	0,295	0	12,48	0
03,76	4	0,248	décomposée	10,48	
12,14	5	0,234	0	9,83	0
19,27	2	0,300	0	12,55	0
32,00	1	0,31	0	12,9	0
38,09	4	0,300	0	12,39	0
50,99	6	0,272	0	11,14	0
54,46	4	0,252	0	10,30	0
57,79	4	0,122	0	4,97	0
64,76	2	0,302	0	12,26	0
80,90	2	0,25	0	10,04	0
87,20	2	0,31	décomposée	12,41	
97,26	2	0,298	0	11,84	0
99,26	2	0,228	0	9,05	0
3101,70	4	0,331	0	13,12	0
02,02	3	0,272	0	10,77	0
05,60	2	0,176	0	6,96	0
14,25	2	0,31	0	12,2	0

$H = 26230$ *Spectre du nickel (suite).*

λ	I	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$	
		vibr. ⊥ l. d. f.	vibr. // l. d. f.	vibr. ⊥	vibr. //
3134,21	4	0,312	0	12,11	0
97,24 *Cr?*	2	0,37	0	13,8	0
3214,21	1	0,390	0	14,39	0
17,95	2	0,358	0	13,18	0
21,80	2	0,42	0	15,4	0
25,18	2	0,366	0	13,41	0
33,05	3	0,302	0	11,01	0
34,76	2	0	0	0	0
43,20	3	0,334	0,160	12,11	5,80
47,66 *Cu*	30	0,333	0	12,04	0
50,90	2	0,258	0	9,31	0
71,27 *Va?*	1	0,32	0	11,4	0
74,08 *Cu*	20	0,376	décomposée	13,37	
3312,46	2	0,309	0	10,74	0
15,80	3	0,267	0	9,26	0
20,41	3	0,318	0	11,00	0
22,46	3	0,405	0	13,99	0
50,56	1	0,320	0	10,87	0
59,24	1	0,364	0	12,30	0
61,71	3	0,297	0,182	10,02	6,14
65,90	3	0,420	0	14,13	0
66,31	3	0,331	0	11,14	0
66,92	4	0,405	0	13,62	0
70,71	2	0,355	0	11,91	0
72,14	3	0,299	0	10,03	0
74,13	2	0,408	0	13,67	0
74,36	2	0,40	0	13,4	0
74,77	3	0,36	0	12,1	0
80,74	6	0,315	0	10,51	0
81,04	2	0,280	0	9,34	0

Spectre du nickel (*suite*). $H = 26230$

λ	I	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$.	
		vibr. $\perp$ l. d. f.	vibr. // l. d. f.	vibr. $\perp$	vibr. //
3391,20	4	0,382	0	12,66	0
93,16	7	0,399	0	13,21	0
3401,30	1	0,42	0	13,84	0
03,45 *Cr?*	1	0,415	0	13,67	0
07,43	2	0,401	0,188	13,17	6,17
09,70	1	0,445	0	14,60	0
13,61	3	0,496	0	16,23	0
14,05	2	0,364	0	11,91	0
14,91	10	0,39	décomposée	12,7	
23,88	5	0,198	0	6,44	0
33,70	6	0,386	0,154	12,49	4,98
37-42	5	0,393	0	12,68	0
46,41	9	0,350	0	11,24	0
53,06	5	0,391	0	12,50	0
54,29	2	0,506	0	16,17	0
58,62	10	0,30	0	9,6	0
61,84	10	0,386	0	12,28	0
65,77	1	0,421	0	13,37	0
67,63	2	0,374	0	11,86	0
69,61	2	0,501	0	15,87	0
71,50	2	au milieu doublet diffus 0,60	0,197	19,0	6,23
72,71	5	0,447	0	14,13	0
83,95	4	0,242	0	7,60	0
86,05	2	?	0,122	?	3,83
98,13	10	0,362	0	11,28	0
3501,01	4	0,358	0	11,14	0
07,84	1	0,367	0	11,37	0
10,52	10	0,21	0	6,5	0
14,13	8	0,467	0	14,42	0

$H = 26230$ *Spectre du nickel (suite).*

λ	I	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$.	
		vibr. $\perp$ l. d. f.	vibr. // l. d. f.	vibr. $\perp$	vibr. //
3515,21	10	0,346	0	10,68	0
16,32	1	0,48	0	14,8	0
18,76	1	0,39	0	12,0	0
19,90	3	0,231	0	7,11	0
24,69	15	0,409	décomposée	12,55	
28,10	2	0,37	décomposée	11,3	
48,32	3	0,464	0	14,05	0
51,70	1	0,52	0	15,7	0
61,92	2	0,39	0	11,7	0
66,55	10	0,356	0	10,67	0
72,06	3	0,358	0	10,70	0
76,91	3	0,425	0	12,66	0
81,34 *Fe*	10	0,371	0	11,03	0
88,07	2	0,278	0	8,23	0
97,86	6	0,499 0,17	0,269	14,70 5,0	7,92
3602,44	2	0,559	0	16,43	0
09,49	2	0,369	0	10,79	0
10,68	4	0,451	0,190	13,19	5,56
12,91	3	0,317	0,200	9,26	5,84
19,5	15	0,393	0	11,44	0
24,89	2	0,455	0	13,20	0
69,39	1	0,33	0	9,35	0
70,59	2	0	0	0	0
74,29	3	0,313	0,144	8,84	4,07
88,57	2	0,58	0	16,26	0
3720,09 *Fe*	10	0,409	0	11,27	0
22,62	1	0,897	0	24,68	0
35,00 *Fe*	10	0,505	0	13,80	0
36,96	3	0,355	0	9,69	0

Spectre du nickel (suite). $H = 26230$

λ	I	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$.	
		vibr. ⊥ l. d. f.	vibr. // l. d. f.	vibr. ⊥	vibr. //
3739,38	2	0,487	0	13,28	0
49,62 *Fe*	10	0,490	0	13,29	0
69,62	5	0,549	0	14,73	0
75,74	5	0,379	0	10,14	0
83,67	5	0,523	0	13,93	0
3807,29	7	0,611	0	16,07	0
31,87	2	0,286	0	7,43	0
49,69	2	0,319	0	8,21	0
58,50	8	0,441	0	11,29	0
60,12 *Fe*	6	0,577	0	14,76	0
82,07	1	0,56	0	14,2	0
89,80	2	0,45	0	11,3	0
4015,65	1	0	0	0	0
45,99 *Fe*	15	0,521	0	12,13	0
67,20	3	0 463	0	10,67	0
4288,20	2	0,516	0	10,70	0
96,07	1	0,54	0	11,1	0
4308,10 *Fe*	15	0,523	0	10,74	0
25,97 *Fe*	15	0,425	0	8,66	0
31,83	2	0,456	0	9,26	0
59,70	2	0,67	0	13,3	0
62,27	1	0,536	0	10,73	0
83,73 *Fe*	20	0,558	0	11,07	0
4401,77	15	0,579	0	11,00	0
04,95 *Fe*	15	0,551	0	10,83	0
15,30 *Fe*	10	0,538	0	10,52	0
37,13	1	0	0	0	0
59,25	5	0,517	0	9,91	0
62,65	2	0,28	0	5,4	0
70,70	5	0,469	0	8,95	0

$H = 26230$ *Spectre du nickel (suite).*

λ	I	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$.	
		vibr. ⊥ l. d. f.	vibr. // l. d. f.	vibr. ⊥	vibr. //
4547,40	1	0,52	0	9,7	0
51,50	1	0,63	0	11,6	0
92,76	3	0,475	0	8,55	0
4605,20	4	0,581	0	10,44	0
48,89	4	0,59	0	10,4	0
67,98	1	0,605	0	10,59	0
4714,67	10	0,666	peut-être décomposée	11,47	
15,95	2	0,664	0,452	11,39	7,75
31,95	1	0,43	0	7,3	0
32,67	13	0,74	0	12,6	0
52,48	3	0,79	0	13,3	0
54,97	1	0,66	0	11,1	0
56,69	4	0,741	décomposée	12,49	
64,10	3	0,677	0	13,38	0
86,73	6	0,779	décomposée	12,97	
4807,17	3	0,635	0	10,48	0
29,22	3	0,65	0	12,5	0
31,38	4	0,787	0	12,86	0
55,59	3	0,821	0	13,28	0
66,45	4	0,893	0	14,38	0
73,60	3	0,84	0	13,5	0
4904,57	4	0,740	0	11,73	0
18,54	3	0,61	0	9,6	0
36,04	3	0,52	0	8,7	0
80,35	5	0,702	0	10,78	0
84,30	5	0,483	0	7,41	0
5017,76	5	0,852	0	12,90	0
35,52	10	0,579	0	8,71	0
99,52	2	0,56	0	8,2	0
5115,58	5	0,68	0	9,9	0

Spectre du nickel (suite). $H = 26030$

λ	I	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$.	
		vibr. $\perp$ l. d. f.	vibr. // l. d. f.	vibr. $\perp$	vibr. //
5146,66	3	0,61	0	8,8	0
55,91	3	0,74	0	10,6	0
5477,12	10	0,741	0	9,42	0
5614,92	1	1,06	0	12,8	0
5715,32	2	1,16	0	13,5	0
54,89	1	1,35	0	16,09	0
61,11	1	0,99	0	11,78	0
6176,97	4	1,18	0	11,7	0
91,36	3	1,32	0	13,1	0
6256,60	3	0,74	0	7,2	0
6314,90	3	1,17	0	11,2	0
39,36	1	1,18	0	11,2	0

Les raies 3471,50 et 3597,86 donnent un sextuplet. Les composantes médianes de ces deux raies vibrent perpendiculairement aux lignes de force. Pour la raie 3471,50 il n'était pas possible de mesurer la décomposition de ces composantes. Les composantes extrêmes, qui vibrent aussi perpendiculairement aux lignes de force, ont une très faible intensité. Pour 3597,86 l'intensité des six composantes est à peu près la même. Ce qu'il y a de particulier dans ces décompositions, c'est que les composantes médianes vibrent perpendiculairement aux lignes de force.

La raie 3486,05 forme un triplet dont la composante médiane vibre perpendiculairement aux lignes de force. Ce serait donc là un cas de décomposition inverse, tel qu'il a été observé pour la première fois par Becquerel et Deslandres [1]) pour les raies du fer 3587,11 et 3888,69. Reese [2]) et Mme. van Bilderbeek (loc. cit.) ont observé dans ces raies

[1]) Becquerel et Delandres, Contribution à l'étude du phénomène de Zeeman; *Comptes rendus*, 126, 997, 1898.

[2]) Reese, Notes on the Zeeman-effect, *Phil. Mag.*, 48, 317, 1899.

la même décomposition et JACK [1]) trouva le phénomène pour la raie λ 4024,23 du molybdène. Mme. VAN BILDERBEEK a déjà fait remarquer que selon toute probabilité la décomposition de ces raies est plus profonde. Je suppose que la raie *Ni* 3486,05 donne un sextuplet du même type que 3471,50. Seulement le champ ne serait pas assez fort pour faire apparaître la décomposition de la composante médiane et l'intensité des composantes serait tellement faible qu'elles n'apparaissent pas sur les plaques. La raie 3486,05 n'offrirait donc pas de décomposition inverse.

J'ai pu constater sur les plaques que la raie 3664,22 est décomposée en 5 composantes. Les vibrations perpendiculaires aux lignes de force fournissent un doublet, les vibrations parallèles aux lignes de force un triplet. Mais la décomposition est fort peu prononcée.

Les raies 2313,01, 2318,60, 2319,84, 2345,48, 2387,87 et 2416,21 se décomposent en triplets, la raie 2316,12 donne un quadruplet. Ces décompositions n'étaient pas susceptibles de mesure.

A partir de 5614,92 les raies n'ont été photographiées que dans le 1er ordre. Les intensités étaient très faibles, de sorte que les résultats n'ont été donnés que par approximation.

REESE fut le premier à examiner quelques raies du spectre du nickel. Il rapporte que les raies 3423,88 et 3510,52 ne sont pas décomposées, alors que d'après mon tableau elles donnent des triplets à décomposition peu prononcée. Puis il mentionne comme quadruplets, dont la décomposition n'était pas mesurable, les raies 3597,86, 3610,68 et 3612,91. D'après moi la première de ces raies donne un sextuplet et les deux dernières des quadruplets. Toutes les raies dont REESE a mesuré la décomposition sont des triplets. Une d'entre elles, 3524,69, figure comme quadruplet dans mon tableau.

REESE mesura l'intensité de son champ à l'aide d'un galvanomètre balistique; il trouva 28300 gauss. Dans le tableau suivant je compare ses données avec les miennes, après avoir réduit les premières à l'intensité de 26230.

---

[1]) R. JACK, Diss. Göttingen, 1908.

λ.	$\delta\lambda$. Reese	$\delta\lambda$. Graftdijk
3370,71	0,327	0,355
81,04	0,295	0,280
3414,91	0,347	0,39
46,41	0,324	0,350
58,62	0,271	0,30
61,84	0,349	0,386
3472,71	0,433	0,447
93,13	0,279	0,362
3515,21	0,300	0,346
24,69	0,362	0,409
66,55	0,313	0,356
3619,50	0,337	0,393
3858,50	0,409	0,441

Les valeurs de Reese sont plus petites que les miennes de 12 °/₀ environ.

Plus tard Kent [1]) a examiné 29 raies du spectre du nickel. Celles-ci figurent également dans mon tableau. D'après Kent les raies 3423,88, 3483,95, 3510,52, 3518,76 et 3597,86 ne sont pas décomposées. Mais d'après mon tableau les trois premières sont des triplets, la dernière un sextuplet. Les autres raies sont des triplets d'après Kent. D'après moi trois d'entre elles sont des quadruplets, savoir 3433,70, 3524,69 et 3610,68.

Le tableau suivant contient les valeurs de $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$ d'après Kent et d'après mes observations.

[1]) Kent, Notes on the Zeeman-effect, *Astr. Journ.*, 13, 294, 1901.

λ	$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$	
	KENT.	GRAFTDIJK.
3391,20	9,70	12,66
93,16	10,55	13,21
3414,91	10,61	12,75
33,70	10,33	12,49
46,41	8,99	11,24
53,06	10,21	12,50
61,84	10,06	12,28
72,71	12,23	14,13
93,13	7,77	11,31
3501,01	9,18	11,13
14,13	9,97	14,42
15,21	8,38	10,68
24,69	10,06	12,55
66,55	7,50	10,67
72,06	8,96	10,70
3610,68	11,31	13,19
19,5	9,05	11,43
3769,62	12,29	14,73
75,74	9,02	10,13
83,67	11,80	13,93
3807,29	13,20	16,07
58,50	9,61	11,29
4401,77	10,79	10,96
59,25	10,46	9,91

On voit qu'il y a une forte différence entre les valeurs données par KENT et les miennes; les premières sont plus faibles que les dernières de 22 % en moyenne. KENT a obtenu ses résultats en opérant dans un champ de 32800 gauss. Pour quelques raies il a également observé la décomposition dans un champ de 29100. Dans ce dernier cas ses résultats sont inférieurs aux miens de 17 %. Il ne trouve donc pas que la décomposition est proportionnelle à l'intensité du champ, ce qui prouve que ses résultats ne sont pas fort précis. Pour le spectre du fer Mme VAN

BILDERBEEK avait constaté que les valeurs de KENT, obtenues dans un champ de 28000 gauss, étaient plus faibles que les siennes d'au moins 14 %.

KENT a opéré surtout dans le premier ordre, où les décompositions sont évidemment faibles. C'est certainement à cela qu'il faut attribuer qu'il n'a pas observé la décomposition des cinq premières raies. Il a également observé quelques raies dans le 2^{d} ordre et attribue avec raison une importance deux fois plus grande aux résultats ainsi obtenus.

Des recherches plus récentes encore sont celles de PETERKE [1]), qui examina 9 raies du spectre visible à l'aide d'un spectroscope à échelon. Une de ses raies, 4852,70, ne figure pas dans mon tableau. D'après les tables de EDER et VALENTA son intensité est 1. Le tableau suivant compare les résultats de PETERKE aux miens.

λ	PETERKE	GRAFTDIJK
4401,77	11,70	11,00
4605,20	9,40	10,44
4648,89	10,66	10,4
4714,67	10,82	11,47
5017,76	13,04	12,88
5035,52	8,96	8,71
5115,58	9,70	9,9
5477,12	9,48	9,42

Pour la plupart des raies les valeurs de PETERKE s'accordent assez bien, comme on voit, avec les miennes. D'après PETERKE ces raies sont décomposées en triplets; d'après mon tableau 4714,67 donne un quadruplet.

III. SPECTRE DU COBALT.

Le spectre du cobalt a été examiné entre λ 3300 et λ 4200. La durée d'exposition était d'environ 2 heures. Ici encore l'intensité du champ a été déterminée en photographiant simultanément les raies du cobalt et

[1]) CURT PETERKE, Untersuchungen über das ZEEMAN-Phänomen im sichtbaren Spectrum von Nickel und Palladium. Dissert. Halle a. S. 1909.

du zinc; elle était de 25030 gauss. Le nickel existant comme impureté dans le cobalt, l'intensité du champ a également pu être calculée en comparant les décompositions des raies du nickel avec les valeurs antérieurement trouvées. J'ai choisi à cet effet les raies 3524,69 et 3619,54 qui permettaient une observation précise. L'intensité du champ ainsi calculée était 24500, donc différente de 2 % environ de la première valeur.

Pour de plus amples détails je renvoie aux chapitres I et II.

$H = 25230$ *Spectre du cobalt.*

λ	I	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$	
		$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$
3388,32	5	0,48	décomposée	16,6	0
95,56	5	0,25	0	8,6	0
3405,30	10	0,406	0	13,88	0
09,35	6	0,36	0	12,28	0
12,49	4	0,314	0	10,69	0
12,79	3	0,313	0	10,65	0
14,91 *Ni*	10	0,36	0	12,3	0
17,30	4	0,286	0	9,71	0
31,78	4	0,341	0	11,48	0
33,25	6	0,125	0	4,20	0
43,09	3	0,28	0	9,4	0
43,83	6	0,347	0,160	11,60	5,39
46,52	2	0,317	décomposée	10,58	0
49,31	5	0,28	0,21	9,4	7,0
49,61	5	0,314	0,224	10,46	7,52
53,70	10	0,355	0	11,80	0
55,40	3	décomposition pas mesurable	0		0
61,84 *Ni*	10	0,40	0	13,2	0
63,01	5	0,443	décomposée	14,64	
66,00	5	0,362	0	11,94	0
74,24	8	0,409	0	13,43	0

Spectre du cobalt (suite). $H = 25230$

λ.	I	$\delta\lambda$.		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$	
		$\perp$	//	$\perp$	//
3483,60	3	0,45	0	14,7	0
89,61	7	0,350	0	11,39	0
93,13 *Ni*	10	0,32	0	10,4	0
95,89	5	0,304	0	9,86	0
3501,90	4	0,288	0	9,31	0
02,46	6	0,399	0	13,19	0
02,79	3	décomposée	décomposée		
06,50	8	0,353	0	11,38	0
10,03	5	0,349	0	11,23	0
10,59	4	décomposée	décomposée		
12,83	6	2,99	0	9,60	0
13,65	4	0,35	0	11,3	0
15,21 *Ni*	10	0,32	0	10,3	
18,52	7	0,295	0	9,45	0
20,25	3	0,47	0	15,0	0
21,75	5	0,535	0	17,10	0
23,62	5	0,156	0	4,98	0
24,69 *Ni*	15	0,375	décomposée	12,06	
27,02	6	0,441	0	14,05	0
29,19	3	0,312	0	9,93	0
29,99	6	0,324	0	10,31	0
33,50	4	0,23	0	7,3	0
61,06	4	décomposée	décomposée	0	0
65,11	4	0,25	0	7,8	0
66,55 *Ni*	10	0,31	0	9,66	0
69,59	10	0,384	0	11,94	0
75,14	4	0,260	0,194	11,16	6,01
75,54	5	0,412	0	12,77	0
85,31	4	0,441	0,140	13,60	4,32
87,35	10	0,294	0	9,06	0

$H = 25230$ *Spectre du cobalt (suite).*

λ	I	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} \times 10^{13}$	
		$\perp$	//	$\perp$	//
3595,02	4	0,347	0	10,64	0
3602,23	4	décomposition pas mesurable	0		0
19,54 *Ni*	15	0,375	0	11,35	0
21,38	4	0,35	décomposée	10,6	0
27,94	4	0,30	0	9,0	0
31,56	3	0	0	0	0
83,24	8	0,44	0	12,8	0
3732,59	7	0,603	0	17,15	0
45,65	10	0,34	0	9,6	0
3842,25	10	0,413	0	11,09	0
45,65	30	0,460	0	12,33	0
61,35	10	0,36	0	9,6	0
73,30	15	0,461	0	12,18	0
74,14	15	0,427	0	11,28	0
82,04	6	0,348	0	9,15	0
94,26	30	0,399	0	10,43	0
95,12	5	décomposition pas mesurable	0		
3936,17	12	0,688	0	17,60	0
95,53	20	0,483	0	11,96	0
98,10	20	0,653	0	16,19	0
4092,58	10	0,508	0	12,02	0
4110,70	10	0,489	0	11,47	0
18,94	20	0,415	0	9,70	0
21,51	20	0,47	0	10,97	0

La plupart des raies étaient décomposées en triplets, comme celles du fer et du nickel. La décomposition de 3463,01 allait probablement plus loin.

Kent (loc. cit.) a examiné aussi 12 raies du spectre du cobalt; mais il n'est pas certain que toutes appartiennent réellement à cet élément.

D'après les tables de EXNER et HASCHEK les raies 3933,22 et 4225,28 ont l'intensité 1^+, le signe + indiquant qu'elles sont peu nettes. Elles ne figurent pas dans mon tableau. Parmi les autres il y en a 6 que j'ai mentionnées; les valeurs données par KENT sont plus faibles que les miennes de 20 % environ.

Dans ses recherches CURT PETERKE observa que le cobalt devient magnétique entre les pôles d'un aimant et que le champ magnétique perd par là son uniformité. L'intensité était la plus forte au centre et les raies étaient courbées sur la plaque photographique. Je n'ai pas observé cela dans mes recherches: la distance des composantes était la même au milieu qu'aux extrémités. [1])

IV. RÉSULTATS GÉNÉRAUX.

PRESTON a trouvé que les raies spectrales, qui appartiennent à une même série, présentent des décompositions de même nature et de même grandeur, si on les mesure dans l'échelle des périodes vibratoires; il en est de même pour des séries correspondantes dans des spectres différents. Au moyen de cette loi, qui fut démontrée plus spécialement par RUNGE et PASCHEN, on a tâché de découvrir de nouvelles séries. Ces physiciens parvinrent à trouver, dans les spectres du magnésium, du calcium, du strontium et du baryum, trois doublets correspondant aux doublets dans les spectres des séries principales et accessoires des métaux alcalins, et RUNGE et PRECHT ont montré qu'ils se présentent aussi dans le spectre du radium. Mais dans les autres spectres examinés cette nouvelle règle n'a pas encore conduit à des résultats. Je n'ai pas non plus pu découvrir des séries dans les spectres du fer, du nickel et du cobalt. Le grand nombre de triplets rend évidemment une telle recherche excessivement difficile. Des séries n'ont été découvertes jusqu'ici que dans des groupes chimiques d'éléments déterminés. Il se pourrait évidemment que les spectres des autres éléments soient régis par d'autres lois. Il y a quelque temps, on a cru que les raies, qui n'appartenaient

---

[1]) Mes recherches étaient déjà terminées et en voie de publication lorsque parut l'étude suivante du spectre du cobalt:

STEPHAN RYBAN, Über die Zerlegung der Spectrallinien von Lanthan und Kobalt im magnetischen Felde; *Phys. Zeitschr.*, nov. 1911.

pas à des séries déterminées, donnaient toutes des triplets normaux par décomposition dans un champ magnétique. Cela provenait de ce que RUNGE et PASCHEN examinèrent les premiers les raies du mercure, qui ne rentraient pas dans les séries. Or, celles-ci donnèrent des décompositions qui ne s'écartaient pas beaucoup de la décomposition normale [1]). Mais de nouvelles recherches montrèrent bientôt que cette idée était inexacte. La plupart des raies donnent des triplets, il est vrai, mais la grandeur des décompositions s'écarte beaucoup de la normale. Récemment encore COTTON [2]) a examiné si en général il y avait moyen de dire quelque chose de la grandeur des décompositions dans les spectres examinés jusqu'ici. Il trouva que rarement la décomposition est plus grande que le double de la décomposition normale. Cela est d'accord avec un résultat théorique de RITZ. On ne trouve dans mes tableaux qu'une seule valeur de $\frac{\delta \lambda}{H \lambda^2}$ qui soit plus grande que $2 \times 9{,}4$.

COTTON fait remarquer en outre qu'il semble que les valeurs de $\frac{\delta \lambda}{H \lambda^2}$ se groupent autour de nombres déterminés. Mme. VAN BILDERBEEK, dans son travail mentionné, a déjà fait quelques remarques au sujet de la distribution de la grandeur de décomposition dans le spectre du fer. Il était donc intéressant d'examiner si, avec les données plus nombreuses dont je disposais, les mêmes particularités continueraient à se manifester et en second lieu si le nickel et le cobalt, ces deux métaux si proches du fer, ne manifesteraient pas des propriétés semblables.

Pour obtenir un bon aperçu j'ai donc construit pour le fer, le nickel et le cobalt les représentations graphiques suivantes. Sur l'axe des x j'ai porté les valeurs de $\frac{\delta \lambda}{H \lambda^2}$ et sur l'axe des y le nombre des raies présentant cette décomposition. La fig. 1 représente la courbe de fréquence ainsi obtenue pour le fer, en faisant usage des 138 triplets. En dehors de quelques maxima secondaires, les maxima à 10,75 et 14,25 attirent particulièrement l'attention. Le premier donne environ $1\,{}^1/_{12}$, le 2^d^ $1\,{}^4/_9$ fois la décomposition normale.

Le nickel, dans le spectre duquel j'ai observé 163 triplets, m'a donné la fig. 2, où l'on remarque les maxima à 10,50, 11,00 et 13,25, correspondant à peu près à $1\,{}^1/_9$, $1\,{}^1/_3$ fois la décomposition normale.

---

[1]) Pour une décomposition normale $\frac{\delta \lambda}{H \lambda^2} = 9{,}4.\ 10^{-13}$.

[2]) COTTON, Mesures sur le phénomène de ZEEMAN. *Le Radium*, t. 8, 1911, fasc. 2.

Quant à la courbe de fréquence du cobalt (fig. 3), déduite de 59 triplets, on ne saurait rien en tirer de bien net.

Si l'on compare les trois courbes, on remarque que toutes trois offrent le maximum dans le voisinage de la décomposition normale. Mais les positions des autres maxima ne correspondent pas.

Pour tous les métaux examinés jusqu'ici la courbe de fréquence accuse

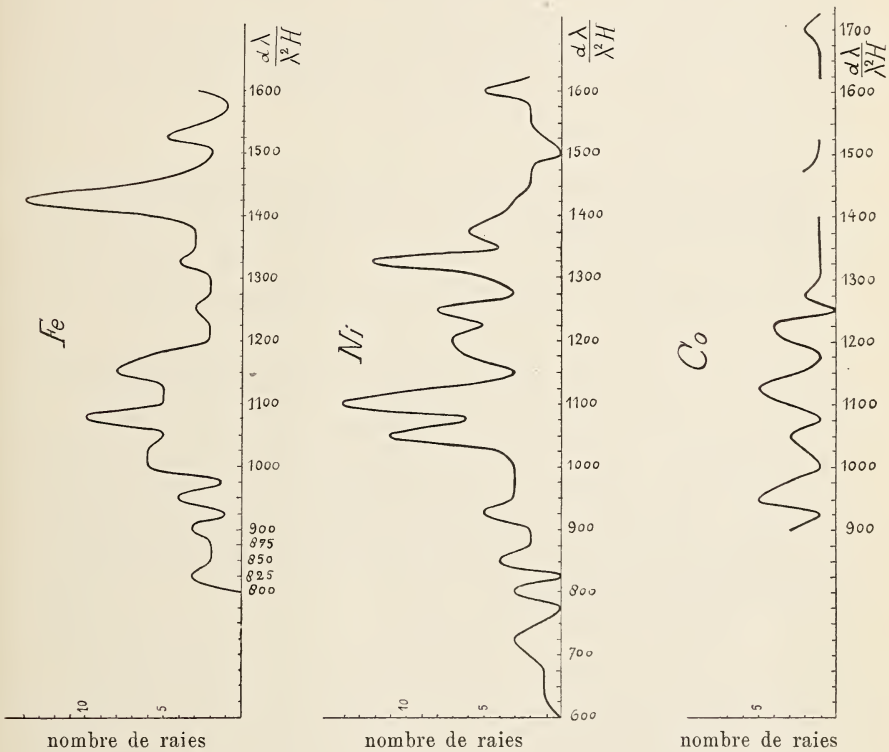


fig. 1 fig. 2 fig. 3

donc un maximum dans le voisinage de la décomposition normale. Pour quelques-unes de ces courbes un second maximum de la valeur de $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$ apparaît dans le voisinage de $1^1/_2$ fois la décomposition normale, pour d'autres il correspond à une décomposition plus faible et pour le reste enfin il n'y a plus de 2^d maximum bien prononcé. Le premier maximum est toujours plus fort que le second; le fer cependant fait exception.

Au moyen de ces courbes de fréquence j'ai examiné quelle est la moyenne des valeurs de $\delta\lambda$ qui se groupent autour du 1er et du 2d maximum. Pour cela j'ai divisé les courbes en deux en passant par les minima. Aux résultats fournis par le nickel et le fer j'ai accordé une importance deux fois plus grande qu'à ceux fournis par le cobalt, parce que ces derniers dérivent d'un nombre d'observations beaucoup plus petit. Comme valeur moyenne j'ai trouvé 10,36 et 13,84. Au moyen de la formule $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{e}{m} \times \frac{H}{4\pi c}$ où H est l'intensité du champ en unités $C.G.S$ et c la vitesse de la lumière, on peut déduire de là la valeur de $\frac{e}{m}$. J'ai trouvé ainsi $1{,}953.10^7$ et $2{,}609.10^7$.

Harold D. Babcock [1]) a effectué ce calcul pour toutes les raies examinées jusqu'ici. Il trouva comme résultats 1,783 et 2,633. En prenant les $^2/_3$ de la dernière valeur et combinant avec la première, il trouve finalement $\frac{e}{m} = 1{,}775 \times 10^7$, ce qui s'accorde bien avec les valeurs trouvées jusqu'ici pour $\frac{e}{m}$. Si je fais la même chose avec mes résultats, je trouve la valeur 1,848.10 qui n'est pas aussi satisfaisante.

Il y a encore une circonstance par laquelle les courbes de fréquence de *Fe*, *Ni* et *Co* diffèrent des courbes examinées par Babcock. C'est que dans ces dernières il se groupe $2^1/_2$ fois autant de raies autour du 1er maximum qu'autour du 2d, alors que pour *Fe*, *Ni* et *Co* ces nombres de raies sont à peu près égaux.

---

[1]) Harold D. Babcock, Note on the grouping of triplet separations. *Astroph. Journ.*, 34, nov. 1911.

COMMUNICATION PRÉLIMINAIRE DE QUELQUES RÉSULTATS OBTENUS PAR L'EXPÉDITION HOLLANDAISE POUR L'OBSERVATION DE L'ÉCLIPSE DE SOLEIL ANNULAIRE DU 17 AVRIL 1912

PAR

W. H. JULIUS.

L'observation de l'éclipse de soleil annulaire du 17 avril 1912, dans le poste installé près de Maastricht, a été favorisée par un temps exceptionnellement clair.

Le plan général des observations comprenait:

1. Des observations visuelles de contacts et de positions de croissants.
2. Des épreuves faites au photohéliographe.
3. Des épreuves faites au spectrohéliographe à prisme.
4. Détermination de la valeur minimum du rayonnement total au moment de la centralité.
5. Mesure complète de l'allure du rayonnement total depuis le premier jusqu' au quatrième contact.
6. Détermination photométrique de la variation d'intensité de la lumière solaire depuis le premier jusqu'au quatrième contact, pour cinq régions spectrales ayant chacune une étendue de 30 Å environ.
7. Observation de divers phénomènes secondaires.

Il faudra évidemment beaucoup de temps encore pour exploiter complètement tout le matériel d'observations réuni par les nombreux membres (une quarantaine) de l'expédition. Mais certains résultats apparaissent d'emblée avec une certitude suffisante pour justifier une communication préliminaire.

C'est ainsi que l'on peut conclure à coup sûr des observations n°s. 1, 2 et 3 qu'à notre poste d'observation l'éclipse était réellement très voisine de la centralité, conformément à la prédiction des astronomes de Leyde; les faibles corrections, nécessaires pour déterminer *a posteriori* la situation exacte de la ligne de centralité, doivent encore être calculées au moyen de ces observations.

Au moyen de la chambre à prisme, M. le prof. NIJLAND a obtenu des résultats surpassant même toute prévision. Des cinq épreuves faites, deux furent si voisines de l'instant de la centralité, que ces deux photographies font voir les raies H_α, H_β, H_γ, H_δ et les raies H et K du calcium comme des anneaux chromosphériques complets; en outre, grâce aux vallées et montagnes du bord de la lune, plus d'une centaine de raies se montrent en partie comme raies de FRAUNHOFER, en partie comme raies du spectre éclair. Une étude soigneuse de ces plaques est pleine de promesses.

Les mesures du *rayonnement intégral* méritaient une attention spéciale, parce qu'on pouvait prévoir qu'une éclipse annulaire séparerait le rayonnement dû à toute l'atmosphère solaire (formée de ce qu'on appelle la couche renversante, la chromosphère et la couronne) de celui provenant directement de la photosphère, d'une façon plus claire que ne l'aurait pu faire une éclipse totale.

Les mesures n°s 4 et 5 ont été faites en double avec deux installations différentes: *a*) une *pile thermo-electrique* (la même qui servit à l'observation des éclipses totales de 1901 à Sumatra et de 1906 près de Burgos [1])) reliée à un galvanomètre à cadre mobile de SIEMENS et HALSKE; *b*) un *bolomètre* relié à un galvanomètre à indications rapides, sensible et apériodique, construit par M. le Dr. W. J. H. MOLL.

Dans le dispositif *a* il fallait au galvanomètre apériodique, après un accès ou une interception brusques du rayonnement, environ 10 secondes pour atteindre sa position finale; or, comme probablement l'éclipse annulaire ne durerait pas beaucoup plus longtemps qu'une seconde, le système *b* fut construit de façon à devenir stationnaire en moins d'une seconde. M. MOLL réussit à faire satisfaire son bolomètre et son galvanomètre sensible à cette condition.

La pile thermoélectrique et le bolomètre furent directement exposés au rayonnement solaire, sans interposition de lentilles ni de miroirs. Il était facile de contrôler et de changer la sensibilité des dispositifs pendant les observations en réglant les résistances; on pouvait même faire en sorte que $^1/_{100000}$ du rayonnement total du soleil non éclipsé fût

---

[1]) Total Eclipse of the Sun. Reports on the Dutch Expedition to Karang Sago, Sumatra, n°. 4. Heat Radiation of the Sun during the Eclipse, bij W. H. JULIUS, 1905. — Voir aussi *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, XIV, p. 465, 1905 et ces *Archives*, (2), 11, 344, 1906.

mesurable, mais d'après les résultats obtenus lors de l'éclipse totale de 1905 à Burgos [1]), je prévoyais que le minimum ne serait pas inférieur à $^1/_{10000}$ dans cette éclipse annulaire.

La constance du zéro des galvanomètres était aussi parfaite qu'on pouvait le désirer. Pendant tout l'intervalle de temps compris entre le premier et le quatrième contact des lectures furent faites aux deux instruments à des instants déterminés; d'ailleurs, le dispositif *b* permettait un enregistrement continu de l'allure du galvanomètre pendant un intervalle de dix minutes comprenant la phase annulaire.

Le résultat principal des mesures de rayonnement dans cette éclipse, c'est qu'on a trouvé une *limite supérieure* que le pouvoir émissif et diffusif de toute l'atmosphère solaire (couche renversante, chromosphère et couronne) ne dépasse certainement pas.

En effet, au moment de la centralité, alors que le ciel était absolument serein, la courbe de rayonnement photographiquement enregistrée a passé par un minimum bien net, prouvant que l'intensité résiduelle était moindre que $^1/_{5000}$ de l'intensité du rayonnement émis par le soleil non éclipsé.

Les lectures fournies par le dispositif *a*, représentées sur du papier millimétré, donnèrent une courbe d'intensité tellement régulière et si parfaitement symétrique dans le même intervalle de 10 minutes, sur lequel s'étend la courbe photographique, que les résultats inspirent toute confiance.

Dans la courbe visuelle l'ordonnée minimum ne correspondait pas à $^1/_{5000}$ du rayonnement maximum, mais à $^1/_{2000}$, et la courbe était un peu arrondie comparativement au tracé photographique, ce qui est une conséquence naturelle de la paresse relative de l'appareil *a*. [2])

Comme le minimum indiqué par l'instrument le plus rapide doit être le plus près de la réalité, nous pouvons conclure que cette éclipse fit tomber le rayonnement solaire total au-dessous de $^1/_{5000}$ de sa valeur ordinaire.

Une partie de ce reste provient encore du petit anneau non recouvert du disque solaire. Estimant à $^1/_{1000}$ de la surface du disque la surface de cet anneau, et son pouvoir rayonnant apparent par unité de surface à $^1/_{10}$ du pouvoir rayonnant intrinsèque moyen du disque (tenant compte

[1]) W. H. Julius, ces *Archives*, (2), 11, 349, 1906.

[2]) Ces courbes seront publiées plus tard.

ainsi de la décroissance de l'éclat du centre au bord), nous pouvons admettre qu'au moment de la centralité la photosphère nous envoyait encore $^1/_{10000}$ de son rayonnement ordinaire. La quantité d'énergie rayonnée vers la terre par la partie de l'*atmosphère* solaire qui se projetait en dehors du contour de la lune ne dépassait donc pas $^1/_{10000}$ du rayonnement total du soleil vers la terre. Nous admettrons que ce rayonnement atmosphérique provient principalement de la mince couche inférieure absorbante.

On peut se demander maintenant quel est le rapport du volume de la partie de cette couche inférieure de l'atmosphère, qui est visible pendant la phase annulaire, au volume de la demi lamelle sphérique à partir de laquelle le rayonnement émis et diffusé par la même couche arrive à la terre quand il n'y a pas d'éclipse. De simples considérations prouvent qu'on ne peut pas estimer à moins de $^1/_{10}$ la valeur de cette fraction, de sorte que la moitié de l'atmosphère solaire rayonnerait au maximum dix fois plus que la partie découverte pendant l'éclipse annulaire.

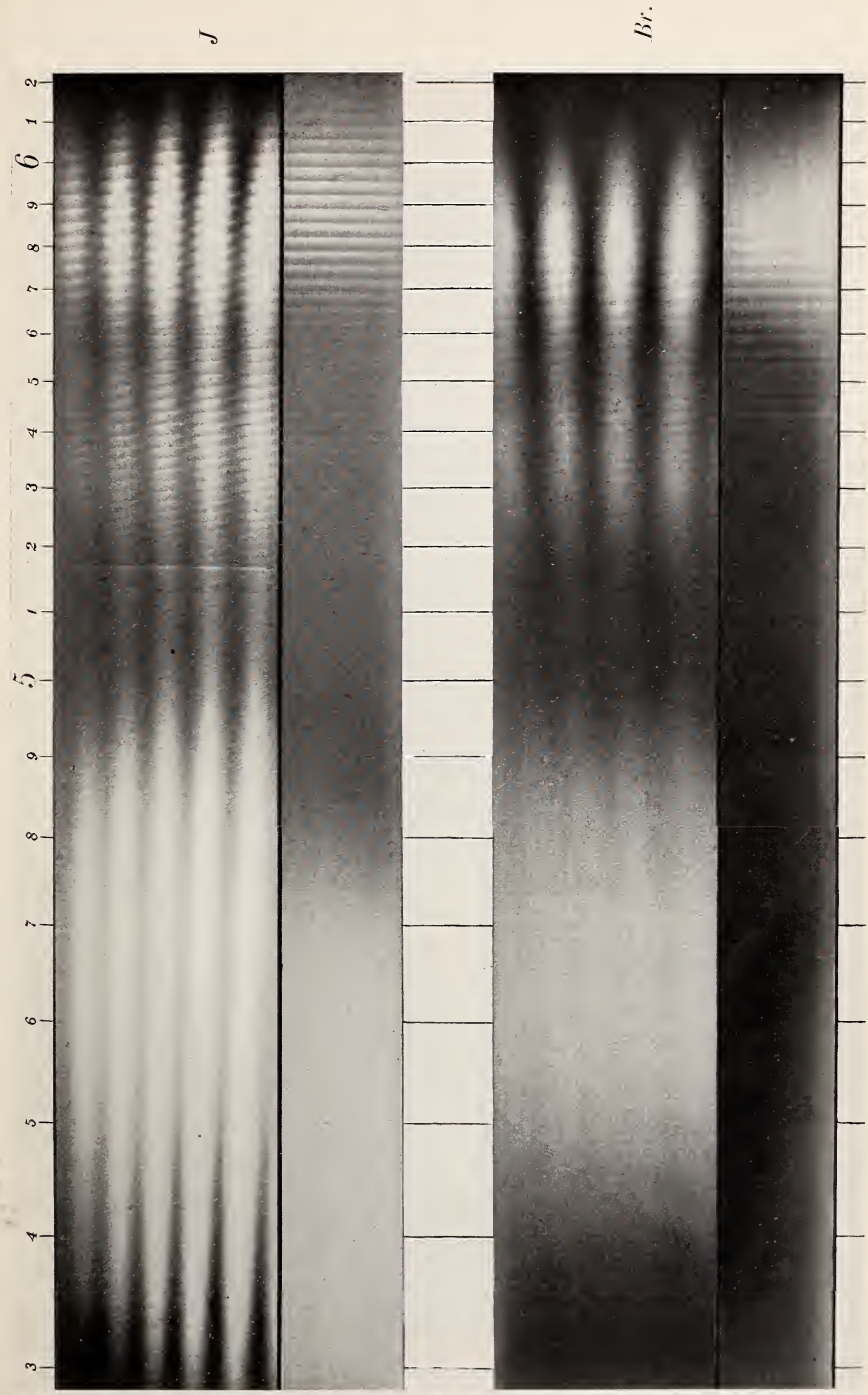
En conséquence: *Moins de* $^1/_{1000}$ *du rayonnement solaire total* (ultraviolet, visible et infrarouge) *provient des parties du corps céleste extérieures à la surface de la photosphère.*

Ce résultat prouve qu'il n'est plus possible de soutenir la théorie, d'après laquelle la photosphère est considérée comme une couche de nuages incandescents, dont l'éclat décroît du centre au bord du disque solaire par suite de l'absorption et de la diffusion de la lumière dans une atmosphère enveloppante („the dusky veil"). En effet, si cette théorie était exacte, conformément aux calculs faits par Pickering, Wilson, Schuster, Vogel, Seeliger et d'autres astrophysiciens, une pareille atmosphère absorberait une fraction importante ($^3/_4$ à $^1/_3$) du rayonnement solaire. Or, si la fraction émise est moindre que $^1/_{1000}$ et que pourtant l'atmosphère doive être dans un état stationnaire, on serait forcé de conclure que la plus grande partie de l'énergie absorbée est continuellement dissipée dans l'espace sous une forme restée complètement inobservée jusqu'ici. Et comme cette conséquence nécessaire est inacceptable, nous devons chercher à interpréter la photosphère d'une autre façon.

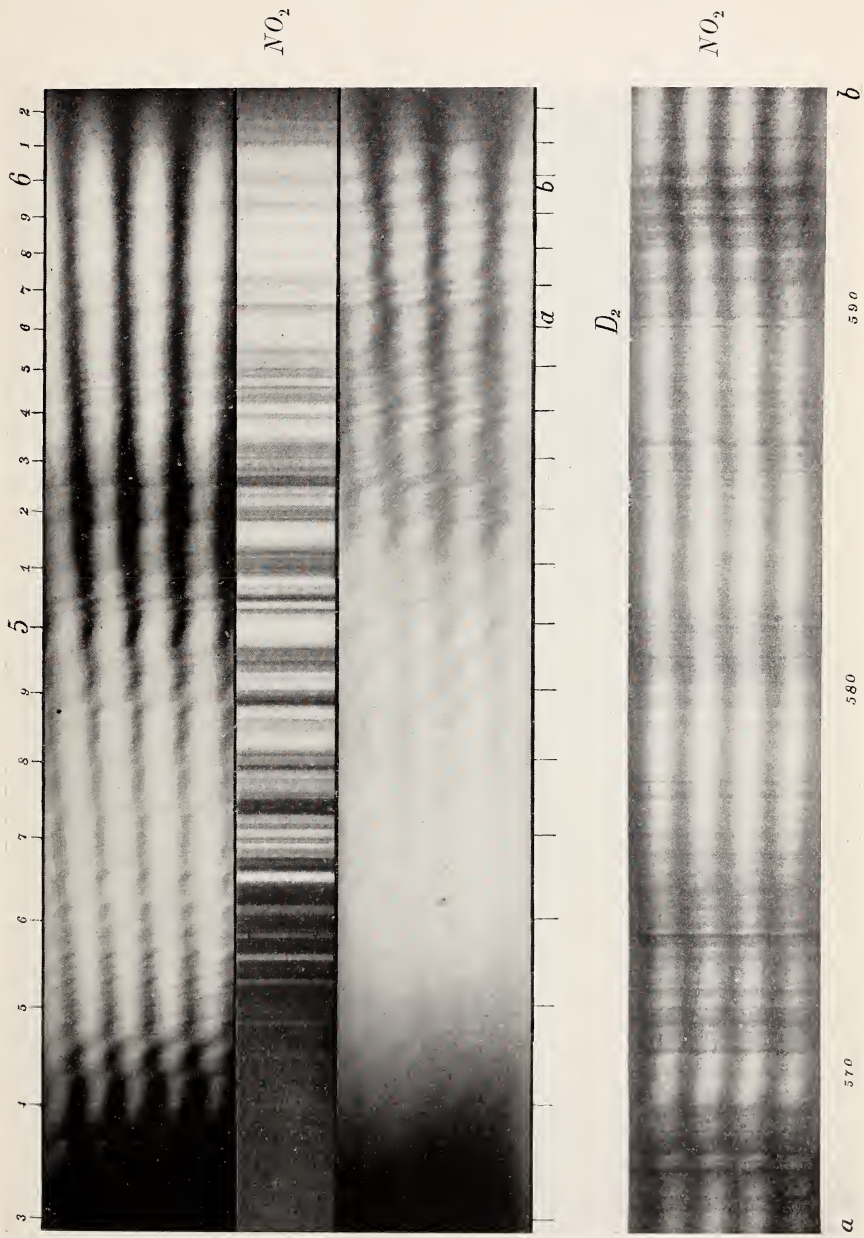
Au sujet des mesures de rayonnement mentionnées sous 5, tout ce que nous pouvons dire pour le moment, c'est qu'elles ont bien marché (bien que troublées de temps en temps par un léger voile); nous sommes donc en droit d'espérer qu'il sera possible d'en déduire, avec une précision

plus grande que jusqu'ici, la loi de la décroissance du rayonnement intégral depuis le centre jusqu'au bord du disque.

Les déterminations photométriques (mentionnées sous 6), faites par M. B. J. VAN DER PLAATS, comprenaient 480 observations, qui permettront de trouver la distribution de l'éclat sur le disque pour cinq régions différentes du spectre (correspondant à fort peu près aux régions choisies par H. C. VOGEL).



W. H. Julius et B. J. van der Plaats. Observations sur la dispersion anomale de la lumière dans les gaz.



W. H. Julius et B. J. van der Plaats. Observations sur la dispersion anomale de la lumière dans les gaz.

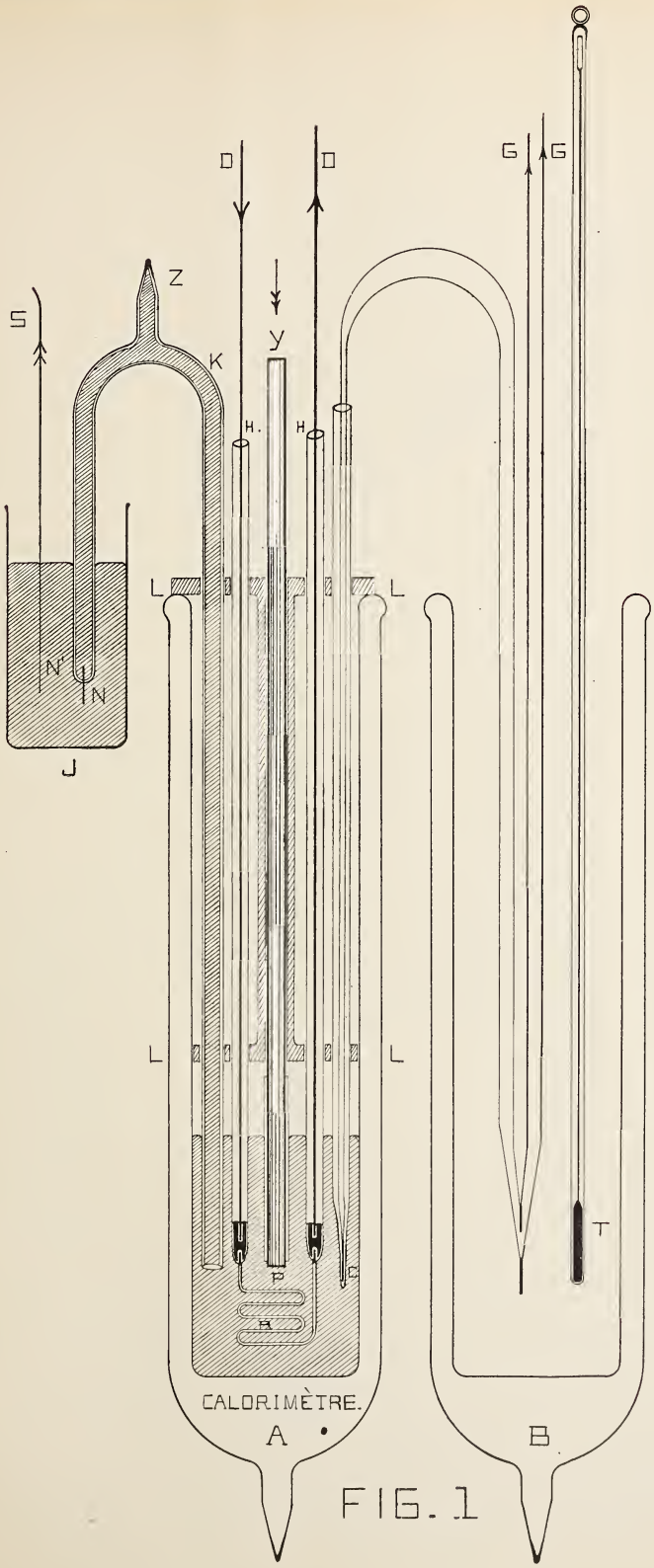


FIG. 1

E. Oosterhuis. Sur l'effet Peltier et le couple thermoélectrique fer-mercure.

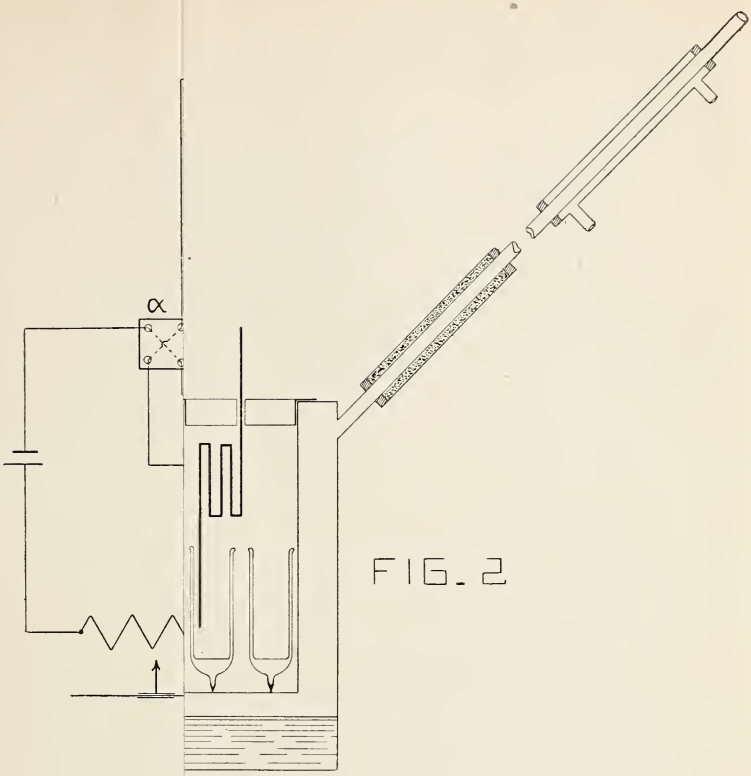


FIG. 2

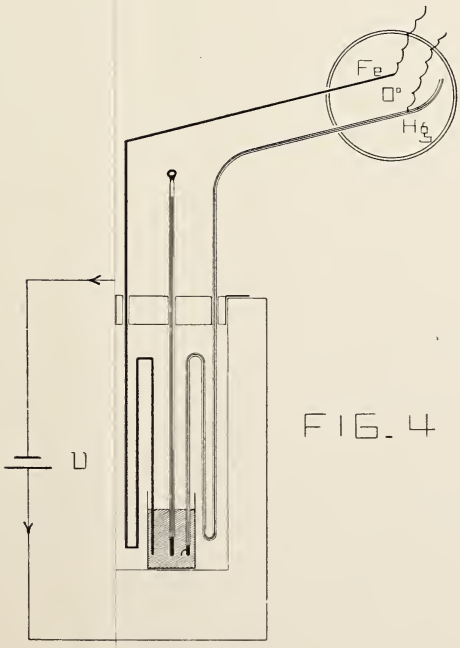


FIG. 4

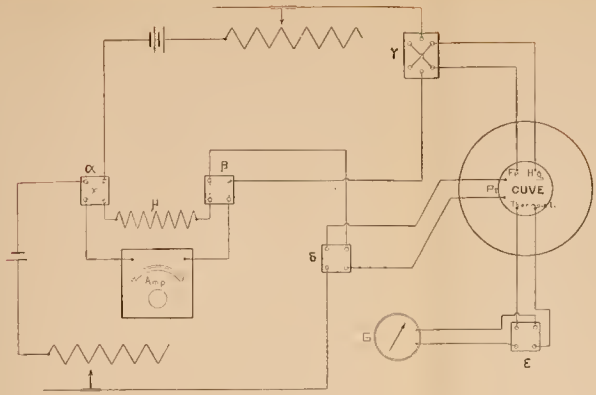


FIG. 3

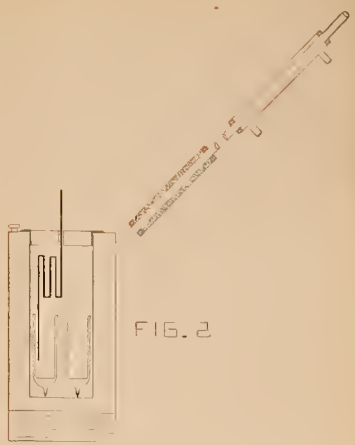


FIG. 2

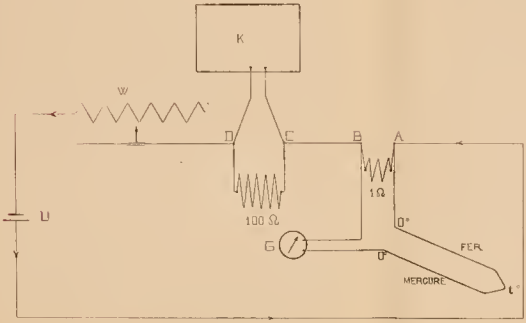


FIG 5

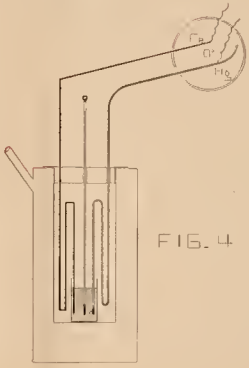
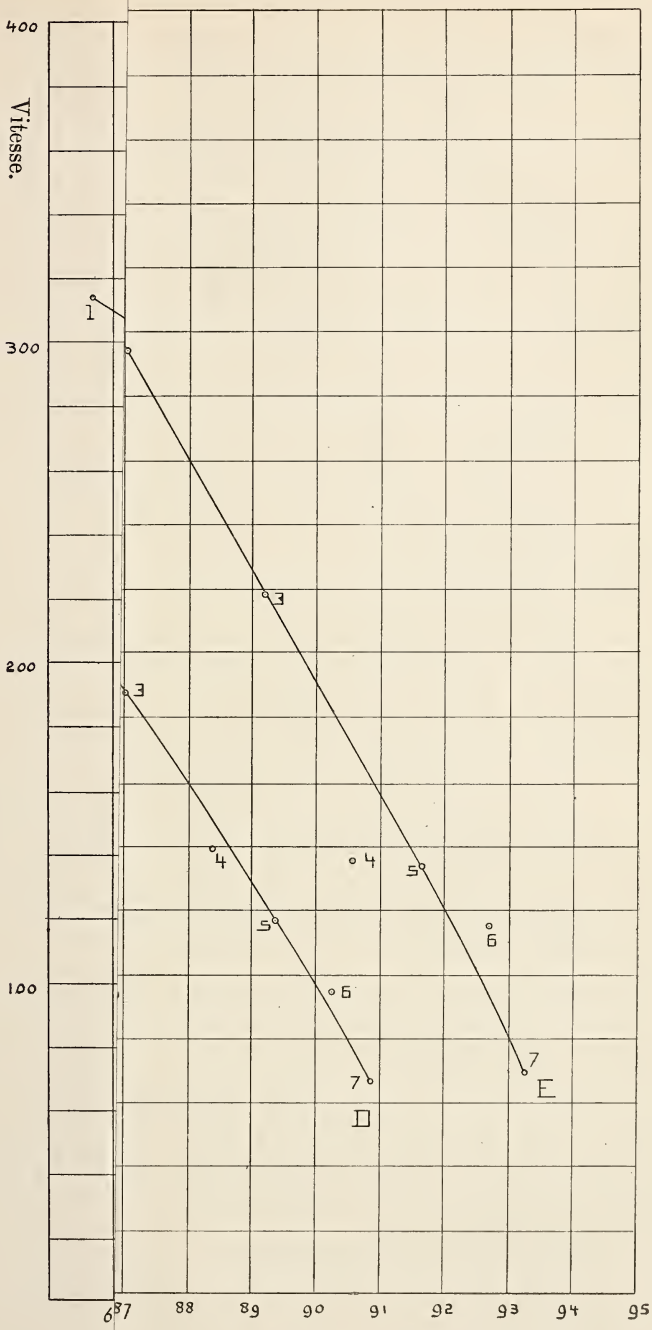


FIG. 4

E. Oosterhuis. Sur l'effet Peltier et le couple thermoélectrique fer-mercure.


400
Vitesse.
300
200
100
1
3
3
4
4
5
5
6
6
7
7
D
E
87
88
89
90
91
92
93
94
95
Lecture galvanométrique.

E. Oo

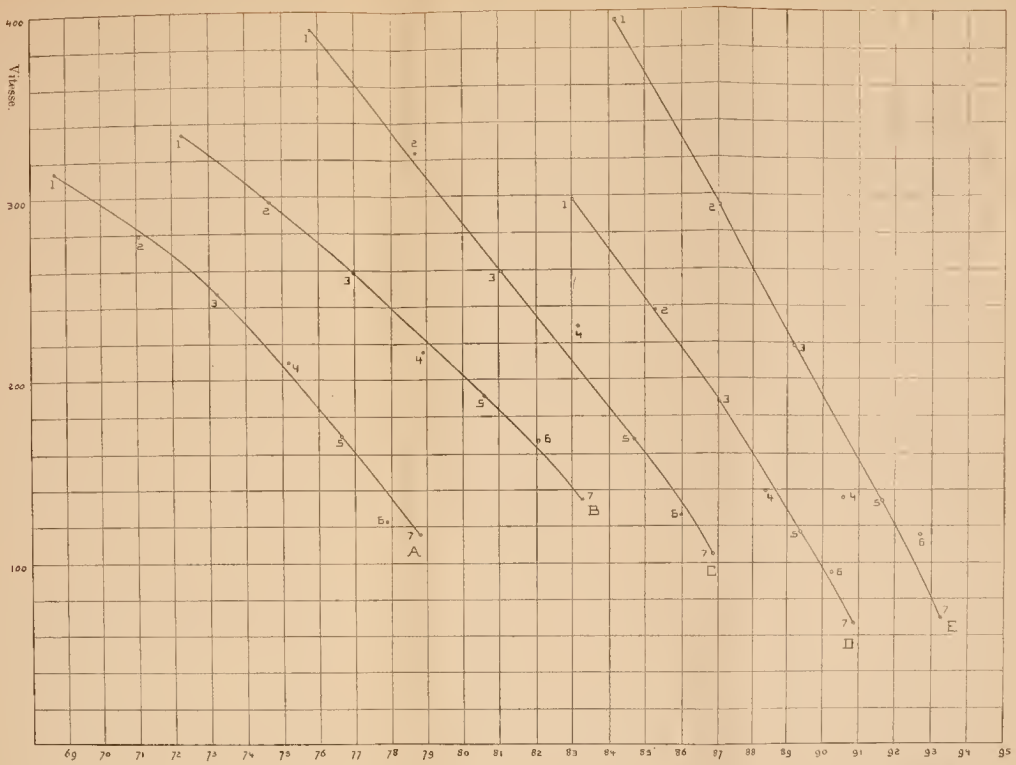


FIG. 5

Lecture galvanométrique.

E. Oosterhuis. Sur l'effet Peltier et le couple thermoélectrique fer-mercure.

erie III A (Sciences exactes), Tome III. Ie et 2e Livraisons.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,

SECRÉTAIRE,

laboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1913.

505.49v
A67

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

sciences exactes et naturelles.

Ière Partie. Sciences exactes.

SUR QUELQUES FORMULES APPROXIMATIVES POUR LA CIRCONFÉRENCE DU CERCLE ET SUR LA CYCLOMÉTRIE DE HUYGENS,

PAR

F. SCHUH.

CANCELLED

SMITHSONIAN INSTITUTION
AUG 17 1942
NATIONAL MUSEUM

INTRODUCTION.

Le travail suivant a été écrit à la suite de la préparation de l'écrit bien connu de HUYGENS „*De circuli magnitudine inventa*" pour les *Œuvres complètes de* CHRISTIAAN HUYGENS (t. XII, pp. 91 et suiv.). On trouve dans cet écrit de HUYGENS quelques expressions contenant les périmètres p_{2n} et p_n des polygones réguliers inscrits à $2n$ et n côtés (ou des formules qui peuvent aisément être ramenées à de telles expressions), et qui sont très approximativement égales à la circonférence du cercle. Ces expressions sont toutes de la forme

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right),$$

où $f(1) = 1$.

C'est également la détermination systématique de pareilles expressions qui fait l'objet de ce travail-ci, et le développement du sujet fournira à diverses reprises l'occasion d'entrer dans des détails historiques, pour lesquels il sera tiré profit de la „*Correspondance*" de HUYGENS, complètement publiée maintenant (tomes I—X des *Œuvres complètes*), ainsi que de ses „*Adversaria*", non encore publiés. Outre les recherches de HUYGENS, celles d'ARCHIMÈDE, de VAN CEULEN, de SNELLIUS et de GREGORY seront également mentionnées. Mais ces considérations historiques ne constituent pas la partie la plus importante de ce travail.

Nous traiterons deux méthodes pour l'établissement de formules

d'approximation pour la circonférence du cercle, de la forme indiquée ci-dessus. La première méthode, que nous examinerons dans la première partie de ce travail, est la plus systématique. Elle se base sur la relation suivante entre les périmètres des polygones inscrits à n, $2n$ et $4n$ côtés:

$$(p_{2n} + p_n)\, p_{4n}{}^2 = 2 p_{2n}{}^3,$$

une relation que l'on trouve déjà chez Gregory, mais sous une forme un peu différente. Ce qu'il y a de plus important dans cette formule, c'est qu'elle est linéaire en p_n, ce qui permet d'éliminer aisément p_n de l'expression approximative, qui de cette façon ne contient plus que p_{4n} et p_{2n}. On trouve notamment:

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = p_{2n} f\left(\frac{2 p_{2n}{}^2}{p_{4n}{}^2} - 1\right);$$

on peut donc comparer facilement $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ avec $p_{4n} f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right)$ et voir quelle est la modification que subit l'expression approximative, lorsqu'on remplace n par $2n$. On peut ainsi déduire de l'augmentation (ou diminution) de l'expr. par remplacement de n par $2n$, que cette expr. appr. est plus petite (ou plus grande) que la circonférence du cercle, et fournit donc une limite inférieure (ou supérieure) pour cette circonférence. De plus, par la grandeur de l'augmentation (ou diminution) on peut faire une estimation de la grandeur de l'erreur (différence entre l'expr. appr. et la circonférence du cercle) et en particulier déterminer l'*ordre* de l'expr. appr., en entendant par là l'exposant de la puissance de $p_{2n} - p_n$ par laquelle il faut diviser l'erreur, pour qu'en passant à la limite $n = \infty$ le rapport prenne une valeur limite finie et différente de 0. Il est clair que la précision de l'expr. appr. pour de grandes valeurs de n est surtout régie par cet ordre.

De la formule trouvée ci-dessus, qui exprime $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ au moyen de p_{4n} et p_{2n}, on peut encore déduire que, si f est une fonction algébrique, $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ et $p_{4n} f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right)$ ne peuvent pas être égaux l'un à l'autre pour toute valeur de n et ne peuvent donc pas davantage être égaux à la circonférence du cercle, pour toute valeur de n; ce qui signifie que cette circonférence ne saurait s'exprimer algébriquement en

fonction de p_n et p_{2n}. A ce propos les considérations de GREGORY sur l'impossibilité de la quadrature du cercle et la critique de HUYGENS à ce sujet seront soumises à un examen approfondi (voir § 6, n°s. 29—31).

Les formules les mieux appropriées à l'approximation du nombre π sont évidemment celles où f est une fonction rationnelle; aussi nous occuperons-nous presque exclusivement dans ce travail d'expressions approximatives rationnelles. Nous n'examinerons pas seulement comment une expr. appr. donnée peut être analysée au point de vue de l'ordre, de la grandeur de l'erreur et du signe de l'erreur, mais nous verrons aussi comment on peut arriver à des expr. appr. qui unissent la précision à la simplicité, et nous trouverons ainsi des expr. appr. qui ne sauraient être remplacées par d'autres plus précises, sans devenir notablement plus compliquées; c'est ce que nous appellerons des expr. appr. *osculantes*. Dans cette recherche une certaine forme de fraction continue, qui permet de comparer facilement entr'elles diverses expr. appr., et en même temps se prête très bien au calcul de la valeur numérique de l'expr. appr., jouera un grand rôle. La nature de cette forme de fraction continue peut se déduire en quelque sorte des exemples qui suivront.

Il y a certaines questions, qui se rattachent à cette forme de fraction continue, que je n'ai pas pu résoudre, de sorte que j'ai dû me borner à poser ces questions (voir § 18, n°s. 88—91). Ces questions sont intimement liées à la plus importante qu'on puisse se poser à ce sujet, notamment celle de savoir s'il est possible d'étendre cette forme de fraction continue à une fraction continue infinie, donnant une valeur rigoureusement exacte de la circonférence de cercle, et de trouver une expression générale pour les dénominateurs de cette fraction continue.

Au sujet des résultats obtenus je mentionnerai les plus précis que nous avons calculés (voir § 20), mais qui pourraient être remplacés par de plus précis encore, au moyen de calculs, assez longs il est vrai, à effectuer suivant la méthode indiquée.

La circonférence de cercle est plus grande que

$$\frac{1}{3}(4p_{2n}-p_n)+\frac{14}{5}\,\frac{(p_{2n}-p_n)^2}{3(4p_{2n}+3p_n)-\dfrac{11(p_{2n}-p_n)^2}{54p_{2n}+23p_n}},$$

et la différence (le rayon du cercle étant pris pour unité) est à peu près égale à

$$0{,}0002384\,n^{-12}.$$

La circonférence de cercle est plus petite que

$$\frac{1}{3}(4p_{2n}-p_n)+\frac{14}{15}\frac{(p_{2n}-p_n)^2}{4p_{2n}+3p_n-\frac{8\,(p_{2n}-p_n)^2}{115\,p_{2n}+53\,p_n}},$$

et la différence (le rayon du cercle étant pris pour unité), pour des valeurs pas trop petites de n, est à peu près égale à

$$0{,}0002732\,n^{-10}.$$

Pour de grandes valeurs de n la limite inférieure de la circonférence du cercle est donc beaucoup plus rapprochée que la limite supérieure. Alors qu' au point de vue de la complexité les deux expressions se valent à peu près, la limite inférieure est du sixième ordre, la supérieure du cinquième; la limite inférieure est osculante.

Les valeurs données pour les erreurs des deux limites sont d'autant plus exactes que n est plus grand; mais, pour de petites valeurs de n, l'erreur est plus grande que cette donnée pour la limite inférieure et plus petite pour la limite supérieure; pour $n=2$ ($p_{2n}=4\sqrt{2}$, $p_n=4$) l'écart n'est pas encore très grand (17 % pour l'erreur de la limite supérieure et moins encore pour celle de la limite inférieure). Mais, si n devient plus petit encore (n peut prendre, comme nous le verrons, toutes les valeurs entières ou fractionnaires, égales ou supérieures à 1), la quantité dont l'erreur s'écarte de la valeur donnée ci-dessus devient considérable, surtout pour la limite supérieure; si $n=1$ ($p_{2n}=4$, $p_n=0$), l'erreur pour la limite inférieure est largement $^5/_3$ fois la valeur que nous lui avons assignée, et pour la limite supérieure elle est largement 512 fois plus petite que cette valeur, ce qui fait que pour $n=1$ la limite supérieure donne une erreur au moins 752 fois plus petite que la limite inférieure (qui est de beaucoup la plus précise pour de grandes valeurs de n).

Ainsi donc, alors que la limite inférieure est surtout précise pour de grandes valeurs de n, pour $n=1$ la limite supérieure donne déjà une très bonne approximation. En effet, *pour $n=1$ la limite supérieure donne $\frac{710}{113}$, c'est à dire qu'elle fournit pour le nombre π le rapport bien connu de* Metius $\frac{355}{113}$. Pour toute autre valeur entière de n la limite supérieure est plus précise encore.

Si l'on pose $n = 3$ *dans les deux limites* (ce qui fait $p_{2n} = 6$ et $p_n = 3\sqrt{3}$), en d'autres termes, si l'on applique les formules approximatives aux polygones inscrits à 3 et 6 côtés, *on trouve déjà pour* π *les limites très rapprochées suivantes*:

$$3,\ 14159\ 26533 < \pi < 3,\ 14159\ 26558,$$

qui sont bien 800 000 fois plus rapprochées que les limites $3\frac{10}{71}$ et $3\frac{1}{7}$ d'Archimède.

Dans la seconde partie de ce travail nous traiterons une méthode, empruntée à Huygens, pour trouver des expressions approximatives pour la circonférence du cercle, laquelle méthode est basée sur la considération du centre de gravité d'un segment de cercle. Cette méthode est moins systématique que la précédente et ne saurait donc servir à trouver des expr. appr. d'ordre quelconque; d'ailleurs, les expressions auxquelles elle conduit sont souvent inutilement compliquées, eu égard à leur degré de précision. Aussi n'est-ce que le rapport avec les considérations de Huygens qui nous a engagé à ajouter au travail cette seconde partie. A ce propos je citerai spécialement la déduction, faite au § 22, n°. 138, d'une limite inférieure de la circonférence du cercle, mentionnée dans la note 51, p. 174 du t. XII des *Œuvres complètes de* Christiaan Huygens, ainsi que les considérations du § 27, n°s. 167 et 168, où, à l'instar de Huygens, le segment de cercle est comparé avec un segment de parabole inscrit et où le centre de gravité du résidu (la partie du segment de cercle qui dépasse le segment parabolique) fait trouver des limites pour la circonférence du cercle; la limite inférieure, que Huygens a déduite d'une façon analogue dans le livre *D* de ses *Adversaria*, est discutée par la même occasion et comparée avec les résultats obtenus par nous (voir n°. 169).

PREMIÈRE PARTIE.

L'ÉTABLISSEMENT D'EXPRESSIONS APPROXIMATIVES POUR LA CIRCONFÉRENCE DU CERCLE À L'AIDE DE L'ÉQUATION DE GREGORY.

§ 1. Notations.

1. Notations. Dans la suite nous représenterons toujours par p_n le périmètre du polygone régulier inscrit à n côtés, par s_n son aire et

par a_n son côté; les grandeurs correspondantes du polygone régulier circonscrit seront représentées par P_n, S_n et A_n. Aussi longtemps que nous ne dirons pas le contraire, nous supposerons que le rayon du cercle est égal à 1. On a alors:

$$p_n = n\, a_n \quad , \quad P_n = n\, A_n, \tag{1}$$

$$s_{2n} = \tfrac{1}{2}\, p_n \quad , \quad S_n = \tfrac{1}{2}\, P_n. \tag{2}$$

2. Extension au cas où n n'est pas un nombre entier. Pour un polygone régulier, tel qu'on le conçoit habituellement, n est un nombre entier plus grand que 2. Mais il est aisé de donner aux acceptions une extension telle, que n puisse encore être fractionnaire ou irrationnel, sans que les considérations suivantes cessent d'être valables. Il suffit d'entendre par a_n la corde d'un arc qui est la n^{me} partie de la circonférence, et par A_n la partie de la tangente au milieu de cet arc, comprise entre les rayons menés vers les extrémités de l'arc et prolongés au-delà [1]). Alors p_n et P_n sont définis par les équations (1); en outre s_n et S_n signifient chacun n fois l'aire d'un triangle dont le sommet est au centre M du cercle et qui a comme base la ligne a_n ou A_n. On reconnaît facilement que dans cette extension les équations (2) subsistent.

Si l'on considère des valeurs de n qui ne sont pas plus grandes que 2, on trouve que, pour $n = 2$, la grandeur s_n est nulle, tandis que P_n et S_n sont infiniment grands, et que pour $n = 1$ la grandeur p_n est nulle. Nous n'examinerons pas ce que deviennent ces grandeurs pour des valeurs de n plus petites encore; c'est à dire que *pour s_n, P_n et S_n nous n'attribuerons pas à n des valeurs plus petites que 2 et pour p_n nous ne supposerons jamais n plus petit que 1* [2]); ceci est tout à fait d'accord avec les équations (2).

---

[1]) Nous supposons ici que l'arc de cercle soit plus petit que la demi-circonférence, donc $n > 2$, puisque dans le cas contraire il faudrait prolonger les rayons au-delà du centre, pour qu'ils coupent la tangente.

[2]) Si l'on songe aux formules

$$p_n = 2n \sin\frac{\pi}{n} \quad , \quad s_n = \tfrac{1}{2}\, n \sin\frac{2\pi}{n},$$

$$P_n = 2n\, tg\,\frac{\pi}{n} \quad , \quad S_n = n\, tg\,\frac{\pi}{n},$$

on reconnaît que la restriction revient à supposer, que n est toujours suffisamment grand pour que ces expressions ne deviennent jamais négatives.

3. Extension à des arcs de cercle quelconques. L'extension de nos considérations à des valeurs de n non entières présente, comme nous le verrons, cet avantage, que *les formules d'approximation ne s'appliquent pas seulement à la circonférence* (cercle) *toute entière ou à un arc de cercle* (secteur) *qui est compris un nombre entier de fois dans la circonférence* (cercle), *mais à tout arc de cercle qui n'est pas plus grand que la circonférence* (secteur qui n'est pas plus grand qu'un demi-cercle). Comme on peut se borner, ainsi que nous le verrons, à considérer des périmètres et des polygones inscrits, *il suffit de remplacer* p_n *par la corde correspondant à l'arc et* p_{2n} *par le double de la corde sous-tendue par le demi-arc.*

4. Réduction de polygones circonscrits à des polygones inscrits. Les équations (2) permettent toujours de ramener des aires à des périmètres, de sorte que dans la suite nous nous bornerons toujours à la considération de périmètres; on pourrait sans peine, si on le voulait, passer dans les résultats des périmètres aux aires.

Il y a d'ailleurs une formule bien simple, qui exprime une relation entre les périmètres des polygones réguliers inscrits et circonscrits; cette formule est:

$$P_{2n} = \frac{p_{2n}^2}{p_n} \text{ [1]}. \tag{3}$$

Au moyen de cette formule on peut toujours réduire les périmètres des polygones circonscrits à ceux de polygones inscrits, de sorte que *dans la suite nous ne considérerons que les périmètres de polygones inscrits* [2]. Dans ces conditions la restriction faite au sujet de n dans le n°. 2 se réduit à ceci, que *n n'est jamais supposé plus petit que* 1, ce qui veut donc dire

[1]) Sous la forme réduite à des côtés, $A_{2n} = \frac{a_{2n}^2}{\frac{1}{2} a_n}$, cette formule se trouve chez Huygens comme Theor. X, Prop. XIII, et sous la forme réduite à des aires, $S_n = \frac{s_{2n}^2}{s_n}$, chez Snellius comme Prop. IX de son traité *Cyclometricus*.

[2]) On aurait pu inversement exprimer le tout en périmètres de polygones circonscrits au moyen de la formule

$$p_n = \frac{P_n P_{2n}}{2 P_n - P_{2n}},$$

que nous déduirons dans le paragraphe suivant (n°. 8). Mais nous donnons la préférence à la réduction à des polygones inscrits.

qu'*on ne considère que des cordes sous-tendues par des arcs qui ne dépassent pas la circonférence.*

§ 2. Relation de Gregory entre p_n, p_{2n} et p_{4n}.

5. Première déduction de la formule. Entre les périmètres p_n, p_{2n} et p_{4n} des polygones réguliers inscrits à n, $2n$ et $4n$ côtés il existe une relation importante, que nous nous proposons de déduire maintenant. Cette relation est homogène au point de vue des trois périmètres et est donc indépendante de cette circonstance, que le rayon du cercle a été posé égal à 1. Pour mieux montrer cela dans la déduction nous représenterons le rayon par r.

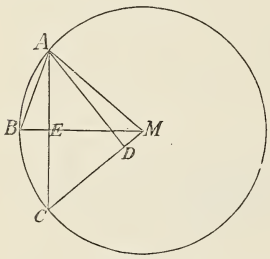


Fig. 1.

Soient dans la figure ci-contre $AB = a_{4n}$ et $AC = a_{2n}$. La perpendiculaire AD abaissée de A sur MC est donc $\frac{1}{2}\, a_n$. Si E est le milieu de AC on a

$$AC \,.\, ME = AD \,.\, MC,$$

car chacun des produits est égal au double du triangle AMC. Cette équation peut s'écrire:

$$a_{2n}\,(r - BE) = \tfrac{1}{2}\, a_n\, r,$$

ou bien, comme $BE = \dfrac{AB^2}{2r} = \dfrac{a_{4n}{}^2}{2r}$:

$$a_{2n}\left(r - \frac{a_{4n}{}^2}{2r}\right) = \tfrac{1}{2}\, a_n\, r,$$

$$r^2\,(2a_{2n} - a_n) = a_{2n}\, a_{4n}{}^2. \tag{4}$$

D'autre part la relation $AD^2 = AC^2 - CD^2$, combinée avec $CD = \dfrac{AC^2}{2r}$, donne la formule bien connue:

$$a_n{}^2 = 4a_{2n}{}^2 - \frac{a_{2n}{}^4}{r^2},$$

ou

$$r^2\,(4a_{2n}{}^2 - a_n{}^2) = a_{2n}{}^4. \tag{5}$$

En éliminant r entre (4) et (5) on obtient une équation, qui est homogène par rapport à a_n, a_{2n} et a_{4n}. Cette élimination, que l'on effectue

en divisant les membres de l'équation (5) par les membres correspondants de l'équation (4), donne comme résultat:

$$2a_{2n} + a_n = \frac{a_{2n}^3}{a_{4n}^2},$$

$$(2a_{2n} + a_n)\, a_{4n}^2 = a_{2n}^3 \text{ [1]}. \tag{6}$$

Après multiplication par $16\, n^3$ (pour introduire les périmètres) l'équation (6) devient:

$$(2n\, a_{2n} + n\, a_n)\,(4n\, a_{4n})^2 = 2\,(2n\, a_{2n})^3,$$

$$(p_{2n} + p_n)\, p_{4n}^2 = 2\, p_{2n}^3. \tag{7}$$

Telle est la relation qui existe entre les périmètres des polygones réguliers inscrits à n, $2n$ et $4n$ côtés.

Comme l'équation (7) est déduite de (6) et que pour la déduction de (6) il est indifférent que l'on ait affaire à des cordes quelconques ou à des côtés de polygones réguliers, l'équation (7) subsiste encore si n n'est pas entier.

6. Deuxième façon de déduire la formule. Les équations (6) et (7) peuvent être déduites de l'équation (5) seule en l'écrivant une seconde fois après remplacement de n par $2n$; on obtient ainsi:

$$r^2\,(4a_{4n}^2 - a_{2n}^2) = a_{4n}^4. \tag{8}$$

Par élimination de r entre (5) et (8) on trouve:

$$a_{2n}^4\,(4a_{4n}^2 - a_{2n}^2) = a_{4n}^4\,(4a_{2n}^2 - a_n^2),$$

$$a_{2n}^2\,(2a_{4n}^2 - a_{2n}^2)^2 = a_n^2\, a_{4n}^4.$$

En extrayant la racine carrée positive des deux membres on obtient:

$$a_{2n}\,(2a_{4n}^2 - a_{2n}^2) = a_n\, a_{4n}^2,$$

c. à d. l'équation (6).

Cette deuxième façon de déduire la formule présente cet avantage, qu'elle est basée sur une seule relation entre a_n, a_{2n} et r; elle a, par

---

[1]) C'est ce que l'on peut vérifier encore en substituant $a_{4n} = 2 \sin \alpha$, $a_{2n} = 2 \sin 2\alpha$, $a_n = 2 \sin 4\alpha$.

contre, l'inconvénient de donner d'abord une équation du 6me degré; mais, en vertu de ce qui précède, après réduction à zéro le premier membre de cette équation est divisible par le facteur toujours positif $a_{2n}(2a_{4n}{}^2 - a_{2n}{}^2) + a_n a_{4n}{}^2$. Dans la première manière de la déduire, la formule apparaît directement comme équation du 3me degré.

7. Application de l'équation (7). L'équation(7) fournit un moyen bien simple de calculer p_{4n} lorsqu'on connaît p_n et p_{2n}, et par conséquent de calculer p_{8n}, p_{16n}, etc. On a en effet:

$$p_{4n} = p_{2n} \sqrt{\frac{2p_{2n}}{p_{2n} + p_n}}.$$

Mais nous verrons dans la suite que la formule (7) peut rendre de plus grands services encore.

8. Autres formes de l'équation. On peut mettre l'équation (7) sous bien d'autres formes en introduisant les périmètres des polygones circonscrits, c. à d. en appliquant l'équation (3). En remplaçant $p_{4n}{}^2$ par $P_{4n}\, p_{2n}$ on transforme l'équation en

$$(p_{2n} + p_n)\, P_{4n} = 2p_{2n}{}^2 \text{ [1]}. \tag{9}$$

En remplaçant p_n par $p_{2n}{}^2 : P_{2n}$ on trouve:

$$(P_{2n} + p_{2n})\, P_{4n} = 2p_{2n}\, P_{2n},$$

ou bien, en remplaçant encore $2n$ par n:

$$(P_n + p_n)\, P_{2n} = 2p_n\, P_n. \tag{10}$$

Tirant de là la valeur de p_n on obtient:

$$p_n = \frac{P_n\, P_{2n}}{2P_n - P_{2n}}, \tag{11}$$

ce qui est l'équation de la note 2 au bas de la page 7.

---

[1]) Cette équation peut être appliquée avantageusement au calcul de la circonférence du cercle par la méthode d'Archimède, puisqu'elle permet de calculer la grandeur P_{4n} au moyen de p_n et p_{2n}, tout aussi facilement que nous avons trouvé P_{2n} au moyen de l'équation (3). Voir aussi § 11, n°. 61.

En exprimant dans l'équation (3) p_n et p_{2n} en périmètres de polygones circonscrits à l'aide de l'équation (11), on arrive après quelques réductions à la relation suivante entre P_n, P_{2n} et P_{4n}:

$$P_{4n}^2 \, (P_{2n} - P_n) = 4 P_n \, P_{2n} \, (P_{4n} - P_{2n}). \qquad (12)$$

Il est évident qu'à l'aide des équations (2) on peut facilement transformer toutes les formules en relations entre aires.

9. La formule chez Huygens. L'équation (7) ne se rencontre qu'une seule fois chez Huygens et encore incidemment, notamment dans la démonstration de son Theor. XI, Prop. XIV, où l'on trouve la proportion suivante (*Œuvres complètes de* Huygens, t. XII, p. 155, l. 7):

$$(a_n - A_{2n}) : A_{2n} = a_n : A_n. \qquad (13)$$

Réduite à des périmètres cette proportion s'écrit:

$$(2p_n - P_{2n}) : P_{2n} = p_n : P_n,$$

ce qui est l'équation (10).

Huygens démontre la proportion (13) comme suit (l. c. p. 155, l. 7—12):

$$\tfrac{1}{2} a_n : A_{2n} = (\tfrac{1}{2} a_n)^2 : a_{2n}^2 = AD^2 : AC^2 = (MD + r) : 2r$$

(voir la fig. 1, p. 8), d'où:

$$(a_n - A_{2n}) : A_{2n} = MD : r = a_n : A_n.$$

Comme Huygens ne fait plus mention nulle part de cette propriété, alors qu'il aurait pu cependant en tirer avantageusement parti [1]), il semble que son importance lui ait échappé.

10. Manières dont Gregory formule le théorème. Pour autant que j'ai pu m'en assurer, la propriété a été formulée pour la première fois comme théorème, et notamment sous deux formes, par le mathématicien anglais J. Gregory, un jeune contemporain de Huygens, dans son écrit: „*Vera circuli et hyperbolae quadratura*" (ajouté aux *Opera varia* de

---

[1]) Par exemple pour transformer à l'aide de (9) la limite supérieure $\frac{1}{3}(2\,P_{2n} + p_n) = \frac{2p_{2n}^2 + p_n^2}{3p_n}$ de la circonférence du cercle (Theor. VIII, Prop. VIII) en $\frac{1}{3}(2\,P_{4n} + p_{2n}) = \frac{p_{2n}(5\,p_{2n} + p_n)}{3\,(p_{2n} + p_n)}$, dont l'erreur est 16 fois plus faible. Voir § 11, n°. 64.

Huygens, pp. 407—462). La propriété s'y trouve formulée pour les aires des polygones réguliers inscrits et circonscrits (à n et $2n$ côtés), ou plutôt pour les portions découpées dans ces aires par des rayons tracés vers les extrémités d'un côté du polygone à n côtés, ce qui revient évidemment au même. Il est vrai que les considérations de Gregory sont encore plus générales, de sorte que ses théorèmes sont valables aussi pour l'ellipse et l'hyperbole. Mais nous nous bornerons ici à considérer le cercle.

Si l'on ramène à des polygones complets les portions de polygones réguliers dont il est question dans les théorèmes de Gregory, sa Prop. II peut se formuler:

$$(S_n + s_{2n}) : 2\, s_{2n} = S_n : S_{2n} \tag{14}$$

et ses Prop III et V [1]):

$$(s_n + s_{2n}) : s_{2n} = 2\, s_{2n} : S_{2n}. \tag{15}$$

La première proportion n'est autre chose que l'équation (10), exprimée pour des aires, et la seconde proportion l'équation (9) également réduite à des aires [2]).

11. Démonstration de Gregory. La démonstration, que Gregory donne de sa Prop. II, est remarquable par sa simplicité. Il raisonne sur des aires, ce qui est évidemment nécessaire pour que ses considérations s'appliquent aussi à l'ellipse et à l'hyperbole. Si nous nous bornons à considérer le cercle, la démonstration peut être réduite à des périmètres; elle prend alors la forme simple que voici.

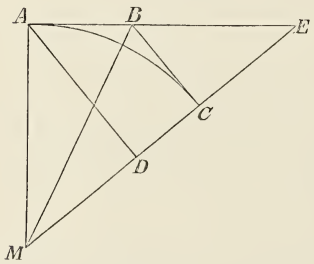


Fig. 2.

Soient, dans la fig. ci-contre (fig. 2), $AE = \frac{1}{2} A_n$, $AB = \frac{1}{2} A_{2n}$ et $AD = \frac{1}{2} a_n$. Comme MB partage l'angle AME en deux parties égales, on a:

[1]) En réalité la Prop. V exprime pour le cercle identiquement la même chose que la Prop. III; seulement dans la Prop. V les portions de polygones sont deux fois plus grandes que dans la Prop. III.

[2]) Il est à remarquer que l'on trouve chez Snellius une proposition qui, après une petite transformation, conduit à l'équation (7) et est donc en réalité équivalente à cette équation; et déjà chez Archimede on rencontre une proportion, qui se transforme très facilement en (7). Voir une note au § 11, n°. 63 (p. 83).

$$AB : BE = MA : ME.$$

Ceci, combiné avec

$$AD : AE = MA : ME,$$

donne:

$$AB : BE = AD : AE,$$

ou:

$$\tfrac{1}{2} A_{2n} : (\tfrac{1}{2} A_n - \tfrac{1}{2} A_{2n}) = \tfrac{1}{2} a_n : \tfrac{1}{2} A_n.$$

Cette proportion se transforme encore en

$$2n\, A_{2n} : (2n\, A_n - 2n\, A_{2n}) = n\, a_n : n\, A_n,$$

$$P_{2n} : (2P_n - P_{2n}) = p_n : P_n,$$

et ceci n'est qu'une autre façon d'écrire l'équation (10).

12. Emploi de la formule par Gregory. Gregory montre (l. c. p. 419) que son équation, combinée avec $s_{2n}^2 = S_n\, s_n$, peut servir à calculer les aires de polygones dont les nombres de côtés sont chaque fois deux fois plus grands. En vertu de $s_{2n}^2 = S_n\, s_n$ et de (14) on a notamment:

$$s_{2n} = \sqrt{s_n\, S_n} \quad , \quad \frac{1}{S_{2n}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{s_{2n}} + \frac{1}{S_n}\right); \tag{16}$$

en d'autres termes, s_{2n} *est la moyenne géométrique de* s_n *et* S_n, S_{2n} *la moyenne harmonique de* s_{2n} *et* S_n.

On peut encore donner aux équations (16) la forme suivante:

$$s_{2n} = \sqrt{s_n\, S_n} \quad , \quad S_{2n} = \frac{2\, s_n\, S_n}{s_n + \sqrt{s_n\, S_n}}, \tag{17}$$

qui se prête bien au calcul de s_{2n} et S_{2n}, s_n et S_n étant connus. On peut alors calculer de la même façon s_{4n} et S_{4n} au moyen de s_{2n} et S_{2n} et ainsi de suite.

Ces équations se réduisent facilement à des périmètres; p_{2n} et P_{4n} sont alors exprimés en p_n et P_{2n}. Pour exprimer p_{2n} et P_{2n} au moyen de p_n et P_n on n'a qu'à appliquer les équations (10) et (3) et l'on trouve:

$$P_{2n} = \frac{2\, p_n\, P_n}{p_n + P_n} \quad , \quad p_{2n} = \sqrt{p_n\, P_{2n}} = p_n \sqrt{\frac{2\, P_n}{p_n + P_n}};$$

en d'autres termes, *P_{2n} est la moyenne harmonique de p_n et P_n, p_{2n} la moyenne géométrique de p_n et P_{2n}.* On peut calculer de la même façon P_{4n} et p_{4n} au moyen de p_{2n} et P_{2n}, etc.

Dans sa Prop. XXIX Gregory emploie ses équations (17) pour calculer les surfaces des polygones réguliers inscrit et circonscrit à 2^{14} côtés. Ce n'est pas là toutefois l'usage principal qu'il fait de ces équations; il s'en sert surtout dans ses considérations sur les suites convergentes [1]) des nombres s_n, s_{2n}, s_{4n}, s_{8n}, etc. et S_n, S_{2n}, S_{4n}, S_{8n}, etc. et sur l'impossibilité d'exprimer analytiquement en s_n et S_n la limite (terminatio) commune de ces suites. Nous y reviendrons amplement plus loin (§ 6, n°s. 29, 30 et 31).

§ 3. Formules d'approximation de Huygens.

13. Formulation du problème. La méthode d'Archimède pour calculer la circonférence du cercle revient à faire usage des inégalités

$$p_n < 2\pi < P_n,$$

ou bien, en remplaçant n par $2n$ et appliquant l'équation (3), de

$$p_{2n} < 2\pi < \frac{p_{2n}^{\ 2}}{p_n}\ ^{2)}.$$

Ainsi donc, tandis que la limite inférieure de la circonférence est simplement p_{2n}, la limite supérieure est une fonction rationnelle de p_{2n} et p_n. Or, le problème qui se pose est le suivant:

---

[1]) C'est chez Gregory qu'on trouve pour la première fois l'emploi du terme „convergent". Voir M. Cantor, Vorlesungen über Geschichte der Mathematik, t. II, p. 656.

[2]) A la limite ($n = \infty$) les erreurs de ces limites inférieure et supérieure sont entr'elles comme 1 : 2; la moindre de ces erreurs, correspondant au nombre proportionnel 1, est à peu près égale à

$$\frac{\pi^3}{12\,n^2} = \frac{2{,}584}{n^2}\ \text{env.},$$

ainsi qu'on peut le montrer aisément pas les considérations du § 9, en particulier des n°s. 51 et 52. Le rapport de $\frac{\pi^3}{12n^2}$ à l'erreur correspondant au nombre proportionnel 1 est égal à 1 à la limite ($n = \infty$), et $\frac{\pi^3}{12}$ est arrondi à 2,584.

Chercher d'autres fonctions de p_{2n} et p_n, qui ont 2π pour limite, mais se rapprochent par augmentation de n plus rapidement de cette limite que p_{2n} et $\frac{p_{2n}^2}{p_n}$. Il s'agit d'ailleurs de trouver aussi bien des expressions qui sont toujours plus petites que 2π, et constituent donc une limite inférieure de 2π, que des expressions toujours plus grandes, constituant une limite supérieure.

14. Limites de Snellius. C'est Snellius qui le premier s'est posé cette question. Dans son ouvrage *Cyclometricus* il fait connaître comme Prop. XXVIII la construction d'une droite, qui est un peu plus petite qu'un arc de cercle donné, et comme Prop. XXIX la construction d'une droite qui est un peu plus grande. La première construction conduit à l'inégalité

$$2\pi > \frac{3p_{2n}^2}{2p_{2n} + p_n},$$

et la seconde à l'inégalité

$$2\pi < \tfrac{1}{3}(P_n + 2p_n);$$

en remplaçant n par $2n$ et appliquant l'équation (3) on transforme cette dernière inégalité en

$$2\pi < \frac{p_{2n}(p_{2n} + 2p_n)}{3p_n}.$$

Nous remarquerons encore que la première limite de Snellius se trouve déjà chez Cusanus comme expression exacte de la circonférence du cercle (voir *Œuvres complètes de* Huygens, t. XII, p. 95, note 8).

15. Limites rationnelles du second ordre [1]) de Huygens. Ainsi que Huygens le fait remarquer avec raison, les raisonnements par lesquels Snellius croit justifier ses propositions [2]) n'ont pas de force démonstrative. C'est pourquoi Huygens a repris les propositions de Snellius dans son travail (comme Theor. XIII, Prop. XVI et Theor. XII, Prop. XV) et les a pourvues de démonstrations solides.

---

[1]) Nous disons qu'une expr. appr. est du m^{me} ordre, lorsque le rapport de l'erreur à n^{2m} a une limite finie et différente de zéro. Ceci sera traité en détail aux §§ 8 et 9.

[2]) Voir à ce sujet les notes 32 et 33, pp. 158 et 159 du t. XII des *Œuvres complètes de* Huygens.

La preuve de la première proposition repose sur l'inégalité

$$\frac{3\,p_{2n}{}^2}{2p_{2n}+p_n} < p_{4n} + \frac{1}{3}(p_{4n} - p_{2n}),$$

par laquelle cette proposition devient une conséquence du Theor. VII, Prop. VII de Huygens, qui s'écrit:

$$2\pi > p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n)\ ^{1)}.$$

Nous reviendrons plus loin [2]) sur la démonstration que Huygens donne de son Theor. VII.

La démonstration que Huygens donne du Theor. XII revient seulement à la preuve de son identité avec le Theor. IX, Prop. IX, disant que $2\pi < \frac{1}{3}(P_n + 2p_n)$. Il démontre ce théorème en prouvant l'inégalité

$$\frac{1}{3}(P_n + 2p_n) > \frac{1}{3}(2\,P_{2n} + p_n)\ ^{3)},$$

en vertu de laquelle ce théorème devient une conséquence du Theor. VIII, Prop. VIII, qui, mis sous forme de formule, s'énonce: $2\pi < \frac{1}{3}(2\,P_{2n} + p_n)$. Nous reviendrons également [2]) sur la preuve que Huygens en fournit.

16. Limite supérieure irrationnelle de Huygens. Dans son Theor. XI, Prop. XIV, Huygens démontre l'inégalité

---

[1]) Dans le livre *A* de ses *Adversaria* Huygens donne encore une autre preuve de l'inégalité $2\pi > \frac{3p_{2n}{}^2}{2\,p_{2n} + p_n}$, qu'il y formule (p. 75) comme suit: „Si fiat ut dupla subtensæ alicujus arcus una cum ejusdem sinu ad triplam subtensam, ita subtensa ad aliam, illa minor erit ipso arcu" (daté de 1659). Cette démonstration repose sur la considération du centre de gravité d'un arc de cercle. Voir la note 27 aux pp. 99—100 du t. XII des *Œuvres complètes de* Huygens.

[2]) Voir § 8, n°. 42. Huygens ramène ses Theor. VII et VIII aux théorèmes correspondants relatifs à des aires (Theor. V et VI), de sorte que c'est en réalité sur les démonstrations de ces derniers théorèmes que nous reviendrons.

[3]) Voir à ce sujet les notes 10 et 11, pp. 136—138, t. XII des *Œuvres complètes.*

$$2\,\pi < \sqrt[3]{p_n^2\,P_n}\ ^{1)},$$

qui, par remplacement de n par $2n$ et application de l'équation (3), devient

$$2\,\pi < p_{2n}\sqrt[3]{\frac{p_{2n}}{p_n}}.$$

Bien que ce soit là la seule formule d'approximation irrationnelle que l'on rencontre chez Huygens et qu'elle se prête très mal aux calculs, il est bien remarquable que Huygens lui accorde une importance tout à fait particulière [2]).

Remarquons encore que l'approximation du Theor. XI est meilleure que celle de la limite supérieure de Snellius, car on démontre aisément l'inégalité suivante:

$$p_{2n}\sqrt[3]{\frac{p_{2n}}{p_n}} < \frac{p_{2n}\,(p_{2n} + 2\,p_n)}{3\,p_n}.$$

En effet, partant de cette inégalité, on trouve, en multipliant les deux membres par $\frac{3\,p_n}{p_{2n}}$ et élevant ensuite à la troisième puissance:

$$\begin{aligned} 27\,p_{2n}\,p_n^2 &< (p_{2n} + 2\,p_n)^3, \\ 0 &< p_{2n}^3 + 6\,p_{2n}^2\,p_n - 15\,p_{2n}\,p_n^2 + 8\,p_n^3, \\ 0 &< (p_{2n} - p_n)^2\,(p_{2n} + 8\,p_n), \end{aligned}$$

ce qui est évidemment vrai.

17. Comparaison des diverses limites. Les formules d'approximation citées dans les n°s 15 et 16, réduites si c'est nécessaire à la forme qui ne contient plus que des périmètres de polygones inscrits, peuvent être résumées dans l'inégalité continue suivante, où se trouve mentionné entre parenthèses, après chaque expression, le numéro du théorème correspondant de Huygens:

---

[1]) On trouve un résumé de la démonstration dans la note 26, pp. 151 et 153 du t. XII des *Œuvres complètes.*

[2]) Voir à la page 97, t. XII des *Œuvres complètes.*

$$p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n)\,(\text{V}^{1}),\ \text{VII}) < \frac{3\,p_{2n}^{\,2}}{2\,p_{2n} + p_n}\,(\text{XIII}^{2})) < 2\,\pi <$$

$$p_{2n}\sqrt[3]{\frac{p_{2n}}{p_n}}\,(\text{XI}) < \frac{p_{2n}\,(p_{2n} + 2\,p_n)}{3\,p_n}\,(\text{IX, XII}^{2})) <$$

$$\frac{2\,p_{2n}^{\,2} + p_n^{\,2}}{3\,p_n}\,(\text{VI}^{1}),\ \text{VIII}). \tag{18}$$

Toutes ces expr. appr. sont du même ordre, c. à d. que le rapport des erreurs de deux de ces expressions a une limite (pour $n = \infty$) finie et différente de zéro. Ainsi qu'on peut le montrer aisément par les considérations du § 9, n°s. 51 et 52, les erreurs des diverses expr. appr. (prises dans l'ordre dans lequel elles se présentent dans la suite d'inégalités ci-dessus) sont entr'elles, à la limite, comme

$$6 : 1 : 4 : 9 : 24,$$

et l'erreur qui correspond au nombre proportionnel 1 est égale environ à

$$\frac{\pi^5}{1440\,n^4} = \frac{0{,}2125}{n^4}\ \text{env.}\ ^{3}).$$

18. Limites du troisième ordre [4]) de Huygens. Outre les formules que nous venons de voir, on trouve dans l'écrit de Huygens encore deux autres formules approximatives, qui sont d'ordre plus élevé et par conséquent beaucoup plus précises que celles-là. Par la considération du centre de gravité d'un segment de cercle (Theor. XIV, Prop. XVII) Huygens retrouve en premier lieu dans son Theor. XVI, Prop. XIX, la limite inférieure trouvée dans le Theor. VII et arrive en second lieu à l'inégalité:

$$2\,\pi < p_{2n} + \tfrac{1}{3}\,(p_{2n} - p_n)\,\frac{4\,p_{2n} + p_n}{2\,p_{2n} + 3\,p_n}\ ^{5}). \tag{19}$$

---

[1]) Les théorèmes V et VI expriment les propriétés pour des cercles entiers, III et IV pour des segments de cercle.

[2]) Les théorèmes XIII et XII sont formulés comme constructions, d'où les formules peuvent être déduites.

[3]) Voir la dernière partie de la note 2, p. 14.

[4]) Voir la note 1, p. 15.

[5]) Le Theor. XVI énonce la propriété d'abord pour un arc de cercle, ensuite pour la circonférence tout entière. Le Theor. XV donne la propriété correspondante pour un segment de cercle.

Enfin, dans son Probl. IV, Prop. XX (l. c. p. 175), HUYGENS fait connaître sans démonstration une limite inférieure pour un arc de cercle; ramenée à la circonférence tout entière cette limite peut s'écrire:

$$2\pi > p_n + \frac{10\,(p_{2n}^2 - p_n^2)}{6\,p_{2n} + 9\,p_n + \dfrac{8\,(p_{2n} - p_n)^2}{6\,p_{2n} + 9\,p_n}}. \tag{20}$$

La façon dont HUYGENS est arrivé à cette inégalité nous est inconnue [1]). Son exactitude résulte cependant d'une autre expr. appr., que HUYGENS a déduite en 1668, lors de sa polémique avec GREGORY, et également par des considérations sur le centre de gravité d'un segment de cercle. Cette formule, que l'on trouve avec sa déduction dans le livre *D* (pp. 61—64) de ses *Adversaria*, s'écrit:

$$2\pi > p_n + \frac{10\,(p_{2n}^2 - p_n^2)}{6\,p_{2n} + 9\,p_n + \dfrac{3\,(p_{2n} - p_n)^2}{5\,p_{2n} + 5\,p_n}}. \tag{21}$$

Comme cette limite inférieure est plus grande que la précédente, ainsi qu'il est facile de le prouver, l'exactitude de l'inégalité (20) du Probl. IV s'ensuit immédiatement.

En outre, dans une lettre à J. GALLOIS, datée de 1668 (*Œuvres complètes*, t. VI, p. 274), HUYGENS donne encore une formule d'approximation pour l'aire du cercle, laquelle s'écrit, après être ramenée à des périmètres:

$$\begin{aligned} 2\pi &< \tfrac{1}{15}\,(16\,p_{2n} + 2\,P_{2n} - 3p_n) = \\ &= p_{2n} + \tfrac{1}{3}\,(p_{2n} - p_n) + \tfrac{2}{15}\,\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{p_n}, \end{aligned} \tag{22}$$

dont l'exactitude résulte immédiatement du fait, que cette expression est plus grande que celle de la formule (19).

Les quatre dernières expr. appr., sur lesquelles nous reviendrons dans la seconde partie de ce travail, sont du même ordre. Ainsi qu'il résulte des considérations du § 9, les erreurs de ces expressions sont entr'elles, à la limite, comme

---

[1]) A ce sujet HUYGENS dit simplement: „quod à diligentiori centrorum gravitatis inspectione dependet" (l. c. p. 173).

$$54 : 58 : 9 : 180,$$

et au nombre proportionnel 1 correspond une erreur d'environ

$$\frac{\pi^7}{604800\, n^6} = \frac{0{,}004994}{n^6} \text{ env. } ^{1)}.$$

4. Considérations générales sur des expressions d'approximation pour la circonférence du cercle.

19. Homogénéité des expressions approximatives. Les expr. appr. dont il a été question au précédent paragraphe sont toutes *homogènes et du premier degré en* p_{2n} *et* p_n *et ne contiennent la lettre* n *qu'en indice. Ces expr. appr. sont donc de la forme*:

$$p_{2n}\, f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right). \tag{23}$$

Comme ces expr. appr. doivent fournir 2π comme limite ($n = \infty$) et que dans le passage à la limite $\frac{p_n}{p_{2n}}$ croît continûment vers 1, *la fonction* $f(x)$ *doit être continue à gauche pour* $x = 1$ *et il faut que* $f(1) = 1$. Toute expression de la forme (23), qui satisfait à ces conditions, peut être considérée comme une expr. appr. pour la circonférence du cercle, en ce sens que sa valeur limite pour $n = \infty$ est égale à cette circonférence. Mais il se peut que l'approximation soit très mauvaise (plus mauvaise p. ex. que celle de p_n), en quel cas on doit donner à n des valeurs très grandes pour obtenir une approximation satisfaisante, et alors la formule est pratiquement sans utilité.

20. Passage à un arc de cercle quelconque. Il résulte des propriétés d'homogénéité et de linéarité de l'expression (23) que, *si le rayon du cercle a une valeur arbitraire* r, *la même expression* (23) *est encore une approximation de la circonférence du cercle, c. à d. de* $2\pi r$.

D'ailleurs, en divisant l'expression (23) par n, on trouve que

$$2\, a_{2n}\, f\left(\frac{a_n}{2\, a_{2n}}\right) \tag{24}$$

---

[1]) Voir la dernière partie de la note 2, p. 14.

représente une approximation pour $\frac{2\pi}{n}\left(\text{ou } \frac{2\pi r}{n}\right)$, donc *pour l'arc sous-tendu par la corde* a_n, ce qui est donc également une conséquence immédiate du fait, que la formule (23) est homogène et linéaire. Ceci est vrai aussi bien pour des valeurs fractionnaires (ou irrationnelles) de n que pour des valeurs entières, de sorte que, si l'on pose $a_n = c$ et $2a_{2n} = d$, on trouve:

L'expr. appr. (23) *pour la circonférence de cercle est équivalente à l'expr. appr. suivante d'un arc de cercle:*

$$d f\left(\frac{c}{d}\right), \tag{25}$$

où c est la corde qui sous-tend l'arc, d le double de la corde du demi-arc. Ceci est encore vrai lorsque le rayon du cercle a une valeur quelconque r.

21. Caractère général de l'expression (25). On trouve aisément:

Chaque expr. appr. pour un arc de cercle de rayon 1, *qui ne contient que les grandeurs c et d, peut se ramener à une expr. appr. pour un arc de cercle de rayon quelconque, homogène et du premier degré en c et d, donc à une expression de la forme* (25).

Soit, en effet, $F(c, d)$ l'expr. appr. pour l'arc de cercle a, dont le rayon est 1. Un arc a_1 ayant le même angle au centre et un rayon r a alors une longueur ar et est donc exprimée, au même degré d'approximation, par $r\,F(c, d)$. Mais alors la corde c_1 de cet arc et le double d_1 de la corde du demi-arc sont donnés par:

$$c_1 = rc \quad , \quad d_1 = rd,$$

de sorte que l'on peut écrire encore comme expr. appr. de l'arc a_1 de rayon r:

$$r\,F\left(\frac{c_1}{r}, \frac{d_1}{r}\right), \tag{26}$$

ce qui est une expression homogène du premier degré en c_1, d_1 et r.

Mais on a d'après (5), en posant $a_n = c_1$ et $2a_{2n} = d_1$:

$$r = \frac{d_1^{\,2}}{4\sqrt{d_1^{\,2} - c_1^{\,2}}}. \tag{27}$$

Si maintenant on remplace dans (26) la grandeur r par cette expression homogène et du premier degré en c_1 et d_1, on trouve pour a_1 une expr. appr. homogène et du premier degré en c_1 et d_1. En posant $r = 1$ on trouve alors pour a une expr. appr. homogène du premier degré en c et d.

22. Caractère général de l'expression approximative (23). Ayant une expr. appr. de la forme (25) pour un arc de cercle, on peut inversement lui donner la forme (24), qui conduit, par multiplication par n, à l'expr. appr. (23) pour la circonférence du cercle. Mais si dans l'expr. appr. (26) de l'arc de cercle c_1 (de rayon r) on n'a pas encore éliminé le rayon à l'aide de l'équation (27), on arrive (en posant $c_1 = \frac{p_n}{n}$, $d_1 = \frac{p_{2n}}{n}$ et $r = 1$) à l'expr. appr.

$$n\, F\left(\frac{p_n}{n}, \frac{p_{2n}}{n}\right)$$

pour la circonférence de cercle de rayon 1, et n ne disparaît pas de cette expression. Alors cependant on peut ensuite faire disparaître la lettre n (pour autant qu'elle ne figure pas comme indice) en appliquant l'équation

$$n = \frac{p_{2n}^2}{4\sqrt{p_{2n}^2 - p_n^2}}\ ^{1)}, \tag{28}$$

qui résulte de (27), et alors l'expr. appr. devient évidemment homogène et du premier degré en p_{2n} et p_n.

On trouve ainsi:

Une expr. appr. pour la circonférence de cercle de rayon 1, *donc pour* 2π, *qui se déduit d'une expr. appr. pour un arc de cercle quelconque, laquelle contient la corde de l'arc et celle du demi-arc, est une fonction homogène et du premier degré en* p_{2n} *et* p_n, *qui ne contient la lettre* n *que comme indice, donc une expression de la forme* (23), *ou bien* (*si la lettre* n *figure dans l'expression autrement que comme indice*), *qui peut se ramener à la forme* (23) *à l'aide de l'équation* (28).

Nous ne parlerons dans la suite que d'expr. appr. pour la circonférence du cercle qui ont été déduites d'une expr. appr. pour un arc de cercle

---

[1]) Il suffit pour cela de poser dans (27) $r = 1$, $c_1 = \frac{p_n}{n}$ et $d_1 = \frac{p_{2n}}{n}$.

quelconque. Et parmi celles-là on peut compter les expr. appr. qui découlent de l'équation (7) de GREGORY. En effet, cette équation n'est autre chose que ce que l'on obtient en ramenant à des périmètres complets la relation (6), existant pour un arc de cercle quelconque entre les cordes appartenant à l'arc, le demi-arc et le quart d'arc.

Les expr. appr. qui se déduisent de la considération du centre de gravité d'un segment quelconque de cercle appartiennent aussi à ce groupe, puisqu'on trouve d'abord une expr. appr. pour l'arc du segment et de là une expr. appr. pour la circonférence tout entière. Nous pouvons donc conclure:

Dans la suite nous ne rencontrerons pas d'autres expr. appr. pour 2π *que celles qui sont de la forme* (23) *ou peuvent être ramenées à cette forme* [1]).

---

[1]) Cela ne veut pas dire qu'il n'y ait pas d'autres expr. appr. pour 2π renfermant p_{2n} et p_n. Seulement celles-ci doivent être obtenues d'une tout autre manière. Ces autres expr. appr. ont d'ailleurs, comme nous le démontrerons, cette propriété, *qu'elles fournissent immédiatement une équation, dont* π *est une racine*, de sorte que la recherche de pareilles expr. appr. équivaut en réalité à la recherche d'une équation ayant π comme racine.

Pour démontrer cette propriété, nous commencerons par éliminer la lettre n, à l'aide de l'équation (28), dans le cas où elle figurerait dans l'expr. appr. autrement que comme indice. L'expr. appr. que nous obtenons ainsi peut se mettre sous la forme $p_{2n} F(p_n, p_{2n})$, ce qui devient, en posant $p_n = p_{2n} x$:

$$p_{2n} f(x, p_{2n}).$$

Pour $n = \infty$ cette expression doit tendre vers la valeur limite 2π, de sorte que (comme x tend en croissant vers la limite 1 à mesure que n augmente) $f(x, y)$ doit être continu pour $x = 1$, $y = 2\pi$, la continuité étant suffisante du côté $x < 1, y < 2\pi$. La valeur limite de $p_{2n} f(x, p_{2n})$ est alors $2\pi f(1, 2\pi)$, de sorte que, comme la valeur limite doit être aussi 2π, il faut qu'il soit satisfait à la relation

$$f(1, 2\pi) = 1.$$

On obtient donc ainsi une équation dont π est une racine, à moins que $f(x, p_{2n})$ ne contienne pas la grandeur p_{2n}. Dans ce dernier cas on peut écrire $f(x)$ au lieu de $f(x, p_{2n})$, et alors l'expr. appr. prend la forme $p_{2n} f(x)$, c. à d. la forme (23).

Les expr. appr. qui conduisent à une équation d'où l'on peut tirer π ont évidemment perdu de leur intérêt et l'ont cédé entièrement à cette équation. Il résulte d'ailleurs de la transcendance de π qu'une pareille équation ne sau-

§ 5. Unilatéralité et monotonie.

23. Unilatéralité. Si l'expr. appr. a la propriété *de donner pour des valeurs de n, qui dépassent un certain nombre, des résultats qui tous ne sont pas plus grands, ou tous pas plus petits, que la circonférence du cercle,* nous dirons que cette expression est *unilatérale* et dans le premier cas nous parlerons d'une *limite inférieure,* dans le second d'une *limite supérieure.*

Si cette propriété existe non seulement pour des valeurs de n suffisamment grandes, mais pour toutes les valeurs de n que nous admettons conformément au § 1, n°. 4, c. à d. *pour toute valeur de n qui n'est pas plus petite que* 1 [1]), *nous dirons que l'expr. appr. est unilatérale permanente* et nous parlerons d'une *limite inférieure ou supérieure permanente.* Il peut arriver dans ce cas que l'expr. appr. devienne infinie pour certaines valeurs de n, mais nous pouvons néanmoins continuer à parler d'une limite inférieure ou supérieure permanente. Nous prendrons alors comme résultat $+\infty$ ou $-\infty$, suivant que le résultat est positif ou négatif lorsqu'on accorde à n d'autres valeurs, donc suivant qu'on a affaire à une limite permanente supérieure ou inférieure [2]).

---

rait être algébrique, de sorte que l'expr. appr. qui y conduit ne peut elle-même pas être algébrique. Aussi n'est-il pas aisé de fournir des exemples de pareilles expr. appr. On devrait recourir p. ex. à des séries infinies, comme la série suivante:

$$\left[\frac{2}{3}(4p_{2n}-p_n)+\frac{1}{36}(p_{2n}^2-p_n^2)\sqrt{3}\right]\left[\frac{p_{2n}}{12}-\frac{1}{3!}\left(\frac{p_{2n}}{12}\right)^3+\frac{1}{5!}\left(\frac{p_{2n}}{12}\right)^5+\ldots\right].$$

Bien que l'approximation fournie par cette expression soit assez bonne (elle est not mment du même ordre que celle de $p_{2n}+\frac{1}{3}(p_{2n}-p_n)$), l'expression est cependant sans utilité, à cause de la lenteur de la convergence de la série. D'ailleurs, avec des séries infinies beaucoup plus rapidement convergentes, on peut obtenir des expr. absolument exactes pour 2π, de sorte que des expr. appr. comme la précédente n'ont pas de sens.

[1]) Dans la suite nous dirons simplement „toute valeur de n" en sous-entendant la restriction: „qui n'est pas plus petite que 1".

[2]) En général le cas où l'expression devient $+\infty$ ou $-\infty$ sans changer de signe se présentera pour $n=1$, puisque n ne peut s'approcher de 1 que d'un seul côté. Si l'expr. appr. est rationnelle, il faudra pour cela que le dénominateur s'annulle pour $n=1$; comme pour $n=1$ on a $p_{2n}=4$, $p_n=0$, cela n'est possible que si le dénominateur contient le facteur p_n. Des

L'avantage que présente l'unilatéralité permanente est évident. Si l'on a notamment deux expr. appr., dont l'une est une limite inférieure permanente, l'autre une limite supérieure permanente, on obtient pour chaque valeur de n [1]) deux nombres, qui comprennent à coup sûr le nombre π.

24. Monotonie. *Nous dirons qu'une expr. appr. est croissante monotone, lorsque pour chaque valeur de n plus grande qu'un certain nombre elle satisfait à la relation*

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) \leqq p_{4n} f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right), \tag{29}$$

tandis qu'elle est décroissante monotone, lorsque pour chaque valeur de n plus grande qu'un certain nombre elle satisfait à la relation

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) \geqq p_{4n} f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right).$$

Si nous n'insistons pas sur le sens dans lequel l'expr. appr. varie, nous dirons simplement qu'elle est *monotone*.

---

exemples sont fournis par la limite permanente supérieure $\frac{p_{2n}^2}{p_n}$ d'Archimède et les limites permanentes supérieures $\frac{p_{2n}(p_{2n}+2p_n)}{3p_n}$, $\frac{2p_{2n}^2+p_n^2}{3p_n}$ et $p_{2n}+\frac{1}{3}(p_{2n}-p_n)+\frac{2}{15}\frac{(p_{2n}-p_n)^2}{p_n}$ de Huygens; nous en rencontrerons d'ailleurs un autre exemple encore (§ 20, n°. 117).

Un exemple d'une limite inférieure permanente, qui devient $-\infty$ pour $n=1$, est donnée par l'expr. appr. $p_{2n}-\frac{p_{2n}}{p_n}(p_{2n}-p_n)$; mais ce cas ne se présentera pas souvent pour des expr. appr. pratiquement utilisables.

Mais pour d'autres valeurs de n aussi le cas peut se présenter que l'expr. appr. devient $+\infty$ ou $-\infty$ sans qu'il se produise un changement de signe. Comme exemple je citerai l'expr. appr. $p_{2n}+\frac{p_{2n}^2(p_{2n}-p_n)}{(2p_n-p_{2n})^2}$, qui est plus grande que $P_{4n}=\frac{2p_{2n}^2}{p_{2n}+p_n}$, donc est une limite supérieure permanente; cette expression devient égale à $+\infty$ pour $n=\frac{3}{2}$ ($p_{2n}=3\sqrt{3}$, $p_n=\frac{3}{2}\sqrt{3}$).

[1]) Voir la note 1, p. 24.

Si la propriété de la monotonie subsiste pour toute valeur de n [1]), nous dirons que l'expr. appr. est *monotone permanente* [2]).

25. Relation entre la monotonie et l'unilatéralité. Le cas de la monotonie est important, parce que l'unilatéralité est une conséquence nécessaire de la monotonie. En effet, si la relation (29) est satisfaite pour chaque valeur de n qui dépasse un certain nombre, on a aussi:

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) \leqq p_{4n} f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right) \leqq p_{8n} f\left(\frac{p_{4n}}{p_{8n}}\right) \leqq \ldots,$$

ce que nous écrirons en abrégé:

$$f_0 \leqq f_1 \leqq f_2 \leqq f_3 \leqq \ldots, \tag{30}$$

en posant:

$$f_i = p_2 \; f\left(\frac{p_u}{p_{2u}}\right) \qquad \text{avec } u = 2^i n. \tag{31}$$

Or, $\lim\limits_{i=\infty} f_i = 2\pi$, de sorte que, en vertu de (30):

$$f_0 \leqq 2\pi,$$

donc:

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) \leqq 2\pi, \tag{32}$$

et ceci est vrai pour toute valeur de n qui dépasse un certain nombre.

---

[1]) Voir la note 1, p. 24.

[2]) Il ne résulte pas de la monotonie permanente croissante (ou décroissante) que l'expr. appr. devient plus grande (ou plus petite), ou garde la même valeur, lorsqu'on donne à n une valeur plus grande; mais il s'ensuit bien qu'il en est ainsi lorsqu'on remplace n par un nombre deux fois plus grand. C'est ainsi que l'expr. appr.

$$p_{2n} + \tfrac{3}{4}\,(p_{2n} - p_n)$$

est monotone permanente et notamment décroissante (voir § 18, n°. 94). Pour $n = 1$ ($p_n = 0$, $p_{2n} = 4$) elle fournit la valeur 7, mais pour $n = \frac{3}{2}$ ($p_n = \frac{3}{2}\sqrt{3}$, $p_{2n} = 3\sqrt{3}$) elle donne une valeur plus grande, savoir $\frac{33}{8}\sqrt{3}$ = un peu plus de 7,14. Nous rencontrerons plus tard bien d'autres cas semblables (voir § 19, n°. 111 et § 20, n°. 121).

Comme la même remarque s'applique à la monotonie décroissante (il suffit de remplacer le signe $<$ par $>$), on peut dire:

Si une expr. appr. est monotone, elle est également unilatérale. Elle est alors une limite inférieure ou une limite supérieure, suivant que la monotonie est croissante ou décroissante.

On peut évidemment dire aussi:

Si l'expr. appr. est monotone permanente, elle est aussi unilatérale permanente. Nous parlons alors d'une *limite monotone permanente inférieure ou supérieure.*

On déduit aisément de (30) et (32):

Si l'expr. appr. est monotone, elle se rapproche de la circonférence du cercle, ou du moins ne s'en écarte pas, lorsqu'on remplace n par $2n$ [1]*, pourvu que* (dans le cas où la monotonie n'est pas permanente) *n soit suffisamment grand.*

Sait-on que dans la relation (29) le signe $=$ n'est valable que pour un nombre fini de valeurs de n (ce qui a lieu e.a. dans le cas particulier important où $f(x)$ est une fonction rationnelle), alors le signe $=$ ne pourra pas s'appliquer dans (30) à toutes les valeurs de n et on pourra conclure non seulement à la relation (32), mais encore à

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) < 2\pi. \tag{33}$$

S'il s'agit maintenant d'une monotonie permanente, p. ex. croissante, mais telle que dans (29) le signe $=$ est valable pour un nombre de valeurs de n fini et différent de zéro, de sorte que l'inégalité (33) subsiste, on pourra faire subir à $f(x)$ une petite variation telle, que quelques-uns des signes $=$ deviennent des signes $>$, et la monotonie permanente disparaîtra. Mais cela ne veut pas dire qu'aussi l'inégalité (33) disparaît directement. Il s'ensuit que *l'on peut avoir affaire à une unilatéralité permanente qui n'est pas accompagnée d'une monotonie permanente* [2]).

---

[1]) Toutefois l'expr. appr. peut s'écarter de la circonférence du cercle si l'on remplace n par une valeur plus grande. Voir note 2, p. 26.

[2]) Au § 8, n°. 42 (p. 51) on trouvera dans une note deux exemples d'expr. appr. qui sont unilatérales permanentes et monotones, mais pas monotones permanentes; ces expr. sont $p_{2n} + \frac{2}{3}(p_{2n} - p_n)$ et $p_{2n} - \frac{2\,p_n}{p_{2n}}(p_{2n} - p_n)$.

Dans plusieurs cas l'unilatéralité se démontre le plus simplement par la monotonie [1]). Cela provient de ce que la monotonie, si elle existe, est aisément prouvée au moyen de l'équation (7) de GREGORY. Cette équation, en effet, est linéaire en p_n, de sorte qu'elle permet d'exprimer aisément p_n, donc aussi $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$, au moyen de p_{2n} et p_{4n}. Nous y reviendrons avec plus de détails au § 8, n°. 41.

§ 6. PREUVE, QUE 2π NE PEUT PAS S'EXPRIMER ALGÉBRIQUEMENT AU MOYEN DE p_{2n} ET p_n.

26. EQUATION FONCTIONNELLE POUR $f(y)$. Supposons que

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$$

ne soit pas une expr. appr., mais une expr. rigoureusement exacte pour la circonférence 2π du cercle, et cela pour toute valeur de n, de sorte qu'on a:

$$2\pi = p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right). \tag{34}$$

Cette équation définit la fonction $f(x)$, du moins pour des valeurs de $x = \frac{p_n}{p_{2n}}$ comprises entre 0 (pour $n = 1$) *et* 1 (pour $n = \infty$) [2]).

---

[1]) Au sujet d'autres méthodes pour montrer l'unilatéralité voir § 8, n°. 46.

[2]) La fonction f, définie par (34), peut se déterminer comme suit. Pour exprimer 2π au moyen de p_n et p_{2n}, on doit éliminer n et α entre les équations

$$\begin{aligned} 2\pi &= 4n\alpha \quad , \\ p_{2n} &= 4n \sin\alpha \, , \\ p_n &= 2n \sin 2\alpha \end{aligned}$$

(où 2α est donc l'angle au centre du polygone régulier inscrit à $2n$ côtés). A cet effet nous tirons α et n des deux dernières équations, ce qui donne:

$$\alpha = \arccos\frac{p_n}{p_{2n}} \quad , \quad n = \frac{p_{2n}^2}{4\sqrt{p_{2n}^2 - p_n^2}} ;$$

en substituant ces valeurs dans la première équation on trouve:

$$2\pi = \frac{p_{2n}^2}{\sqrt{p_{2n}^2 - p_n^2}} \arccos\frac{p_n}{p_{2n}}.$$

Il résulte de (34):

$$p_{4n} f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right) = p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right), \tag{35}$$

puisque les deux membres sont égaux à 2π. Or, l'équation (7) de Gregory donne:

$$\frac{p_n}{p_{2n}} = \frac{2p_{2n}^2 - p_{4n}^2}{p_{4n}^2}.$$

Si l'on se sert de cette relation pour exprimer p_n au moyen de p_{2n} et p_{4n} l'équation (35) devient:

$$p_{4n} f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right) = p_{2n} f\left(\frac{2p_{2n}^2 - p_{4n}^2}{p_{4n}^2}\right). \tag{36}$$

Posant enfin $\frac{p_{2n}}{p_{4n}} = y$, on trouve:

$$f(y) = y f(2y^2 - 1). \tag{37}$$

La fonction f de l'équation (34) *satisfait donc à l'équation fonctionnelle* (37) [1]), *où y peut prendre toutes les valeurs comprises entre* $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ *et* 1.

Puis, posant $\frac{p_n}{p_{2n}} = x$, on obtient:

$$2\pi = p_{2n} \frac{arc\cos x}{\sqrt{1-x^2}},$$

d'où résulte, en vertu de (34):

$$f(x) = \frac{arc\cos x}{\sqrt{1-x^2}}.$$

[1]) La fonction $f(y) = \frac{arc\cos y}{\sqrt{1-y^2}}$ de la note précédente satisfait, comme il convient, à cette équation fonctionnelle. Alors on a notamment $f(2y^2-1) = \frac{arc\cos(2y^2-1)}{2y\sqrt{1-y^2}}$, de sorte que la substitution dans l'équation fonctionnelle fournit:

$$2\, arc\cos y = arc\cos(2y^2 - 1).$$

Si l'on pose $arc\cos y = \beta$, donc $y = \cos\beta$, ceci donne $\cos 2\beta = 2\cos^2\beta - 1$, ce qui est une relation connue.

En effet, $y = \frac{p_{2n}}{p_{4n}}$ a comme valeur minimum (pour $n = 1$) $\frac{p_2}{p_4} = \frac{4}{4\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\sqrt{2}$, comme valeur maximum (pour $n = \infty$) 1.

Inversement, si $f(y)$ est une fonction de y qui, pour les valeurs nommées de y, satisfait à l'équation (37), l'équation (36), et par conséquent aussi (35), est satisfaite pour toute valeur de n [1]; si donc $f(y)$ est continu à gauche pour $y = 1$, on a:

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \lim_{n=\infty} p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = 2\pi f(1),$$

de sorte que l'équation (34) est vérifiée si l'on a en outre:

$$f(1) = 1. \tag{38}$$

Nous trouvons ainsi:

Si $f(y)$ est une fonction de y qui, pour toutes les valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1, satisfait à l'équation fonctionnelle (37) *et, pour $y = 1$, est continue et prend la valeur* 1, *l'équation* (34) *est vérifiée pour toute valeur de n* [1].

Comme $f(x)$ est déterminé par l'équation (34) pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1 et que cette équation est une conséquence de (37) et (38), en vertu de la continuité de $f(x)$ pour $x = 1$, on peut dire:

L'équation (37), *pour des valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et* 1, *et l'équation* (38), *combinées avec la continuité de $f(x)$ pour $x = 1$, déterminent la fonction $f(x)$ pour des valeurs de x comprises entre* 0 *et* 1 [2].

---

[1]) Voir note 1, p. 24.

[2]) C'est ce qu'on peut prouver directement en substituant $y = \cos\frac{1}{2}\alpha$ dans l'équation fonctionnelle (37), ce qui la transforme en

$$f(\cos\tfrac{1}{2}\alpha) = \cos\tfrac{1}{2}\alpha\, f(\cos\alpha),$$

$$\sin\tfrac{1}{2}\alpha\, f(\cos\tfrac{1}{2}\alpha) = \tfrac{1}{2}\sin\alpha\, f(\cos\alpha),$$

$$\frac{\sin\frac{1}{2}\alpha\, f(\cos\frac{1}{2}\alpha)}{\frac{1}{2}\alpha} = \frac{\sin\alpha\, f(\cos\alpha)}{\alpha},$$

ou bien, si nous posons

$$\frac{\sin\alpha\, f(\cos\alpha)}{\alpha} = F(\alpha):$$

$$F(\alpha) = F(\tfrac{1}{2}\alpha).$$

27. Preuve que $f(x)$ n'est pas une fonction algébrique. Nous allons prouver maintenant :

La fonction $f(x)$, qui vérifie l'équation (34), *n'est pas une fonction algébrique de x, c. à d. qu'elle n'est pas une racine d'une équation de degré supérieur, dont les coefficients sont des fonctions entières et rationnelles de x.*

Supposons, en effet, que $f(x)$ soit une fonction algébrique de x et soit, posant $f(x) = z$,

$$T_0(x) + z\,T_1(x) + z^2\,T_2(x) + \ldots + z^m\,T_m(x) = 0 \qquad (39)$$

une équation de degré supérieur à laquelle z satisfait et où $T_0(x)$, $T_1(x)$, ..., $T_m(x)$ sont des fonctions rationnelles et entières de x. Au sujet de l'équation (39) nous pouvons supposer, que *z ne satisfait pas à une équation de degré moins élevé.* Ceci implique que *$T_m(x)$ n'est pas identiquement nul,* mais aussi que *$T_0(x)$ n'est pas identiquement nul,* puisque autrement (39) se réduirait après division par z à une équation de degré moins élevé. On a donc, appelant v et w les degrés de $T_0(x)$ et $T_m(x)$:

$$T_0(x) = A_0\,x^v + A_1\,x^{v-1} + \ldots, \qquad (40)$$

$$T_m(x) = B_0\,x^w + B_1\,x^{w-1} + \ldots, \qquad (41)$$

où A et B sont différents de zéro.

Cette équation est valable pour des valeurs de α comprises entre 0 et $\frac{1}{2}\pi$, lorsque l'équation (37) est vérifiée pour des valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1. On a donc:

$$F(\alpha) = F(\tfrac{1}{2}\alpha) = F(\tfrac{1}{4}\alpha) = F(\tfrac{1}{8}\alpha) = \ldots\ldots$$

Si $f(x)$ est continu pour $x = 1$ et si $f(1) = 1$, $F(\alpha)$ est continu pour $\alpha = 0$ et $F(0) = 1$, donc:

$$F(\alpha) = \lim_{\alpha = 0} F(\alpha) = F(0) = 1.$$

De sorte que, pour des valeurs de α comprises entre 0 et $\frac{1}{2}\pi$:

$$\frac{\sin\alpha\; f(\cos\alpha)}{\alpha} = 1 \quad ,$$

$$f(\cos\alpha) = \frac{\alpha}{\sin\alpha},$$

ou bien, posant $\cos\alpha = x$:

$$f(x) = \frac{\arccos x}{\sqrt{1 - x^2}},$$

pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1.

Or, si la fonction $f(x)$ ou z, définie par (39), satisfait à l'équation (34), donc, en vertu de ce que nous avons trouvé au n°. 26, à

$$f(x) = x f(2x^2 - 1),$$

on a, posant $f(2x^2 - 1) = u$:

$$z = x u, \tag{42}$$

et en même temps u satisfait, en vertu de (39), à

$$T_0(2x^2 - 1) + u T_1(2x^2 - 1) + u^2 T_2(2x^2 - 1) + \\ + \ldots + u^m T_m(2x^2 - 1) = 0.$$

Eu égard à (42), cette équation se transforme en

$$x^m T_0(2x^2 - 1) + z x^{m-1} T_1(2x^2 - 1) + z^2 x^{m-2} T_2(2x^2 - 1) + \\ + \ldots + z^m T_m(2x^2 - 1) = 0. \tag{43}$$

Si l'on multiplie les deux membres de (39) par $T_m(2x^2 - 1)$ et les deux membres de (43) par $-T_m(x)$ et que l'on additionne membre à membre, les termes en z^m disparaissent et l'on obtient donc une équation en z de degré inférieur au m^{me}, à moins que les coefficients des puissances de z et les termes connus disparaissent en même temps. Puisque nous avons supposé qu'une pareille équation de degré inférieur est impossible, nous avons, en songeant à la disparition des termes connus:

$$T_0(x) T_m(2x^2 - 1) = x^m T_0(2x^2 - 1) T_m(x), \tag{44}$$

ce qui doit être identiquement vrai.

Il résulte de (40) et (41) que les termes du degré le plus élevé du premier membre de (44) sont:

$$2^w A_0 B_0 x^{v+2w} \tag{45}$$

et ceux du degré le plus élevé du second membre de (44):

$$2^v A_0 B_0 x^{m+2v+w}. \tag{46}$$

Les expressions (45) et (46) doivent s'entredétruire, si l'on veut que la relation (44) soit identiquement satisfaite, de sorte que les coefficients, ainsi que les exposants (puisque les coefficients ne sont pas nuls), doivent être égaux. Il s'ensuit:

$$w = v \quad , \tag{47}$$

$$w = m + v. \tag{48}$$

Comme le degré m de l'équation (39) est au moins égal à 1, on a $m > 0$, et les équations (47) et (48) sont donc contradictoires. La supposition que $f(x)$ serait une fonction algébrique, conduit donc à une absurdité [1]).

28. Cas particuliers. En posant $m = 1$ dans le théorème du n°. 27 on trouve:

La fonction $f(x)$, qui satisfait à l'équation (34), *n'est pas rationnelle.*

Un autre cas particulier, c'est que $f(x)$ *ne peut pas s'exprimer en x par des expressions ne contenant que des radicaux.* En effet, si cela était possible, on pourrait (en faisant passer des termes d'un membre dans l'autre et multipliant les deux membres par une même fonction de x, ou

---

[1]) Si $f(x)$ était une fonction algébrique, c. à d. si $z = f(x)$ satisfaisait à une équation de la forme (39), en vertu de la relation $x = \frac{p_n}{p_{2n}}$ et de l'equation $2\pi = p_{2n}\, z$, résultant de (34), le nombre π vérifierait l'equation:

$$p_{2n}{}^m T_0\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) + 2\pi\, p_{2n}{}^{m-1}\, T_1\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) + 4\pi^2\, p_{2n}{}^{m-2}\, T_2\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) + \\ + \ldots\ldots + 2^m \pi^m\, T_m\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = 0.$$

Or, si n a une valeur telle, que p_n puisse être représenté comme racine d'une équation de degré supérieur à coefficients entiers (ce qui est p. ex. le cas pour $n = 1, 3, 5, 15, 17$, etc. et pour des valeurs que l'on obtient en multipliant ces nombres par une puissance de 2) on pourrait éliminer les grandeurs p_{2n} et p_n des deux équations et de la relation $16\, n^2 (p_{2n}{}^2 - p_n{}^2) = p_{2n}{}^4$, résultant de (28); on obtiendrait ainsi une équation de degré supérieur à coefficients entiers, dont π serait une racine. Ce qu'il y aurait de plus simple à faire, ce serait de prendre $n = 1$, ce qui donnerait $p_{2n} = 4$ et $p_n = 0$, et l'équation de degré supérieur, à laquelle π devrait satisfaire, serait:

$$2^m\, T_0(0) + 2^{m-1}\, \pi\, T_1(0) + 2^{m-2}\, \pi^2\, T_2(0) + \ldots\ldots + \pi^m\, T_m(0) = 0.$$

Or, le théorème de la transcendance de π dit qu'une pareille équation de degré supérieur n'est pas possible. Nous aurions donc pu invoquer cela pour prouver que $f(x)$ ne saurait être une fonction algébrique, mais nous ne l'avons pas fait, parce que nous nous plaçons ici à un point de vue tout élémentaire.

Mais inversement, du fait que $f(x)$ n'est pas une fonction algébrique il n'est pas permis de conclure à la transcendance de π. Il en résulte uniquement qu'on ne saurait trouver *par cette voie* une équation algébrique dont π est une racine. On ne saurait prouver ainsi que la chose est impossible de toute autre manière. En effet, le théorème de la transcendance de π a une portée beaucoup plus grande.

les élevant à une même puissance et répétant ces opérations un nombre suffisant de fois) chasser les radicaux, et obtenir une équation de degré supérieur en z, ayant comme coefficients des fonctions rationnelles de x. En multipliant cette équation par une certaine fonction rationnelle et entière, on pourrait alors la réduire à une équation à coefficients qui sont des fonctions entières et rationnelles de x, ce qui est en désaccord avec le théorème du n°. 27.

29. Considérations analogues de Gregory. Gregory aussi arrive par son équation à un résultat, conforme à la dernière conclusion du n°. 28, qu'il formule comme suit dans sa Prop. XI (p. 429 des *Opera Varia* de Huygens): „Dico sectorem circuli, ellipseos vel hyperbolae $ABIP$ (voir la fig. 3 ci-contre) non esse compositum analyticè à triangulo ABP et trapezio $ABFP$". La signification qu'il attache à l'expression „compositum analyticè" résulte de sa Definitio 6 (p. 413) qu'il énonce: „Quando quantitas componitur ex quantitatum additione, subductione, multiplicatione, divisione, radicum extractione; dicimus illam componi analyticè". Pour l'aire π du cercle le théorème de Gregory signifie qu'il n'est pas composé analytiquement de s_n et S_n, ou (ce qui revient au même en vertu de $S_n = \frac{s_{2n}^2}{s_n}$) de s_n et s_{2n}.

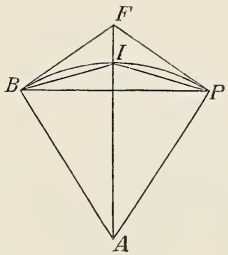


Fig. 3.

Gregory base sa démonstration sur les relations suivantes, qui correspondent aux équations (17) du n°. 12:

$$C = \sqrt{AB}, \qquad D = \frac{2\,AB}{A + \sqrt{AB}},$$

où $A =$ triangle ABP, donc $= \frac{s_n}{n}$, et $B =$ quadril. $ABFP$, donc $= \frac{S_n}{n}$; de même $C =$ quadril. $ABIP = \frac{s_{2n}}{n}$ et $D = \frac{S_{2n}}{n}$. Il pose en outre

$$A = a^2(a+b), \qquad B = b^2(a+b),$$

de sorte que C et D deviennent:

$$C = a\,b\,(a+b), \qquad D = 2\,a\,b^2.$$

Si le secteur de cercle, dit-il, était composé analytiquement de A et B, il serait constitué de la même façon de C et D, puisque le secteur de cercle est la limite commune d'une suite ascendante et d'une suite descendante de nombres, dont A et B, aussi bien que C et D sont des éléments correspondants. On obtiendrait ainsi une grandeur, composée analytiquement de $a^3 + a^2 b$ et $ab^2 + b^3$ de la même façon que de $a^2 b + ab^2$ et $2ab^2$. Or, ceci est impossible, selon Gregory, parce que l'expression composée de $a^3 + a^2 b$ et $ab^2 + b^3$ doit contenir des puissances de a plus élevées que celle composée de $a^2 b + ab^2$ et $2ab^2$ et ne saurait donc être identique avec elle. Dans une deuxième démonstration il invoque le plus grand nombre de termes donné par une expression composée de deux binomes en comparaison d'une expression formée d'un binome et d'un monome.

30. Achèvement de la démonstration de Gregory. Ni l'une ni l'autre démonstration de Gregory ne doivent être considérées comme concluantes; pourtant la démonstration peut être fournie par la voie qu'il a suivie. En effet, si le segment de cercle peut s'exprimer au moyen de A et B, il faut que l'expression soit homogène et du premier degré, donc de la forme $B\,\Phi\left(\frac{A}{B}\right)$. Il faut donc que l'on ait :

$$B\,\Phi\left(\frac{A}{B}\right) = D\,\Phi\left(\frac{C}{D}\right),$$

ou bien, en introduisant les grandeurs a et b du n°. 29:

$$(a+b)\,\Phi\left(\frac{a^2}{b^2}\right) = 2a\,\Phi\left(\frac{a+b}{2b}\right).$$

Posant $\frac{a}{b} = y$, ceci devient:

$$(y+1)\,\Phi\,(y^2) = 2\,y\,\Phi\left(\frac{y+1}{2}\right).$$

En substituant $\psi\,(y)$ à la place de $\frac{\Phi\,(y)}{y}$, on transforme cette équation en:

$$y\,\psi\,(y^2) = \psi\left(\frac{y+1}{2}\right),$$

ce qui devient, en posant encore $\psi\left(\frac{y+1}{2}\right) = f\,(y)$, c. à d. $\psi\,(y) = f\,(2\,y - 1)$:

$$y\,f\,(2\,y^2 - 1) = f\,(y).$$

Or, ceci n'est autre chose que l'équation fonctionnelle (37), dont nous avons démontré au n°. 27 qu'on ne saurait y satisfaire au moyen d'une fonction algébrique. Il s'ensuit donc que le segment de cercle ne peut pas être une racine d'une équation de degré supérieur, dont les coefficients sont exprimés rationnellement en A et B.

31. Critique de Huygens de la démonstration de Gregory. Huygens n'était pas du tout satisfait de la démonstration de Gregory. D'après lui l'impossibilité d'une équation dans le genre de celle mentionnée à la fin du n°. 30 ne résulte pas des considérations de Gregory (*Œuvres complètes de* Huygens, t. VI, p. 273).

Ensuite Huygens fait remarquer (l. c. p. 273) avec raison que, même si la Prop. XI de Gregory était démontrée, il n'en résulterait pas encore l'irrationnalité du nombre π, puisque, si un secteur quelconque ne peut pas s'exprimer analytiquement en A et B, il se pourrait qu'on puisse cependant le faire pour quelques secteurs spéciaux. Si on pouvait le faire p. ex. pour un secteur qui est le quart du cercle, l'aire du cercle serait par là exprimée analytiquement en le carré du rayon.

Il est vrai que dans le mémoire cité de Gregory on ne trouve pas cette assertion, que la Prop. XI fournit en même temps la démonstration de l'impossibilité de la quadrature analytique du cercle, mais Gregory le pensait néanmoins, ainsi qu'il résulte d'une communication de Gregory à Wallis et comme Huygens aussi le savait, à ce qu'il paraît (*Œuvres complètes*, t. VI, p. 284).

Wallis, qui considérait comme valable la démonstration que Gregory donne de sa Prop. XI (*Œuvres complètes de* Huygens, t. VI, p. 253), partageait les doutes de Huygens au sujet de la conclusion relative à la quadrature du cercle (pp. 284—289), qui, en effet, est dénuée de tout fondement (voir la note p. 33). Il communiqua ses doutes à Gregory, mais ne put pas le convaincre. Dans sa lettre à Oldenburg (*Œuvres complètes de* Huygens, t. VI, pp. 306—309) et dans la *Praefatio* de ses *Exercitationes Geometricae* (ibid., p. 314) Gregory soutient qu'il a résolu la question non seulement pour un secteur de cercle quelconque, mais aussi pour tout secteur spécial, et qu'il a démontré par là: „Nullam esse rationem analyticam inter circulum et diametri quadratum" (p. 306) [1].

---

[1]) Au sujet de la polémique entre Huygens et Gregory voir encore *Œuvres complètes de* Huygens, t. VI, n°s. 1647, 1653, 1659, 1669, 1671, 1672, 1676, 1682, 1684, 1685, 1709 et 1722.

§ 7. DÉVELOPPEMENT DE 2π EN SÉRIE AU MOYEN DE p_{2n} ET p_n [1]).

32. Etablissement du développement en série. Dans la note 2 à la p. 28 nous avons trouvé:

$$2\pi = \frac{p_{2n}^2}{\sqrt{p_{2n}^2 - p_n^2}} \, arc\cos \frac{p_n}{p_{2n}} = p_{2n} \frac{arc\cos x}{\sqrt{1-x^2}}, \tag{49}$$

où

$$x = \frac{p_n}{p_{2n}}.$$

La fonction $f(x)$, qui satisfait à (34), est donc

$$f(x) = \frac{arc\cos x}{\sqrt{1-x^2}}. \tag{50}$$

Comme l'allure des expr. appr. nous intéresse surtout dans le domaine des grandes valeurs de n, où les valeurs de x diffèrent peu de 1, nous allons développer la fonction (50) en série suivant les puissances croissantes de $1-x$. A cet effet nous écrirons $f(x)$ sous la forme

$$f(x) = \frac{arc\sin \sqrt{1-x^2}}{\sqrt{1-x^2}}.$$

Si l'on applique le développement bien connu:

$$arc\sin u = u + \frac{1}{2.3} u^3 + \frac{1.3}{2.4.5} u^5 + \frac{1.3.5}{2.4.6.7} u^7 + \ldots,$$

qui est valable pour

$$-1 \leqq u \leqq 1,$$

on trouve:

$$f(x) = 1 + \frac{1}{2.3}(1-x^2) + \frac{1.3}{2.4.5}(1-x^2)^2 + \\ + \frac{1.3.5}{2.4.6.7}(1-x^2)^3 + \ldots, \tag{51}$$

et ceci est exact pour toutes les valeurs que x peut prendre d'après sa signification: $\frac{p_n}{p_{2n}}$, c. à d. toutes les valeurs comprises entre 0 *et* 1.

---

[1]) Ce paragraphe, où nous abandonnons pour un moment le point de vue très élémentaire, peut être passé sans inconvénient.

33. Développement en série suivant des puissances de $1-x$. Si dans (51) on pose :

$$x = 1 - t,$$

on trouve :

$$f(x) = 1 + \frac{1}{2.3} t(2-t) + \frac{1.3}{2.4.5} t^2 (2-t)^2 + \\ + \frac{1.3.5}{2.4.6.7} t^3 (2-t)^3 + \ldots \tag{52}$$

Développant les puissances de $2-t$ suivant le binome de Newton et ordonnant suivant les puissances de $t = 1 - x$, on obtient la série

$$1 + \tfrac{1}{3} t + \tfrac{2}{15} t^2 + \tfrac{2}{35} t^3 + \tfrac{8}{315} t^4 + \ldots, \tag{53}$$

dont il faut encore prouver qu'elle est égale à $f(x)$.

On peut cependant déjà conclure directement:

Si $f(x)$ admet un développement en série suivant les puissances croissantes de $1 - x = t$, cette série ne peut être autre que (53).

En effet, si l'on met le second membre de (52) sous la forme

$$1 + B_1 t(2-t) + B_2 t^2 (2-t)^2 + B_3 t^3 (2-t)^3 + \ldots \tag{54}$$

et que l'on écrive pour (53)

$$1 + C_1 t + C_2 t^2 + C_3 t^3 + \ldots, \tag{55}$$

C_i est déterminé comme le coefficient de t^i dans

$$1 + B_1 t(2-t) + B_2 t^2 (2-t)^2 + \ldots + B_i t^i (2-t)^i. \tag{56}$$

Si nous représentons cette expression par $\psi_i(t)$, nous avons donc:

$$C_i = \frac{1}{i!} \psi_i^{(i)}(0), \tag{57}$$

lorsque

$$\psi_i^{(i)}(t) = \frac{d^i \psi_i(t)}{dt^i}.$$

Soit maintenant

$$1 + C_1' t + C_2' t^2 + C_3' t^3 + \ldots \tag{58}$$

un développement en série de l'expression (54), que nous appellerons $\psi(t)$, donc la série de MAC-LAURIN de $\psi(t)$; alors

$$C_i' = \frac{1}{i!}\psi^{(i)}(0). \tag{59}$$

Or, $\psi^{(i)}(t)$ s'obtient en différentiant i fois tous les termes du développement (54) [1]. Après cette opération les termes qui viennent après $B_i t^i (2-t)^i$ contiennent encore le facteur t et disparaissent donc lorsqu'on pose $t = 0$, de sorte que

$$\psi^{(i)}(0) = \psi_i^{(i)}(0),$$

d'où résulte, eu égard à (57) et (59):

$$C_i' = C_i; \tag{60}$$

en d'autres termes la série (58) est identique à (55).

34. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS. Pour déterminer la forme générale du i^{me} coefficient C_i ou C'_i dans la série (55), nous allons appliquer l'équation (59). Dans cette équation $\psi(t)$ n'est autre chose que la fonction (50) exprimée en t, donc

---

[1]) En effet, si dans (54) on pose $t(2-t) = u$, (54) est une série suivant les puissances de u, dont on trouve, comme on sait, les dérivées successives par rapport à u en différentiant successivement tous les termes. Or,

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{d\psi}{du}\frac{du}{dt} = (2-2t)\frac{d\psi}{du} = (2-2t)(B_1 + 2B_2 u + 3B_3 u^2 + \ldots) =$$
$$= B_1(2-2t) + 2B_2 u(2-2t) + 3B_3 u^2(2-2t) + \ldots\ldots$$

On arrive d'ailleurs au même résultat en différentiant par rapport à t tous les termes de (54).

Comme on a ensuite

$$\frac{d^2\psi}{dt^2} = -2\frac{d\psi}{du} + (2-2t)^2\frac{d^2\psi}{du^2} = -2\sum_1^\infty \frac{d(B_i u^i)}{du} + (2-2t)^2\sum_1^\infty \frac{d^2(B_i u^i)}{du^2} =$$
$$= \sum_1^\infty \left\{ -2\frac{d(B_i u^i)}{du} + (2-2t)^2\frac{d^2(B_i u^i)}{du^2} \right\} = \sum_1^\infty \frac{d^2(B_i u^i)}{dt^2},$$

$\frac{d^2\psi}{dt^2}$ s'obtient en différentiant deux fois tous les termes de (54). On démontre de la même façon la propriété pour $\frac{d^3\psi}{dt^3}$, etc.

$$\psi(t) = \frac{arc\cos(1-t)}{\sqrt{2t-t^2}}. \tag{61}$$

En différentiant on trouve:

$$\psi'(t) = \frac{1}{2t-t^2} - \frac{(1-t)\,arc\cos(1-t)}{\sqrt{(2t-t^2)^3}},$$

d'où:

$$(2t-t^2)\,\psi'(t) = 1-(1-t)\,\psi(t).$$

En différentiant i fois les deux membres on trouve:

$$(2t-t^2)\,\psi^{(i+1)}(t) + 2i(1-t)\,\psi^{(i)}(t) - i(i-1)\,\psi^{(i-1)}(t) =$$
$$= -(1-t)\,\psi^{(i)}(t) + i\,\psi^{(i-1)}(t),$$

d'où résulte, en posant $t=0$:

$$(2i+1)\,\psi^{(i)}(0) = i^2\psi^{(i-1)}(0),$$

ou

$$\frac{\psi^{(i)}(0)}{i!} = \frac{i}{2i+1}\,\frac{\psi^{(i-1)}(0)}{(i-1)!}.$$

Il vient ensuite:

$$\frac{\psi^{(i)}(0)}{i!} = \frac{1.2.3.\ldots.i}{3.5.7.\ldots.(2i+1)}\,\psi(0). \tag{62}$$

En différentiant par rapport à t le numérateur et le dénominateur du second membre de (61) et posant $t=0$, on obtient:

$$\psi(0) = 1,$$

de sorte que (62) donne, eu égard à (59) et (60):

$$C_i = \frac{1.2.3.\ldots.i}{3.5.7.\ldots.(2i+1)}. \tag{63}$$

La série (53) *est donc:*

$$\psi(t) = 1 + \frac{1}{3}t + \frac{1.2}{3.5}t^2 + \frac{1.2.3}{3.5.7}t^3 + \frac{1.2.3.4}{3.5.7.9}t^4 + \ldots, \tag{64}$$

où le coefficient du terme général est donné par (63).

Comme rapport du $(i+1)^{me}$ terme, u_{i+1}, au i^{me}, u_i, on trouve:

$$\frac{u_{i+1}}{u_i} = \frac{i}{2i+1} t,$$

d'où résulte:

$$\lim_{i=\infty} \frac{u_{i+1}}{u_i} = \frac{1}{2} t,$$

de sorte que la série (64) est convergente pour toutes les valeurs de t comprises entre -2 et $+2$. Dans tous les cas *la série* (64) *est donc convergente pour toutes les valeurs que t peut prendre en vertu de sa signification:* $1 - \frac{p_n}{p_{2n}}$ (*c. à d. les valeurs qui satisfont à* $0 < t \leqq 1$).

35. Preuve que $\psi(t) = f(x)$. Si l'on veut introduire dans (55) ou (64) la grandeur $u = t(2-t)$, on doit substituer:

$$t = 1 - \sqrt{1-u}.$$

Si l'on développe $\sqrt{1-u} = (1-u)^{1/2}$ suivant la série binomiale, ce qui est permis, puisqu'il résulte de $0 < t \leqq 1$ que $0 < u \leqq 1$, on trouve:

$$t = \frac{1}{2} u + \frac{1}{2.4} u^2 + \frac{1.3}{2.4.6} u^3 + \frac{1.3.5}{2.4.6.8} u^4 + \\ + \frac{1.3.5.7}{2.4.6.8.10} u^5 + \ldots \qquad (65)$$

En substituant cette valeur dans le second membre de (64) et ordonnant suivant les puissances de u, on obtient la série:

$$1 + B_1' u + B_2' u^2 + B_3' u^3 + \ldots\ldots, \qquad (66)$$

dont on peut aisément démontrer, grâce à cette circonstance que les séries (64) et (65) ne contiennent que des termes positifs et sont donc absolument convergentes, qu'elle est égale à $\psi(t)$ [1]), de sorte que

[1]) Il résulte en effet de la convergence absolue de (65) que l'on peut déduire de cette série, par les règles ordinaires de l'élévation à une puissance, des séries pour t^2, t^3, etc. En substituant dans (64) on obtient alors la somme d'un nombre indéfini de séries à termes exclusivement positifs, que l'on peut additionner membre à membre.

Au contraire, en ordonnant (54) suivant les puissances de t, ce qui fournit (55),

$$\psi(t) = 1 + B_1' u + B_2' u^2 + B_3' u^3 + \ldots\ldots \tag{67}$$

Nous allons démontrer maintenant que $B_i' = B_i$. A cet effet nous remarquerons que B_i' est le coefficient de u^i dans l'expression que l'on obtient en effectuant la substitution (65) dans

$$1 + C_1 t + C_2 t^2 + \ldots\ldots + C_i t^i, \tag{68}$$

puisque les termes suivants de (55), c. à d. $C_{i+1} t^{i+1} + \ldots\ldots$, ne fournissent que des puissances de u à exposant plus élevé que i. Or, (55) se deduit de (54) en ordonnant par rapport aux puissances de t, de sorte que (68) dérive de (56) par l'omission des puissances de t supérieures à la i^{me}. Il s'ensuit que (68) et (56) donnent, après la substitution (65), le même coefficient de u^i. Or, par cette substitution, c.à d. en posant $t(2-t) = u$, (56) devient

$$1 + B_1 u + B_2 u^2 + \ldots + B_i u^i,$$

---

on ne peut pas conclure sans plus à l'égalité de (54) et (55), puisqu'en développant (54) on obtient des termes positifs et négatifs. Si l'on prend tous les termes avec le signe $+$, (54) est remplacé par

$$1 + B_1 t(2+t) + B_2 t^2 (2+t)^2 + B_3 t^3 (2+t)^3 + \ldots\ldots$$

Comme $\lim\limits_{i=\infty} \frac{Bi}{Bi-1} = 1$, cette série n'est convergente que si $t(2+t) < 1$, donc $t < \sqrt{2} - 1$ ou $x > 2 - \sqrt{2}$. Dans ce cas on peut conclure directement à l'égalité de (54) et (55). Mais si $x < 2 - \sqrt{2}$, la démonstration doit en être fournie, ainsi que nous l'avons fait.

Si toutefois on veut faire usage de propriétés qui se démontrent dans la théorie des fonctions, on peut conclure directement à l'égalité de (54) et (55). On apprend notamment, dans la théorie des fonctions d'une variable complexe, qu'une série uniformément convergente de fonctions que l'on peut écrire comme séries de puissances à exposants positifs, est également une fonction qui peut s'écrire comme série de puissances à exposants positifs; en outre, les coefficients de cette dernière série de puissances s'obtiennent en sommant les coefficients des puissances de même nom des premières. Or (54) est uniformément convergent dans l'intervalle $0 < t < 1 - \delta$, où δ est un nombre positif, aussi petit que l'on veut, et chaque terme de cette série est développable suivant des puissances de t.

Les démonstrations des n°s. 33 et 35 sont donc superflues. Nous les avons données néanmoins pour ne pas devoir supposer la connaissance de la théorie des fonctions.

de sorte que le coefficient de u^i dans le résultat de la substitution (65) dans (68) est égal à B_i; en d'autres termes $B'_i = B_i$.

Il résulte de là, eu égard à (67):

$$\psi(t) = 1 + B_1 u + B_2 u^2 + B_3 u^3 + \ldots\ldots,$$

de sorte que $\psi(t)$ est égal à (54), c. à d. au second membre de (52), donc à $f(x)$.

Nous avons démontré par là l'identité de la fonction $\psi(t)$, définie par (64), avec la fonction $f(x)$, définie par (50). Comme $t = 1 - x$, on a donc:

La circonférence 2π du cercle est donnée par l'équation

$$2\pi = p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right),$$

où

$$f(x) = \frac{arc\ cos\ x}{\sqrt{1-x^2}} = 1 + \frac{1}{3}(1-x) + \frac{1.2}{3.5}(1-x)^2 + \frac{1.2.3}{3.5.7}(1-x)^3 + \\ + \frac{1.2.3.4}{3.5.7.9}(1-x)^4 + \ldots, \qquad (69)$$

ou bien, en réduisant les coefficients à leur plus simple expression:

$$f(x) = 1 + \tfrac{1}{3}(1-x) + \tfrac{2}{15}(1-x)^2 + \tfrac{2}{35}(1-x)^3 + \tfrac{8}{315}(1-x)^4 + \\ + \tfrac{8}{693}(1-x)^5 + \tfrac{16}{3003}(1-x)^6 + \tfrac{16}{6435}(1-x)^7 + \ldots.^{1}). \qquad (70)$$

On pourrait encore formuler ce résultat ainsi:

La circonférence de cercle s'exprime comme suit au moyen de p_{2n} et p_n:

$$2\pi = p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{1.2}{3.5}\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{p_{2n}} + \frac{1.2.3}{3.5.7}\frac{(p_{2n} - p_n)^3}{p_{2n}^2} + \\ + \frac{1.2.3.4}{3.5.7.9}\frac{(p_{2n} - p_n)^4}{p_{2n}^3} + \ldots.^{2}). \qquad (71)$$

---

[1]) On peut montrer que tous les coefficients, réduits à leur plus simple expression, ont comme numérateur une puissance de 2. Il s'ensuit alors immédiatement, eu égard à (63), que C_{2i} et C_{2i+1}, donc les coefficients de $(1-x)^{2i}$ et de $(1-x)^{2i+1}$, ont même numérateur lorsqu'ils sont réduits à leur plus simple expression.

[2]) En prenant $n = 1$ on en déduit:

$$\pi = 2\left(1 + \frac{1}{3} + \frac{1.2}{3.5} + \frac{1.2.3}{3.5.7} + \frac{1.2.3.4}{3.5.7.9} + \ldots\ldots\right)$$

et en prenant $n = \frac{3}{2}$:

$$2\pi = 3\sqrt{3}\left(1 + \frac{1}{6} + \frac{1.2}{6.10} + \frac{1.2.3}{6.10.14} + \frac{1.2.3.4}{6.10.14.18} + \ldots\ldots\right).$$

36. Déduction du développement en série de l'équation fonctionnelle. Le développement en série de $f(x)$ peut se déduire également de l'équation fonctionnelle (37) du § 6, n°. 26, combinée avec l'équation (38). Nous avons vu, en effet, par le n°. 26, que $f(x)$ est déterminé par ces deux équations.

En posant $1-y=t$ dans (37), cette équation devient:

$$f(1-t)=(1-t)f(1-4t+2t^2),$$

ou bien, en posant encore $f(1-t)=\psi(t)$:

$$\psi(t)=(1-t)\psi(4t-2t^2). \tag{72}$$

Si l'on peut admettre que la fonction $\psi(t)$ est développable en série suivant les puissances croissantes de t, il faut que le terme connu soit égal à 1, en vertu de (38). Ce développement est donc:

$$\psi(t)=1+C_1t+C_2t^2+C_3t^3+\ldots\ldots \tag{73}$$

Ceci substitué dans (72) donne:

$$\begin{aligned}1+C_1t+C_2t^2+C_3t^3+\ldots=(1-t)[1+C_1(4t-2t^2)+\\+C_2(4t-2t^2)^2+C_3(4t-2t^2)^3+\ldots].\end{aligned} \tag{74}$$

En ordonnant le second membre suivant les puissances de t et égalant les coefficients des mêmes puissances de t dans les deux membres, on trouve:

$$C_1=\frac{1}{3},\ C_2=\frac{2}{15},\ C_3=\frac{2}{35},\ C_4=\frac{8}{315},\ \text{etc.},$$

donc:

$$\psi(t)=1+\frac{1}{3}t+\frac{2}{15}t^2+\frac{2}{35}t^3+\frac{8}{315}t^4+\ldots$$

ou:

$$\begin{aligned}f(y)=1+\frac{1}{3}(1-y)+\frac{2}{15}(1-y)^2+\frac{2}{35}(1-y)^3+\\+\frac{8}{315}(1-y)^4+\ldots,\end{aligned}$$

ce qui est d'accord avec ce que nous avons trouvé au n°. 35.

De cette façon nous ne reconnaissons cependant pas la régularité dans

les coefficients, donc la forme du coefficient C_i. Mais si l'on a pu tirer ce coefficient de l'équation (74) et que l'on ait donc trouvé l'équation (63), on a fourni la preuve de l'exactitude du développement (73). En effet, l'expression entre crochets dans le second membre de (74) est encore convergente si l'on donne le signe $+$ à tous les termes, c. à d. si l'on remplace $4t - 2t^2$ par $4t + 2t^2$ [1]), de sorte que l'ordination suivant les puissances de t et la multiplication par $1 - t$, suivant les règles ordinaires, de la série de puissances ainsi obtenue sont permises. Il s'ensuit que la série de puissances (73) satisfait identiquement à (74) donc à l'équation fonctionnelle (72).

37. Limite supérieure du reste. Nous avons trouvé pour $f(x)$ au n°. 35:

$$f(x) = 1 + C_1(1-x) + C_2(1-x)^2 + C_3(1-x)^3 + \ldots, \quad (75)$$

où C_i est déterminé par l'équation (63). Or, il résulte de (63) que

$$C_{i+1} = \frac{i+1}{2i+3} C_i,$$

donc

$$C_{i+1} < \frac{1}{2} C_i. \quad (76)$$

Si l'on arrête le développement (75) au i^{me} terme et que l'on représente par R la somme de tous les autres termes, c. à d. le reste, on a donc:

---

[1]) En effet, d'après ce que nous avons trouvé au n°. 26, y prend dans l'équation fonctionnelle (37) toutes les valeurs comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1, donc t dans l'équation fonctionnelle (72) toutes les valeurs entre $1 - \frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 0. L'expression $4t + 2t^2$ prend donc sa valeur maximum pour $t = 1 - \frac{1}{2}\sqrt{2}$, et cette valeur maximum est $7 - 4\sqrt{2}$; elle est donc plus petite que 2. Il résulte immédiatement de là, eu égard à la relation $\lim_{i=\infty} \frac{C_{i+1}}{C_i} = \frac{1}{2}$, que la série en question est convergente.

$$f(x) = 1 + C_1(1-x) + C_2(1-x)^2 + \ldots + C_{i-1}(1-x)^{i-1} + R,$$

où, d'après (76):

$$R < C_i(1-x)^i + \tfrac{1}{2} C_i(1-x)^{i+1} + \tfrac{1}{4} C_i(1-x)^{i+2} + \\ + \tfrac{1}{8} C_i(1-x)^{i+3} + \ldots$$

Il s'ensuit:

$$R < C_i(1-x)^i \left\{ 1 + \frac{1-x}{2} + \left(\frac{1-x}{2}\right)^2 + \left(\frac{1-x}{2}\right)^3 + \ldots \right\},$$

donc:

$$R < 2\, C_i \frac{(1-x)^i}{1+x},$$

d'où:

$$f(x) < 1 + C_1(1-x) + C_2(1-x)^2 + \ldots + \\ + C_{i-1}(1-x)^{i-1} + 2\, C_i \frac{(1-x)^i}{1+x}.$$

38. Limites pour la circonférence du cercle. De la dernière inégalité, combinée avec (34), on déduit immédiatement:

On obtient une limite inférieure pour la circonférence du cercle en arrêtant à un certain terme le développement en série (71) *et une limite supérieure en multipliant le dernier terme par* $\frac{2p_{2n}}{p_{2n}+p_n}$. *En formule cela s'exprime comme suit:*

$$p_{2n} + C_1(p_{2n}-p_n) + C_2\frac{(p_{2n}-p_n)^2}{p_{2n}} + \ldots + C_{i-1}\frac{(p_{2n}-p_n)^{i-1}}{p_{2n}^{\,i-2}} + \\ + C_i\frac{(p_{2n}-p_n)^i}{p_{2n}^{\,i-1}} < 2\pi < \\ p_{2n} + C_1(p_{2n}-p_n) + C_2\frac{(p_{2n}-p_n)^2}{p_{2n}} + \ldots + C_{i-1}\frac{(p_{2n}-p_n)^{i-1}}{p_{2n}^{\,i-2}} + \\ + 2\, C_i\frac{(p_{2n}-p_n)^i}{p_{2n}^{\,i-2}(p_{2n}+p_n)}.$$

On obtient de cette manière des expr. appr. qui enferment le nombre 2π entre des limites de plus en plus rapprochées, donc:

$$p_{2n} < 2\pi < \frac{2\,p_{2n}^2}{p_{2n} + p_n}, \tag{77}$$

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) < 2\pi < p_{2n} + \frac{1}{3}\frac{2\,p_{2n}(p_{2n} - p_n)}{p_{2n} + p_n}, \tag{78}$$

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{1.2}{3.5}\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{p_{2n}} < 2\pi < p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \\ + \frac{1.2}{3.5}\frac{2\,(p_{2n} - p_n)^2}{p_{2n} + p_n}, \tag{79}$$

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{1.2}{3.5}\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{p_{2n}} + \frac{1.2.3}{3.5.7}\frac{(p_{2n} - p_n)^3}{p_{2n}^2} < 2\pi < \\ p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{1.2}{3.5}\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{p_{2n}} + \frac{1.2.3}{3.5.7}\frac{2\,(p_{2n} - p_n)^3}{p_{2n}(p_{2n} + p_n)}, \tag{80}$$

etc.

Nous rencontrerons plus tard quelques-unes de ces expr. appr., déduites suivant des méthodes indépendantes de développements en série. Nous avons déjà rencontré les limites inférieures (77) et (78); celle de (77) est notamment la limite inférieure D'ARCHIMÈDE (voir § 3, n°. 13) et celle de (78) est le Theor. VII de HUYGENS (voir § 3, n°. 15). Au sujet de la limite supérieure de (77), qui est égale à P_{4n}, voir la note à la page 10.

§ 8. ORDRE D'UNE EXPRESSION APPROXIMATIVE.

39. DÉFINITION DE L'ORDRE. Nous prendrons de nouveau comme expr. appr. pour la circonférence de cercle (tout comme aux §§ 4 et 5)

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right), \tag{23}$$

où

$$f(1) = 1. \tag{81}$$

D'après les résultats du § 6 on a toujours affaire à une expr. appr. (jamais une expr. exacte) pour la circonférence du cercle, lorsque $f(x)$ est rationnel ou (plus généralement) algébrique.

Pour examiner si l'expr. appr. (23) tend plus ou moins rapidement vers sa limite, ce qui est évidemment très important au point de vue de l'utilité pratique de l'expr. appr., nous allons comparer $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$

avec $p_{4n} f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right)$. Si nous introduisons la même abréviation qu'au § 5, n°. 25, savoir l'abréviation donnée dans (31), nous considérons donc la différence

$$f_1 - f_0 = p_{4n} f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right) - p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right).$$

Si dans cette égalité nous exprimons la grandeur p_n en p_{2n} et p_{4n} à l'aide de l'équation (7) de Gregory, elle devient:

$$f_1 - f_0 = p_{4n} f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right) - p_{2n} f\left(\frac{2p_{2n}^2 - p_{4n}^2}{p_{4n}^2}\right),$$

ou bien, posant encore

$$\frac{p_{2n}}{p_{4n}} = y: \tag{82}$$

$$f_1 - f_0 = p_{4n} \left\{ f(y) - y f(2y^2 - 1) \right\} = p_{4n} F(y), \tag{83}$$

où nous avons donc posé pour abréger :

$$f(y) - y f(2y^2 - 1) = F(y). \tag{84}$$

D'ailleurs, il résulte immédiatement de (81):

$$F(1) = 0. \tag{85}$$

Ainsi que nous le verrons encore mieux au § 9, bien que se soit déjà assez évident en soi, *l'expr. appr. tend d'autant plus rapidement vers sa limite, que $F(y)$ tend plus rapidement vers* 0 *lorsque y tend vers* 1.

Supposons maintenant (ce qui n'est pas nécessairement toujours le cas) que l'on puisse trouver un exposant m tel que $\frac{F(y)}{(1-y)^m}$ tende vers une valeur limite finie et différente de zéro lorsque y tend vers 1. Nous disons alors que *l'expr. appr. est du m^{me} ordre;* cet ordre est nécessairement positif, mais n'est pas nécessairement un nombre entier [1]). Il n'est

---

[1]) Je donnerai comme exemple

$$f(x) = 1 + (1-x)^\alpha,$$

où α est compris entre 0 et 1. Alors

d'ailleurs pas nécessaire que l'expr. appr. soit d'un certain ordre. On peut donc dire:

Une expr. appr. $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *est d'un certain ordre lorsqu'on peut indiquer un nombre* m *tel, que*

$$\frac{f(y) - y f(2y^2 - 1)}{(1-y)^m} \tag{86}$$

a pour $y = 1$ *une valeur limite finie et différente de zéro* [1]. *Nous disons alors que l'expr. appr. est d'ordre* m.

On en déduit ensuite aisément:

Si (86) *a pour* $y = 1$ *comme valeur limite* 0 *ou* ∞ *et que l'expr. appr. soit d'un certain ordre, cet ordre est plus grand, resp. plus petit que* m [2].

40. Démonstration de la monotonie d'une expression approximative d'un certain ordre. Si l'on pose, pour une expr. appr. du m^{me} ordre:

$$\frac{f(y) - y f(2y^2 - 1)}{(1-y)^m} = \frac{F(y)}{(1-y)^m} = G(y), \tag{87}$$

$G(1)$ *a une valeur finie, différente de zéro.* Il résulte de (87):

$$\frac{F(y)}{(1-y)^\alpha} = (1-y)^{1-\alpha} + 1 - y(2+2y)^\alpha,$$

ce qui devient $1 - 4^\alpha$ pour $y = 1$. L'expr. appr. est donc d'ordre α.

[1]) S'il arrive que $\frac{F(y)}{(1-y)^m}$ a comme valeur limite ∞ ou 0 pour toutes les valeurs positives de m, on pourrait parler d'un ordre 0 ou ∞. Un exemple du premier cas est donné par

$$f(x) = 1 + \frac{1}{\log(1-x)},$$

un exemple du second par

$$f(x) = \frac{\arccos x}{\sqrt{1-x^2}} + e^{-\frac{1}{1-x}}.$$

Partout où nous parlerons dans la suite d'une expr. appr. d'un certain ordre, nous supposerons toujours que *cet ordre est fini et différent de zéro.*

[2]) Dans le cas où la valeur limite en question est 0 ou ∞ et où l'expr. appr. n'a pas d'ordre, nous pouvons encore parler d'une expr. appr. d'ordre supérieur, resp. inférieur au m^{me}. D'après cette définition, une expr. appr. d'ordre ∞ ou 0 (voir la note ci-dessus) est, pour chaque valeur de m, d'ordre supérieur, ou inférieur, au m^{me}.

$$f(y) - y\,f(2\,y^2 - 1) = (1 - y)^m\,G(y), \tag{88}$$

et de là, en vertu de (85) et (83):

$$f_1 - f_0 = \frac{(p_{4n} - p_{2n})^m}{p_{4n}{}^{m-1}}\,G\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right). \tag{89}$$

Pour des valeurs de n, qui dépassent une certaine limite, $G\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right)$ prend le signe de $G(1)$, de sorte que (comme $p_{4n} - p_{2n}$ est positif) $f_1 - f_0$ a aussi le signe de $G(1)$. Pour toutes les valeurs de n, qui dépassent une certaine limite, on aura donc, suivant que $G(1)$ est positif ou négatif:

$$p_{2n}\,f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) < p_{4n}\,f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right)$$

ou

$$p_{2n}\,f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) > p_{4n}\,f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right).$$

L'expr. appr. satisfait donc à la définition de monotonie, donnée au § 5, n°. 24. Il résulte aussi des considérations du n°. 25 que l'expr. appr. est unilatérale et admet une limite inférieure ou supérieure suivant que $G(1)$ est positif ou négatif.

Nous trouvons donc:

Une expr. appr. $p_{2n}\,f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *qui est d'un certain ordre est toujours monotone et unilatérale. Elle est une limite inférieure de la circonférence si* $G(1)$ *est positif et une limite supérieure si* $G(1)$ *est négatif,* $G(y)$ *étant défini par l'équation* (87), *où* m *est l'ordre de l'expr. appr.*

41. Condition de monotonie. Il n'est pas nécessaire pour la monotonie que l'expr. appr. soit d'un certain ordre. Mais *il est nécessaire, et en même temps suffisant,* que $f(y) - y\,f(2\,y^2 - 1)$ ou $F(y)$ ait le même signe pour toutes les valeurs de n qui sont suffisamment grandes, donc pour des valeurs de y qui sont suffisamment rapprochées de 1, c. à d. *que* $F(y)$ *se rapproche d'un seul côté de* 0 *lorsque* y *tend vers* 1. Pour l'unilatéralité cette condition est suffisante, il est vrai, mais pas nécessaire.

Pour la monotonie permanente il est évidemment nécessaire et suffisant que $F(y)$ garde le même signe, ou dans tous les cas ne change pas de

signe, pour toute valeur de n [1]), c. à d., eu égard à (82), pour toute valeur de y comprise entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1. Si l'expr. appr. a un certain ordre on peut, comme $(1-y)^m$ est positif, y remplacer $F(y)$ par la fonction $G(y)$, définie par (87). En vertu des résultats du § 5, n°. 25, on a donc:

Une expr. appr. $p_{2n}\, f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *est monotone permanente et unilatérale permanente lorsque* $f(y) - y\, f(2y^2 - 1)$ *ne peut pas changer de signe pour des valeurs de* y *comprises entre* $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ *et* 1; *elle est une limite permanente inférieure ou supérieure suivant que le signe de* $f(y) - y\, f(2y^2 - 1)$ *est continuellement positif ou continuellement négatif. Alors que la condition mentionnée pour la monotonie permanente est nécessaire et suffisante, pour l'unilatéralité permanente elle est suffisante, mais pas nécessaire* [2]). *Si l'expr. appr. a un ordre, on peut remplacer dans ce qui précède* $f(y) - y\, f(2y^2 - 1)$ *par la fonction* $G(y)$, *définie par* (87).

42. Monotonie chez Huygens. On peut aisément démontrer à l'aide du résultat du n°. 41, que *l'expr. appr.*

$$p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n)$$

est une limite inférieure permanente, donc que l'inégalité $2\pi > p_{2n} +$

[1]) Voir note 1, p. 24.

[2]) C'est ainsi que l'expr. appr. $p_{2n} + \frac{2}{3}(p_{2n} - p_n)$, comme on le verra au § 18, n°. 95 note, est unilatérale permanente (et notamment une limite supérieure permanente), mais elle ne satisfait pas à la condition en question et n'est donc pas monotone permanente. En effet, pour cette expr. appr. on a $f(x) = \frac{1}{3}(5 - 2x)$, donc $f(y) - y\, f(2y^2 - 1) = \frac{1}{3}(1 - y)(5 - 4y - 4y^2)$. Tandis que le facteur $1 - y$ est toujours positif, le facteur $5 - 4y - 4y^2$ est positif pour $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$, négatif pour $y = 1$. De sorte que l'expr. appr., bien qu'elle soit une limite supérieure permanente, fournit pour $n = 2$ un résultat plus grand (donc moins précis) que pour $n = 1$.

Un autre exemple d'une expr. appr. qui est unilatérale permanente mais pas monotone permanente est fourni par l'expr. appr.

$$p_{2n} - \frac{2p_n}{p_{2n}}(p_{2n} - p_n).$$

Celle-ci est plus petite que p_{2n} et donc comme p_{2n} une limite inférieure permanente. En outre $f(x) = 1 - 2x(1 - x)$, de sorte que

$$f(y) - y\, f(2y^2 - 1) = (1 - y)\,[1 - 2y + 4y(1 + y)(2y^2 - 1)].$$

Le facteur entre crochets est négatif pour $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$, positif pour $y = 1$, de sorte que la condition de monotonie permanente n'est pas satisfaite.

$\frac{1}{3}(p_{2n} - p_n)$ du Theor. VII de Huygens est vérifiée. Pour cette expr. appr. on a notamment $f(x) = 1 + \frac{1}{3}(1 - x)$, de sorte que

$$f(y) - y\,f(2y^2 - 1) = \tfrac{2}{3}(1 - y)^2(2 + y).$$

Cette expression est toujours positive, de sorte qu'on a affaire à une limite inférieure monotone permanente. La preuve de ce fait se fournit donc en démontrant l'inégalité $y\,f(2y^2 - 1) < f(y)$, ce qui revient à demontrer l'inégalité $p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) < p_{4n} + \frac{1}{3}(p_{4n} - p_{2n})$ ou

$$p_{2n} - p_n < 4\,(p_{4n} - p_{2n}). \tag{90}$$

La démonstration que Huygens donne de son Theor. VII revient aussi à celle de la dernière inégalité, avec cette différence toutefois, que Huygens raisonne sur des aires, ce qui fait que l'inégalité (90) est remplacée par:

$$s_{2n} - s_n < 4\,(s_{4n} - s_{2n}). \tag{91}$$

C'est là le Theor. I, Prop. I de Huygens [1]; Huygens, toutefois, ne déduit pas ce théorème de l'équation de Gregory, ou d'une relation équivalente, mais de considérations géométriques très simples. De (91) Huygens arrive à $\pi > s_{2n} + \frac{1}{3}(s_{2n} - s_n)$ (Theor. V, Prop. V) et de là à son Theor. VII.

On peut démontrer de même, par le résultat du n°. 41, que *l'expr. appr.*

$$\tfrac{1}{3}(2\,P_{2n} + p_n) = \frac{2\,p_{2n}^{\,2} + p_n^{\,2}}{3\,p_n}$$

est une limite supérieure permanente (Theor. VIII de Huygens). Ici:

$$f(x) = \frac{2 + x^2}{3\,x},$$

donc:

$$f(y) - y\,f(2\,y^2 - 1) = -\frac{2\,(1 - y^2)^2\,(1 + 2\,y^2)}{3y\,(2y^2 - 1)}.$$

[1]) Avec cette différence, toutefois, que Huygens énonce sa proposition pour ces parties-là des polygones qui sont situées à l'intérieur d'un segment de cercle, ayant comme corde un des côtés a_n, ce qui revient évidemment au même.

Cette dernière expression est toujours négative [1]) pour des valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1, de sorte que l'expr. appr. est une limite supérieure permanente monotone.

La démonstration est fournie en prouvant la monotonie permanente, donc l'inégalité

$$\tfrac{1}{3}(2\,P_{2n}+p_n) > \tfrac{1}{3}(2\,P_{4n}+p_{2n}),$$

ou

$$2\,(P_{2n}-P_{4n}) > p_{2n}-p_n, \tag{92}$$

ce qui, ramené à des aires, s'écrit:

$$2\,(S_n-S_{2n}) > s_{2n}-s_n. \tag{93}$$

Huygens aussi base la démonstration, qu'il donne de son Theor. VIII, sur la dernière inégalité, laquelle figure chez lui comme Theor. II, Prop. II [2]); mais encore une fois sa démonstration est directement géométrique (sans l'intervention de l'équation de Gregory). Il déduit ensuite de l'inégalité (93), que l'aire du cercle est plus petite que $\frac{1}{3}(2\,S_n+s_n)$ (Theor. VI, Prop. VI), ce qui conduit immédiatement à $2\,\pi < \frac{1}{3}(2\,P_{2n}+p_n)$, c. à d. au Theor. VIII.

On voit donc que Huygens, tout en ne se servant pas de l'équation de Gregory, prouve l'unilatéralité permanente des limites du Theor. VII et du Theor. VIII en en démontrant la monotonie permanente.

43. Monotonie chez Gregory. Les limites $s_{2n}+\frac{1}{3}(s_{2n}-s_n)$ (inférieure) et $\frac{1}{3}(2\,S_n+s_n)$ (supérieure) de l'aire du cercle se rencontrent aussi chez Gregory, dans son ouvrage: *Vera circuli et hyperbolae quadratura*, notamment comme Prop. XX et XXI.

Gregory déduit la limite inférieure, comme Huygens, de l'inégalité (91), qui figure chez lui comme Prop. XV. Dans la démonstration assez compliquée qu'il donne de cette inégalité, il se sert de cette propriété, que S_{2n} est la moyenne harmonique de s_{2n} et S_n, ce qui, comme nous l'avons vu dans § 2, n° 12, équivaut à l'équation (7).

La démonstration que Gregory donne de sa Prop. XXI repose aussi sur cette dernière propriété, et en outre sur le fait que la moyenne

---

[1]) Pour $y=\frac{1}{2}\sqrt{2}$, $f(y)-y\,f(2y^2-1)$ devient égal à $-\infty$, ce qui tient à ce que l'expr. appr. devient égale à $+\infty$ pour $n=1$. Voir note 2, p. 24.

[2]) Avec cette différence, encore une fois, que Huygens énonce la proposition pour des parties des polygones situées à l'intérieur d'un triangle, découpé de S_n par le côté a_n.

géométrique et la moyenne harmonique sont plus petites que la moyenne arithmétique. Si dans

s_{2n} = moy. géom. de s_n et S_n , S_{2n} = moy. harm. de s_{2n} et S_n,
s_{4n} = „ „ „ s_{2n} „ S_{2n} , S_{4n} = „ „ „ s_{4n} „ S_{2n},
etc.

on remplace toutes les moyennes par des moyennes arithmétiques, les résultats sont rendus plus grands et la valeur limite devient $\frac{1}{3}(2\,S_n + s_n)$. Cette valeur limite est donc plus grande que la limite, pour $i = \infty$, de $s_{2^i n}$ et $S_{2^i n}$. On voit que cette démonstration ne manque ni de simplicité ni d'élégance.

On voit par là que dans sa *Vera circuli* etc. Gregory, bien qu'il tire avantageusement parti de son équation, n'en fait pas encore un usage systématique. Aussi n'a-t-il pas pu fournir la preuve d'une approximation pour l'aire du cercle, que l'on trouve à la fin de sa Prop. XXV et qui n'est pas très nettement formulée, mais laquelle, d'après une lettre écrite plus tard à Oldenburg (*Œuvres complètes de* Huygens, t. VI, p. 309) signifierait $\frac{1}{15}(8\,S_{2n} + 8\,s_{2n} - s_n)$ [1]).

44. Considérations ultérieures de Gregory. Dans ses *Exercitationes Geometricae* (voir *Œuvres complètes de* Huygens, t. VI, pp. 313—321) Gregory montre pourtant qu'il a complètement saisi la portée de son équation. Il y part d'un théorème, qu'il formule comme suit (p. 318):

P	A	B	„In quacunque serie convergente AB, CD, etc.
	C	D	cujus terminatio Z, si fuerit quantitas P eodem
	E	F	modo composita à terminis A, B, quo Q à terminis
Q	G	H	C, D, et P major fuerit quam Q: denique si com-
	I	K	ponatur Q eodem modo à quantitatibus aequalibus
	L	M	X, X, quo à terminis C, D erit X major quam
X			Z: si autem P fuisset minor quam Q, foret X
		Z	minor quam Z."

Ce qu'il entend par „series convergens" ressort de la Definitio 9 de sa

[1]) D'après (15) cette expression peut encore s'écrire:

$$\frac{1}{15}\left(\frac{16\,s_{2n}^2}{s_{2n}+s_n} + 8\,s_{2n} - s_n\right) = s_{2n} + \frac{1}{3}(s_{2n} - s_n) + \frac{4}{15}\,\frac{(s_{2n}-s_n)^2}{s_{2n}+s_n}.$$

our la circonférence du cercle cela signifie:

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{4}{15}\,\frac{(p_{2n}-p_n)^2}{p_{2n}+p_n}.$$

Vera circuli etc.; cette définition est: „Sint duae quantitates A, B, à quibus componantur duae aliae quantitates C, D, quarum differentia sit minor differentia quantitatum A, B, et eodem modo quo C, componitur à quantitatibus A, B, componatur E à quantitatibus C, D; et eodem modo quo D componitur à quantitatibus A, B, componatur F, à quantitatibus C, D; et eodem modo quo E componitur à quantitatibus C, D, vel C à quantitatibus A, B, componatur G à quantitatibus E, F; et eodem modo quo F componitur à quantitatibus C, D, vel D à quantitatibus A, B, componatur H à quantitatibus E, F; atque ita continuetur series: appello hanc seriem, seriem convergentem."

A l'usage que Gregory fait de cette définition, on comprend qu'il admet tacitement que les différences entre A et B, C et D, E et F, etc. ont 0 comme limite [1]). Mais par là n'est pas encore assurée l'existence d'une limite (terminatio) commune Z de la suite des grandeurs A, C, E, etc. et de la suite des grandeurs B, D, F, etc. L'existence d'une pareille limite est également admise tacitement [2]), et pour cela il suffit évidemment d'admettre qu'une des deux suites a une limite; car, en vertu de la supposition faite au sujet de la différence entre deux éléments correspondants des deux suites, l'autre suite doit avoir la même limite. Dans l'application aux polygones inscrits et circonscrits ces conditions sont évidemment remplies.

Le théorème en question dit: Si $P = f(A, B)$, $Q = f(C, D)$, $P > Q$, donc $f(A, B) > f(C, D)$, avec la supposition tacite qu'on a aussi

---

[1]) En effet, pour prouver que les polygones inscrits et circonscrits forment une telle suite convergente, il dit expressément: „differentia enim polygonorum complicatorum in seriei continuatione semper diminuitur, ita ut omni exhibita quantitate fieri posset minor" (*Opera varia* de Huygens, p. 419).

[2]) Si l'on admet que les grandeurs A, C, E, etc. forment une suite ascendante, les grandeurs B, D, E, etc. une suite descendante, il s'ensuit, eu égard à la première supposition, qu'il existe une limite commune. Mais la preuve que Gregory en admet l'existence sans plus ample examen est fournie par l'exemple qui figure dans sa Prop. X. Dans cet exemple $C = \sqrt{AB}$, $D = \frac{A^2}{\sqrt{AB}}$. Ainsi que Huygens le fait remarquer avec raison (*Œuvres complètes*, t. VI, p. 230) il n'y a pas ici de limite (cela résulte directement de ce que $E = A$ et $F = B$, donc $G = C$, $H = D$, etc.). Cependant Gregory trouve une limite commune Z en remarquant que $A(A + B) = C(C + D)$, d'où il déduit, à tort évidemment, $A(A + B) = Z(Z + Z)$, donc $Z = \sqrt{\frac{1}{2} A(A + B)}$.

$f(C, D) > f(E, F)$, etc. [1]), et si en outre $f(X, X) = f(C, D)$, on a $X > Z$. Gregory base sa démonstration sur le fait que (ainsi qu'il résulte immédiatement des données) $Q > f(Z, Z)$, d'où résulte $f(X, X) > f(Z, Z)$. Il en conclut que $X > Z$.

Cette dernière conclusion n'est évidemment pas motivée. Mais dans l'application aux polygones inscrits et circonscrits elle est justifiée, parce qu'alors la fonction f est homogène et du premier degré, de sorte que $P = A f\left(\frac{B}{A}\right)$. L'inégalité $f(X, X) > f(Z, Z)$ devient alors $X f(1) > Z f(1)$, d'où résulte effectivement (puisque l'on considère exclusivement des grandeurs positives) $X > Z$.

Gregory n'applique pas seulement son théorème à la découverte de limites permanentes inférieures et supérieures pour l'aire du cercle (l'unilatéralité permanente de ces limites est donc déduite de leur monotonie permanente), mais il se rend compte de la précision de ses expr. appr., de pareille façon que nous le faisons au moyen de l'*ordre* de ces expressions (ainsi qu'on le verra encore mieux au § suivant); cela ressort de ce qu'il dit à la suite de la démonstration de son théorème: „Ex hoc Theoremate facile patet differentiam inter X et Z eo esse minorem, quo minor fuerit indefinita differentia inter P et Q. Hinc patet campus vastissimus inveniendi approximationes non solum in Circuli et Hyperbolae mensura, sed etiam in omnium aliarum serierum convergentium terminationibus".

45. Expressions approximatives de Gregory. Comme preuves à l'appui il ne cite pas moins de 25 expr. appr. pour l'aire du cercle (secteur de cercle) ou pour la circonférence du cercle (arc de cercle) (*Œuvres complètes de* Huygens, t. VI, pp. 319—321); ces expressions sont au moins du 3me ordre [2]) et elles vont jusqu'au 7me; il ajoute d'ailleurs qu'il est capable d'établir des expressions du 8me, 9me, 10me ordre etc. jusqu'à l'infini.

Les expr. appr. de Gregory pour l'aire du cercle ou le secteur sont des fonctions entières et linéaires de s_n, S_n, s_{2n}, S_{2n}, etc., ou des grandeurs correspondantes pour le secteur. Comme exemples nous cite-

[1]) En effet, Gregory commence sa démonstration ainsi: „Quoniam enim P eodem modo componitur à terminis A, B, quo Q à terminis C, D, et P major est quam Q, erit etiam Q major quam quantitas eodem modo composita à terminis E, F."

[2]) Gregory ne parle pas d'une expr. appr. du 3me ordre, mais d'une expr. appr. qui triple le nombre de chiffres exacts en comparaison de la méthode d'Archimède (approximatio quae veras notas triplicat, etc.).

rons que l'aire du cercle est plus petite que $\frac{1}{15}(8\,S_{2n} + 8\,s_{2n} - s_n)$ et plus grande que $\frac{1}{105}(64\,S_{2n} + 48\,s_{2n} - 2\,S_n - 5\,s_n)$. La limite supérieure, dont nous avons déjà fait mention au n°. 43, donne une approximation du 3me ordre, la limite inférieure une approximation du 4me ordre. Cette limite inférieure surtout se distingue par sa simplicité et sa précision; si l'on se borne à des fonctions entières et linéaires de s_n, S_n, s_{2n} et S_{2n}, on ne saurait trouver une expr. appr. plus précise.

46. Autres méthodes pour prouver l'unilatéralité permanente. Ainsi qu'on l'a vu par ce qui précède, la monotonie permanente, si elle existe, fournit un moyen très commode et très simple pour reconnaître l'unilatéralité permanente. Aussi avons-nous vu que plusieurs des démonstrations de Huygens et Gregory permettent de conclure non seulement à l'unilatéralité permanente, mais aussi à la monotonie permanente.

Mais ce moyen n'est pas le seul dont on dispose pour montrer l'unilatéralité permanente. C'est ainsi qu'on peut le faire, d'une façon très simple et indépendante de la monotonie, en démontrant que l'expr. appr. est plus petite (plus grande) qu'une autre, dont on a déjà montré qu'elle est une limite inférieure (supérieure) permanente. En employant cette méthode il n'est pas nécessaire d'appliquer les expr. appr. aux mêmes polygones, et il sera évidemment avantageux d'accorder à n, dans l'expr. appr. dont l'unilatéralité permanente est déjà démontrée (p. ex. par la monotonie permanente) une valeur 2 (généralement 2^i) fois plus grande que dans l'expr. appr. à examiner. Huygens se sert de cette méthode dans la preuve de ses Theor. IX et XIII (voir § 3, n°. 15), et la preuve de son Theor. XI repose sur le même principe (dans ce cas la réduction au Theor. IX; voir note 26, p. 151 des *Œuvres complètes*, t. XII).

Les expr. appr. de Huygens, mentionnées ci-dessus, sont toutes monotones permanentes; mais dans la démonstration de Huygens cette propriété ne joue aucun rôle. Cependant, dans l'expr. appr. dont il a été question dans la note 2 de la page 51, savoir $p_{2n} - \frac{2p_n}{p_{2n}}(p_{2n} - p_n)$, nous avons un exemple simple d'un cas, où l'unilatéralité permanente peut être démontrée de la façon décrite (notamment par comparaison avec p_{2n}) mais où il n'y a pas de monotonie permanente, ainsi qu'on l'a vu dans cette même note.

Enfin, dans la deuxième partie de ce travail, nous apprendrons à connaître d'autres méthodes encore pour montrer l'unilatéralité permanente basées sur la considération du centre de gravité d'un segment de cercle.

47. Ordre d'expressions approximatives rationnelles. Les expr. appr. qui se prêtent le mieux au calcul, et dont nous nous occuperons donc presque exclusivement dans la suite, sont rationnelles. Elles jouissent de la propriété suivante:

Une expr. appr. rationnelle a un ordre; cet ordre est un nombre entier plus grand que zéro.

En effet, pour une expr. appr. rationnelle $f(y) - y\,f(2y^2 - 1)$ est une fonction rationnelle de y, qui s'annulle pour $y = 1$. Si on met cette fonction sous forme d'une fraction, réduite à sa plus simple expression, le numérateur est divisible par $1 - y$, mais pas le dénominateur. Mais le numérateur peut être divisible par une puissance de $1 - y$ supérieure à la 1re. Or, si $(1 - y)^m$ est la plus haute puissance de $1 - y$ qui divise le numérateur (m étant donc un nombre entier), $\dfrac{f(y) - y\,f(2y^2 - 1)}{(1 - y)^m}$ est une fonction rationnelle de y, qui prend pour $y = 1$ une valeur finie et différente de zéro. En d'autres termes, m est l'ordre de l'expr. appr. Par conséquent:

L'ordre d'une expr. appr. rationnelle est l'exposant de la plus haute puissance de $1 - y$, par laquelle $f(y) - y\,f(2y^2 - 1)$ est divisible.

Remarquons cependant que, si l'expr. appr. est *algebrique*, mais non rationnelle, donc si $f(x)$ est la racine d'une équation de degré supérieur à coefficients qui sont des fonctions rationnelles de x, on peut encore démontrer qu'elle est d'un certain ordre; seulement cet ordre peut alors être fractionnaire [1]).

---

[1]) C'est ce qu'on peut prouver comme suit. Posons $f(y) = v$ et $f(2y^2 - 1) = w$; alors

$$\phi(y, v) = 0,$$
$$\phi(2y^2 - 1, w) = 0,$$

où $\phi(y, v)$ est une fonction rationelle et entière de y et v. Si l'on élimine les grandeurs v et w entre ces équations et

$$F = v - y\,w,$$

où $F = f(y) - y\,f(2y^2 - 1)$, ce qui peut se faire par des opérations rationnelles, on arrive à une équation de la forme

$$\psi(y, F) = 0,$$

où ψ est également une fonction rationnelle et entière. Lorsque y tend vers 1,

§ 9. Erreur d'une expression approximative d'un certain ordre.

48. Rapport limite de l'erreur. *Nous entendons par erreur d'une expr. appr.*

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) \tag{23}$$

la quantité dont il faut l'augmenter pour obtenir la circonférence de cercle; de sorte que:

F se rapproche de 0. Or, il résulte des recherches de Puiseux que l'on peut toujours déterminer un nombre m, positif et rationnel (entier ou fractionnaire), tel que $\frac{F}{(1-y)^m}$ fournisse pour $y = 1$ une limite finie et différente de 0.

Dans l'expr. appr. $p_{2n}\sqrt[3]{\frac{p_{2n}}{p_n}}$, traitée au § 3, n°. 16, $f(y) = \sqrt[3]{\frac{1}{y}}$, de sorte que l'on doit éliminer v et w de $v^3 y = 1$, $w^3(2y^2-1) = 1$ et $F = v - y\,w$. On trouve ainsi:

$$[F^3 y(2y^2-1) + (1-y^2)^2]^3 + 27 F^3 y^5 (2y^2-1)^2 = 0,$$

d'ou l'on déduit aisément que $\frac{F}{(1-y)^2}$ a pour limite $-\frac{4}{3}$. L'expr. appr. est donc du second ordre.

Mais ce résultat peut s'obtenir plus simplement comme suit:

$$f(y) - y\,f(2y^2-1) = \sqrt[3]{\frac{1}{y}} - y\sqrt[3]{\frac{1}{2y^2-1}} =$$

$$= \frac{\frac{1}{y} - \frac{y^3}{2y^2-1}}{\sqrt[3]{\frac{1}{y^2}} + \sqrt[3]{\frac{y^2}{2y^2-1}} + y^2\sqrt[3]{\frac{1}{(2y^2-1)^2}}} =$$

$$= \frac{-(1-y^2)^2}{(2y^2-1)\sqrt[3]{y} + y\sqrt[3]{y^2(2y^2-1)^2} + y^3\sqrt[3]{2y^2-1}},$$

d'où:

$$G(y) = \frac{f(y) - y\,f(2y^2-1)}{(1-y)^2} =$$

$$= -\frac{(1+y)^2}{(2y^2-1)\sqrt[3]{y} + y\sqrt[3]{y^2(2y^2-1)^2} + y^3\sqrt[3]{2y^2-1}}.$$

Pour des valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1 ceci est donc toujours négatif, de sorte que *l'expr. appr. est une limite supérieure monotone permanente du second ordre.*

$$erreur = 2\pi - p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right). \tag{94}$$

Les résultats des paragraphes précédents permettent de trouver pour cette expression une formule simple, lorsque l'expr. appr. a un certain ordre.

Introduisons de nouveau l'abréviation (31) du § 5, n°. 25; nous avons alors:

$$(f_1 - f_0) + (f_2 - f_1) + (f_3 - f_2) + \ldots + (f_i - f_{i-1}) = f_i - f_0.$$

Passant à la limite ($i = \infty$) et songeant que $lim\ f_i = 2\pi$, nous trouvons:

$$erreur = 2\pi - f_0 = (f_1 - f_0) + (f_2 - f_1) + (f_3 - f_2) + \ldots \tag{95}$$

Or, *si nous supposons que l'expr. appr. est d'ordre m,* il résulte de (89) que

$$\frac{f_1 - f_0}{(p_{4n} - p_{2n})^m} = \frac{G\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right)}{p_{4n}^{\ m-1}}, \tag{96}$$

où la fonction $G(y)$ est définie par (87). Passant à la limite ($n = \infty$), nous trouvons:

$$lim \frac{f_1 - f_0}{(p_{4n} - p_{2n})^m} = \frac{G(1)}{(2\pi)^{m-1}}.$$

Ce qui veut dire que, si ε est un petit nombre positif quelconque (mais pas nul), on peut prendre n assez grand pour que:

$$\frac{G(1) - \varepsilon}{(2\pi)^{m-1}} < \frac{f_1 - f_0}{(p_{4n} - p_{2n})^m} < \frac{G(1) + \varepsilon}{(2\pi)^{m-1}} \tag{97}$$

et que cette inégalité subsiste encore lorsqu'on remplace n par un nombre plus grand (en particulier donc par $2n$, $4n$, $8n$, etc.). Il résulte alors de (97) et des équations qu'on en déduit en remplaçant n par $2n$, $4n$, etc.:

$$(p_{4n} - p_{2n})^m \frac{G(1) - \varepsilon}{(2\pi)^{m-1}} < f_1 - f_0 < (p_{4n} - p_{2n})^m \frac{G(1) + \varepsilon}{(2\pi)^{m-1}},$$

$$(p_{8n} - p_{4n})^m \frac{G(1) - \varepsilon}{(2\pi)^{m-1}} < f_2 - f_1 < (p_{8n} - p_{4n})^m \frac{G(1) + \varepsilon}{(2\pi)^{m-1}},$$

etc.

Par addition on en déduit, eu égard à (95):

$$S \frac{G(1) - \varepsilon}{(2\pi)^{m-1}} < 2\pi - f_0 < S \frac{G(1) + \varepsilon}{(2\pi)^{m-1}},$$

où

$$S = (p_{4n} - p_{2n})^m + (p_{8n} - p_{4n})^m + (p_{16n} - p_{8n})^m + \ldots \quad (98)$$

Il s'ensuit en outre :

$$\lim_{n=\infty} \frac{2\pi - f_0}{S} = \frac{G(1)}{(2\pi)^{m-1}}, \quad (99)$$

de sorte qu'il ne reste plus qu'à déterminer S.

Afin de trouver pour S un rapport limite, nous tirons p_n de l'équation (7) de Gregory:

$$p_n = \frac{p_{2n}(2\, p_{2n}^2 - p_{4n}^2)}{p_{4n}^2},$$

d'où :

$$p_{2n} - p_n = \frac{2\, p_{2n}(p_{4n} + p_{2n})}{p_{4n}^2}(p_{4n} - p_{2n}),$$

ou :

$$p_{4n} - p_{2n} = \frac{p_{4n}^2}{2\, p_{2n}(p_{4n} + p_{2n})}(p_{2n} - p_n). \quad (100)$$

Il s'ensuit :

$$\frac{p_{4n} - p_{2n}}{p_{2n} - p_n} > \tfrac{1}{4} \quad , \quad \lim_{n=\infty} \frac{p_{4n} - p_{2n}}{p_{2n} - p_n} = \tfrac{1}{4}\ ^{1}). \quad (101)$$

---

[1]) On peut aussi en donner aisément une preuve goniométrique, en posant

$$p_{4n} = 8\, n \sin \alpha \quad , p_{2n} = 4\, n \sin 2\alpha \quad , p_n = 2\, n \sin 4\alpha,$$

où $\alpha = \frac{\pi}{4n}$. On trouve alors:

$$\frac{p_{4n} - p_{2n}}{p_{2n} - p_n} = \frac{8\, n \sin \alpha (1 - \cos \alpha)}{4\, n \sin 2\alpha (1 - \cos 2\alpha)} = \frac{1 - \cos \alpha}{\cos \alpha (1 - \cos 2\alpha)} = \frac{1}{4 \cos \alpha \cos^2 \frac{1}{2}\alpha},$$

d'où (101) résulte immédiatement.

Ainsi qu'il en a été fait la remarque au § 8, n°. 42, $p_{4n} - p_{2n} > \frac{1}{4}(p_{2n} - p_n)$ n'est autre chose que le Theor. I de Huygens réduit à des périmètres.

Si maintenant δ est un petit nombre positif quelconque, que nous supposerons dans tous les cas plus petit que $\frac{3}{4}$, nous pouvons prendre n assez grand, pour que $\frac{p_{4n}^2}{2\,p_{2n}(p_{4n}+p_{2n})}$ soit compris entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{4}+\delta$ et qu'il en soit ainsi pour toutes les valeurs de n plus grandes. Il vient alors:

$$\tfrac{1}{4}(p_{2n}-p_n) < p_{4n}-p_{2n} < (\tfrac{1}{4}+\delta)(p_{2n}-p_n). \tag{102}$$

De même:

$$\tfrac{1}{4}(p_{4n}-p_{2n}) < p_{8n}-p_{4n} < (\tfrac{1}{4}+\delta)(p_{4n}-p_{2n}),$$

d' où résulte, en rapport avec l'inégalité précédente:

$$\left.\begin{array}{l} (\tfrac{1}{4})^2(p_{2n}-p_n) < p_{8n}-p_{4n} < (\tfrac{1}{4}+\delta)^2(p_{2n}-p_n). \\ \text{De même: } (\tfrac{1}{4})^3(p_{2n}-p_n) < p_{16n}-p_{8n} < (\tfrac{1}{4}+\delta)^3(p_{2n}-p_n), \\ (\tfrac{1}{4})^4(p_{2n}-p_n) < p_{32n}-p_{16n} < (\tfrac{1}{4}+\delta)^4(p_{2n}-p_n), \\ \qquad\qquad \text{etc.} \end{array}\right\} \tag{103}$$

En élevant les inégalités (102) et (103) à la m^{me} puissance et additionnant, on trouve, en tenant compte de (98):

$$\left\{(\tfrac{1}{4})^m+(\tfrac{1}{4})^{2m}+(\tfrac{1}{4})^{3m}+\ldots\right\}(p_{2n}-p_n)^m < S < \left\{(\tfrac{1}{4}+\delta)^m+\right.$$
$$\left.+(\tfrac{1}{4}+\delta)^{2m}+(\tfrac{1}{4}+\delta)^{3m}+\ldots\right\}(p_{2n}-p_n)^m,$$
$$\frac{(\frac{1}{4})^m}{1-(\frac{1}{4})^m} < \frac{S}{(p_{2n}-p_n)^m} < \frac{(\frac{1}{4}+\delta)^m}{1-(\frac{1}{4}+\delta)^m},$$

donc:

$$\lim_{n=\infty}\frac{S}{(p_{2n}-p_n)^m} = \frac{1}{4^m-1}. \tag{104}$$

En multipliant deux à deux les membres correspondants de (99) et (104), et remplaçant de nouveau f_0 par $p_{2n}\,f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$, on trouve:

L'erreur $2\pi-p_{2n}\,f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *d'une expr. appr. du* m^{me} *ordre satisfait à:*

$$\lim_{n=\infty}\frac{2\pi-p_{2n}\,f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)}{(p_{2n}-p_n)^m} = \frac{G(1)}{(2\pi)^{m-1}(4^m-1)}. \tag{105}$$

49. Autre définition de l'ordre. La dernière équation donne encore à l'ordre d'une expr. appr. la signification suivante:

L'ordre d'une expr. appr. $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *est l'exposant de la puissance de* $p_{2n}-p_n$, *par laquelle il faut diviser l'erreur de cette expression pour que la valeur limite du quotient soit finie et différente de zéro;* cette valeur limite est alors fournie par l'équation (105).

Il est clair que c'est à cette propriété que la notion d'*ordre* d'une expr. appr. doit sa signification. Toutefois, nous n'avons pas voulu prendre cette propriété comme définition de l'ordre, parce qu'elle ne se prête pas directement à la recherche de l'existence d'un ordre. C'est ainsi qu'elle ne permet pas de montrer directement que toute expr. appr. rationnelle a un ordre et que cet ordre est un nombre entier [1]). Il faudrait pour cela commencer par déduire de la nouvelle definition de l'ordre celle qui a été donneé au § 8, n°. 39, et qui maintenant constituerait une propriété de l'ordre [2]).

---

[1]) Cela résulte toutefois directement du développement en série (71), trouvé au § 7, n°. 35, et que nous pouvons écrire:

$$2\pi = p_{2n} + C_1(p_{2n}-p_n) + C_2\frac{(p_{2n}-p_n)^2}{p_{2n}} + C_3\frac{(p_{2n}-p_n)^3}{p_{2n}^2} + \ldots.$$

Car, si f est une fonction rationnelle, $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ peut également être développé en une pareille série, ce qui donne:

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = p_{2n} + D_1(p_{2n}-p_n) + D_2\frac{(p_{2n}-p_n)^2}{p_{2n}} + D_3\frac{(p_{2n}-p_n)^3}{p_{2n}^2} + \ldots.$$

Si $D_1 = C_1$, $D_2 = C_2, \ldots, D_{m-1} = C_{m-1}$, mais $D_m \neq C_m$, on a:

$$\lim \frac{2\pi - p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)}{(p_{2n}-p_n)^m} = \frac{C_m - D_m}{(2\pi)^{m-1}}.$$

En même temps il résulte de là, par comparaison avec l'équation (105), que *l'ordre n'est autre chose que l'indice du premier coefficient non identique dans les deux séries*, et en outre que

$$C_m - D_m = \frac{G(1)}{4^m - 1}.$$

Considéré ainsi, le fait qu'une expr. appr. rationelle a un ordre et que cet ordre est entier est donc une conséquence directe de ce que 2π est développable en une série de puissances croissantes de $p_{2n}-p_n$, à exposants entiers.

[2]) Il résulte des développements précédents que, s'il y a un ordre m d'après la nouvelle définition, l'ordre d'après l'ancienne définition (s'il existe) doit être égal à m. Mais il se pourrait qu'il n'y eût pas d'ordre d'après l'ancienne définition, et c'est l'impossibilité de cette circonstance qui doit encore être démontrée.

Cela est réellement possible, ainsi qu'on peut le prouver facilement. Il résulte notamment de la nouvelle définition de l'ordre que

$$\lim_{n=\infty} \frac{2\pi - p_{2n}\, f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)}{(p_{2n} - p_n)^m} = L\ ^{1}), \tag{106}$$

où $L \neq 0$. Ceci devient, lorsqu'on remplace n par $2n$:

$$\lim_{n=\infty} \frac{2\pi - p_{4n}\, f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right)}{(p_{4n} - p_{2n})^m} = L. \tag{107}$$

L'équation (106) peut s'écrire:

$$\lim_{n=\infty} \frac{2\pi - p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)}{(p_{4n} - p_{2n})^m} \left(\frac{p_{4n} - p_{2n}}{p_{2n} - p_n}\right)^m = L,$$

d'où résulte, d'après (101):

$$\lim_{n=\infty} \frac{2\pi - p_{2n}\, f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)}{(p_{4n} - p_{2n})^m} = 4^m L. \tag{108}$$

Les équations (107) et (108) donnent:

$$\lim_{n=\infty} \frac{p_{4n}\, f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right) - p_{2n}\, f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)}{(p_{4n} - p_{2n})^m} = (4^m - 1)\, L,$$

ou bien, en appliquant l'équation (7) de Gregory:

$$\lim_{n=\infty} \frac{p_{4n}\, f\left(\frac{p_{2n}}{p_{4n}}\right) - p_{2n} f\left(\frac{2\, p_{2n}^2}{p_{4n}^2} - 1\right)}{(p_{4n} - p_{2n})^m} = (4^m - 1)\, L.$$

Ceci devient, en posant $p_{2n} = y\, p_{4n}$:

---

[1]) Nous remplaçons maintenant le second membre de (105) par L, parce que dans la nouvelle définition de l'ordre nous savons uniquement a priori que cette limite existe, sans savoir à quoi elle est égale.

$$\lim \frac{f(y) - y.f(2y^2 - 1)}{p_{4n}{}^{m-1}(1-y)^m} = (4^m - 1)\,L,$$

ou:

$$\lim_{y=1} \frac{f(y) - y\,f(2y^2 - 1)}{(1-y)^m} = (2\pi)^{m-1}(4^m - 1)\,L.$$

Cette valeur limite est donc finie et différente de zéro, ce qui est la propriété que nous avons prise comme définition de l'ordre au § 8, n°. 39. Par là l'équivalence parfaite des deux définitions est donc démontrée.

50. Conséquences de (105). On déduit aisément de l'équation (105): *Le rapport de l'erreur d'une expr. appr. à celle d'une expr. appr. d'ordre plus bas a zéro pour valeur limite; en d'autres termes, en donnant à n une valeur suffisamment grande, on peut rendre ce rapport aussi petit que l'on veut. Par contre, le rapport des erreurs de deux expr. appr. de même ordre a une valeur limite finie et différente de zéro.*

La valeur limite, que l'on obtient dans le dernier cas, est facile à déterminer. Si $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ est une autre expr. appr., également d'ordre m, et que l'on pose $\frac{f'(y) - y\,f'(2\,y^2 - 1)}{(1-y)^m} = G'(y)$, il résulte de (105) et de l'équation correspondante pour la seconde expr. appr.:

$$\lim_{n=\infty} \frac{2\,\pi - p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)}{2\pi - p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)} = \frac{G(1)}{G'(1)}; \qquad (109)$$

en d'autres termes:

La limite du rapport des erreurs de deux expr. appr. $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *et* $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *du même ordre est égale à* $\frac{G(1)}{G'(1)}$.

De (105) il résulte encore:

Le rapport d'une expr. appr. du m^{me} *ordre à la* m^{me} *puissance de l'erreur d'une expr. appr. du premier ordre a une valeur limite finie et différente de zéro.*

On voit par là que pour de grandes valeurs de n une expr. appr. du m^{me} *ordre fait connaître le nombre* π *avec un nombre de chiffres exacts environ m fois plus grand qu'une expr. appr. du premier ordre.* Ainsi donc, alors

qu'une expr. appr. d'ordre élevé donne le nombre π avec un nombre de chiffres exacts notablement plus grand qu'une expr. appr. d'ordre inférieur (la différence étant d'autant plus grande que n est plus grand), pour des expr. appr. du même ordre la différence est faible; dans le cas où le rapport limite des erreurs est $\frac{1}{100}$ p. ex., l'expression la plus exacte ne donne que deux chiffres exacts de plus que l'autre.

Il résulte de ce qui précède que *l'ordre d'une expr. appr. détermine sa précision et que la différence en précision de deux expr. appr. du même ordre n'a qu'une importance secondaire.*

Comme dernière conclusion nous déduisons encore de (105), en combinaison avec (101):

Si l'on remplace n par $2n$, en d'autres termes si dans la série des polygones on avance en prenant chaque fois un nombre de côtés double, l'erreur d'une expr. appr. du m^{me} ordre devient environ 4^m fois plus petite.

51. Suite de la transformation de (105). Pour continuer à transformer (105), afin d'arriver à une estimation de l'erreur d'une expr. appr., nous allons appliquer l'équation (28) du § 4, n°. 22. Celle-ci donne:

$$n^2 (p_{2n} - p_n) = \frac{p_{2n}^4}{16 (p_{2n} + p_n)},$$

d'où:

$$\lim_{n=\infty} n^2 (p_{2n} - p_n) = \frac{\pi^3}{4} \text{ [1]}. \tag{110}$$

Par là (105) peut être ramené à

$$\lim_{n=\infty} n^{2m} \left[2\pi - p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) \right] = \frac{\pi^{2m+1}}{2^{3m-1}(4^m - 1)} \frac{G(1)}{}.$$

Nous trouvons donc:

L'erreur $2\pi - p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ d'une expr. appr. $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ du m^{me} ordre satisfait à:

---

[1]) Ceci peut aussi se démontrer aisément par la goniométrie. Si $\alpha = \frac{\pi}{2n}$, on a:

$$n^2 (p_{2n} - p_n) = 4 n^3 \sin\alpha (1 - \cos\alpha) = 2 n^3 \alpha^3 \frac{4 \sin\alpha \sin^2 \frac{1}{2}\alpha}{\alpha^3} =$$

$$= \frac{\pi^3}{4} \cdot \frac{4 \sin\alpha \sin^2 \frac{1}{2}\alpha}{\alpha^3},$$

'où (110) résulte immédiatement.

$$\lim_{n=\infty} \frac{2\pi - p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)}{n^{-2m}} = \frac{\pi^{2m+1}}{2^{3m-1}(4^m - 1)} G(1), \qquad (111)$$

où

$$G(y) = \frac{f(y) - y f(2y^2 - 1)}{(1-y)^m}.$$

52. Valeur approchée de l'erreur. Ce dernier résultat peut encore être formulé comme suit:

L'erreur d'une expr. appr. est

$$\frac{\pi^{2m+1}}{2^{3m-1}(4^m - 1)\, n^{2m}} A,$$

où A dépend de n et tend vers la limite $G(1)$ lorsque n devient de plus en plus grand.

En général le nombre A tend assez rapidement vers sa limite $G(1)$ pour que, lorsque n n'est pas trop petit, $G(1)$ puisse être considéré comme une valeur approchée de A, surtout si l'on considère que dans l'évaluation d'une erreur on ne doit pas chercher à atteindre une grande précision. Il s'ensuit:

Si n n'est pas trop petit,

$$\frac{\pi^{2m+1}}{2^{3m-1}(4^m - 1)\, n^{2m}} G(1) \text{ [1]} \qquad (112)$$

peut être considéré comme une valeur approchée de l'erreur de l'expr. appr.

On en déduit:

L'erreur d'une expr. appr. du m^{me} ordre est à peu près inversement proportionnelle à n^{2m}, donc à la $2m^{ième}$ puissance du nombre de côtés du polygone [2]*, auquel on applique l'expr. appr.*

---

[1]) A l'aide de ce que nous avons trouvé dans la note 1 à la page 63, nous pouvons transformer ceci en

$$\frac{\pi^{2m+1}}{2^{3m-1}\, n^{2m}} (C_m - D_m),$$

ce qui dans beaucoup de cas donne des calculs plus simples que si l'on déduisait $G(1)$ de $f(y) - y f(2y^2 - 1)$.

[2]) On peut indifféremment entendre par là un polygone à $2n$ ou à n côtés. Mais il est plus naturel d'entendre par là un polygone à $2n$ côtés, car, lorsqu'on dit qu'on applique une formule à un polygone à $2n$ côtés, on peut considérer p_n comme déjà calculé, de sorte que p_n peut figurer dans l'expr. appr.

Si l'on rend donc le nombre de côtés de ce polygone a fois plus grand, l'erreur devient environ a^{2m} fois plus petite. Ceci implique le résultat obtenu au n°. 50, que l'erreur devient environ 4^m fois plus petite, lorsque le nombre des côtés devient deux fois plus grand.

§ 10. Développement d'une expression approximative rationnelle en fraction continue.

53. Degré d'une expression approximative. Si l'expr. appr. $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ est rationnelle, $f(x)$ est une fonction rationnelle de x, donc de la forme $\frac{T_0(x)}{T_1(x)}$, où $T_0(x)$ et $T_1(x)$ sont des fonctions rationnelles et entières de x, $T_0(x)$ de degré t_0, $T_1(x)$ de degré t_1. Nous pouvons évidemment supposer que *ces fonctions n'ont aucun facteur commun contenant x*. Une expr. appr. rationnelle a donc la forme

$$p_{2n} \frac{T_0\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)}{T_1\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)}. \tag{113}$$

En chassant les fractions du numérateur et du dénominateur, *on fait du numérateur et du dénominateur des fonctions rationnelles, entières et homogènes, de p_{2n} et p_n, telles que le degré du numérateur est plus élevé d'une unité que celui du dénominateur. Le degré du numérateur ainsi obtenu sera appelé le degré de l'expr. appr.* [1]).

Pour chasser dans (113) les fractions du numérateur et du dénominateur, nous devons multiplier le numérateur et le dénominateur par une puissance de p_{2n}, dont l'exposant est égal au plus grand des nombres $t_0 - 1$ et t_1. Par là le degré du numérateur, donc celui de l'expr. appr., devient égal au plus grand des deux nombres t_0 et $t_1 + 1$. Nous trouvons ainsi:

Lorsqu'une expr. appr. rationnelle est mise sous la forme:

---

[1]) Il ne faut pas confondre ce degré avec le degré de l'expr. appr. $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$, considérée comme fonction homogène de p_{2n} et p_n. Ce dernier degré est notamment toujours égal à 1, même si f n'est pas une fonction rationnelle, en quel cas il n'est pas question de degré, tel que nous venons de le définir.

$$\frac{N(p_{2n}, p_n)}{D(p_{2n}, p_n)}, \tag{114}$$

où N et D sont des fonctions rationnelles de p_{2n} et p_n, entières et homogènes, n'ayant pas de facteur commun, non divisibles par $p_{2n} - p_n$ [1]*, le degré g de l'expr. appr. est égal au degré de N, et celui de D est égal à $g-1$. Si l'on met l'expr. appr. sous la forme* (113), *où T_0 et T_1 sont des fonctions de $\frac{p_n}{p_{2n}}$, rationnelles et entières, n'ayant aucun facteur commun, de degrés t_0 et t_1, le degré g de l'expr. appr. est le plus grand des deux nombres t_0 et $t_1 + 1$.*

Alors que l'*ordre* de l'expr. appr. détermine sa *précision*, son *degré* décide de sa *facilité de calcul*, c. à d. de l'étendue des calculs à faire pour obtenir la valeur numérique de l'expr. appr.

54. Développement en fraction continue. Pour développer l'expr. appr. (114) en fraction continue, nous allons remplacer p_n par $p_{2n} - (p_{2n} - p_n)$, ce qui transforme N et D en des fonctions rationnelles, entières et homogènes, de p_{2n} et $p_{2n} - p_n$ (respectivement de degrés g et $g-1$). On applique maintenant l'algorithme pour la détermination du plus grand commun diviseur de N et D (qui est une constante, conformément à notre hypothèse) et en effectuant les divisions on ordonne suivant des puissances décroissantes de p_{2n}. On commence donc par effectuer la division $N : D$. Cette division peut être poursuivie jusqu'à ce que le degré en p_{2n} du reste est devenu plus petit que le degré en p_{2n} de D, donc au plus et en général égal à $g-2$. Comme le reste est, par rapport à p_{2n} et $p_{2n} - p_n$, de degré g, ce reste est divisible par une puissance de $p_{2n} - p_n$, dont l'exposant est au moins et en général égal à 2. Ce reste peut donc être représenté par $(p_{2n} - p_n)^{1+\alpha_2} R_1$, où R_1 n'est plus divisible par $p_{2n} - p_n$ et α_2 au moins et en général égal à 1. Comme résultat de la division on a donc:

$$N = Q_1 D + (p_{2n} - p_n)^{1+\alpha_2} R_1,$$

où le quotient Q_1 est de degré 1, tandis que le degré de R_1 est égal à $g - 1 - \alpha_2$.

La division suivante $D : R_1$ peut se poursuivre jusqu'à ce que le degré

[1]) Comme les fonctions N et D n'ont aucun facteur commun, elles ne contiennent pas en particulier le facteur commun $p_{2n} - p_n$. Si l'une des deux contenait le facteur $p_{2n} - p_n$, l'expr. appr. deviendrait égale à 0 ou ∞ pour $n = \infty$, ce qui n'est pas le cas.

en p_{2n} du reste est devenu plus petit que le degré en p_{2n} de R_1, donc au plus et en général égal à $g - 2 - \alpha_2$. Comme le reste est de degré $g - 1$ en p_{2n} et $p_{2n} - p_n$ ensemble, ce reste est divisible par une puissance de $p_{2n} - p_n$, dont l'exposant est au moins et en général égal à $\alpha_2 + 1$. On obtient donc:

$$D = Q_2 R_1 + (p_{2n} - p_n)^{\alpha_2 + \alpha_3} R_2,$$

où Q_2 est de degré α_2, R_2 non divisible par $p_{2n} - p_n$ et de degré $g - 1 - \alpha_2 - \alpha_3$, et α_3 au moins et en général égal à 1.

Continuant ainsi on obtient le système suivant d'équations:

$$\left.\begin{array}{l}
N = Q_1 D + (p_{2n} - p_n)^{1 + \alpha_2} R_1, \\
D = Q_2 R_1 + (p_{2n} - p_n)^{\alpha_2 + \alpha_3} R_2, \\
R_1 = Q_3 R_2 + (p_{2n} - p_n)^{\alpha_3 + \alpha_4} R_3, \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\
R_{i-4} = Q_{i-2} R_{i-3} + (p_{2n} - p_n)^{\alpha_{i-2} + \alpha_{i-1}} R_{i-2}, \\
R_{i-3} = Q_{i-1} R_{i-2} + (p_{2n} - p_n)^{\alpha_{i-1} + \alpha_i} R_{i-1}, \\
R_{i-2} = Q_i R_{i-1}.
\end{array}\right\} \quad (115)$$

Les quotients $Q_1, Q_2, Q_3, \dots\dots, Q_i$ sont respectivement de degrés $1, \alpha_2, \alpha_3, \dots\dots, \alpha_i$ où $\alpha_2, \alpha_3, \dots\dots, \alpha_i$ sont au moins et en général égaux à 1. En outre $R_1, R_2, R_3, \dots\dots, R_{i-1}$ ne sont pas divisibles par $p_{2n} - p_n$ et respectivement de degrés $g - 1 - \alpha_2$, $g - 1 - \alpha_2 - \alpha_3$, $g - 1 - \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4, \dots\dots, g - 1 - \alpha_2 - \alpha_3 - \dots\dots - \alpha_i$. Comme $N, D, R_1, R_2, \dots\dots, R_{i-2}$ ne sont pas divisibles par $p_{2n} - p_n$, les quotients $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, \dots\dots, Q_i$ ne le sont pas non plus.

Les degrés de R_1, R_2, R_3, etc. deviennent de plus en plus petits, de sorte que le degré devient enfin égal à zéro; supposons que tel soit le cas pour R_{i-1}. Grâce à cette circonstance la division $R_{i-2} : R_{i-1}$ s'effectue exactement et l'algorithme se termine. La division ne peut pas s'arrêter avant, sans quoi N et D auraient un plus grand commun diviseur qui ne serait pas constant. Comme le degré de R_{i-1} est aussi égal à $g - 1 - \alpha_2 - \alpha_3 - \dots\dots - \alpha_i$, on a:

$$g - 1 - \alpha_2 - \alpha_3 - \dots\dots - \alpha_i = 0,$$

donc:

$$g = 1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots\dots + \alpha_i. \quad (116)$$

Il résulte maintenant des équations (115) que:

$$\frac{N(p_{2n}, p_n)}{D(p_{2n}, p_n)} = Q_1 + \frac{(p_{2n} - p_n)^{1+\alpha_2}}{D : R_1} =$$

$$Q_1 + \cfrac{(p_{2n} - p_n)^{1+\alpha_2}}{Q_2 + \cfrac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_2+\alpha_3}}{R_1 : R_2}} = \ldots.$$

Continuant ainsi on trouve finalement:

$$\frac{N(p_{2n}, p_n)}{D(p_{2n}, p_n)} = Q_1 +$$

$$+\cfrac{(p_{2n}-p_n)^{1+\alpha_2}}{Q_2 + \cfrac{(p_{2n}-p_n)^{\alpha_2+\alpha_3}}{Q_3 + \ddots + \cfrac{(p_{2n}-p_n)^{\alpha_{i-2}+\alpha_{i-1}}}{Q_{i-1} + \cfrac{(p_{2n}-p_n)^{\alpha_{i-1}+\alpha_i}}{Q_i}}}} \tag{117}$$ [1].

Cette fraction continue est complètement déterminée par les fonctions $Q_1, Q_2 \ldots, Q_i$, puisque les exposants des puissances de $p_{2n} - p_n$ figurant dans la fraction se déduisent immédiatement des degrés de ces fonctions. Pour cette raison *nous représenterons simplement la fraction continue* (117) *par*

$$\{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_i \}.$$

Les fonctions $Q_1, Q_2, \ldots, Q_i$ *seront appelées les* fonctions indicatrices *de l'expr. appr. rationnelle.* Nous donnerons en outre à i, c. à d. au *nombre des fonctions indicatrices*, le nom de *rang* de l'expr. appr. Il résulte ainsi de (116) que *le degré de l'expr. appr. est au moins égal à son rang.*

Nous trouvons ainsi:

Une expr. appr. rationnelle peut toujours être mise, et d'une seule

---

[1]) A ceci correspond, pour la fonction $f(x)$ de l'expr. appr. $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ le développement en fraction continue suivant:

$$f(x) = q_1 + \cfrac{(1-x)^{1+\alpha_2}}{q_2 + \cfrac{(1-x)^{\alpha_2+\alpha_3}}{q_3 + \ddots + \cfrac{(1-x)^{\alpha_{i-1}+\alpha_i}}{q_i}}},$$

où $q_1, q_2, q_3, \ldots, q_i$ sont des fonctions de x entières, rationnelles, non divisibles par $1-x$, et resp. au plus de degrés $1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_i$.

façon, sous la forme de fraction continue (117), *que nous écrirons brièvement* $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$. *Les fonctions indicatrices* $Q_1, Q_2, Q_3, \ldots, Q_i$ *sont des fonctions de* p_{2n} *et* p_n, *homogènes, rationnelles et entières, non divisibles par* $p_{2n}-p_n$, *resp. de degrés* $1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_i$; *les nombres* $\alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_i$ *sont au moins et en général égaux à* 1. *Le rang de l'expr. appr. est le nombre* i *de fonctions indicatrices. Le degré* g *de l'expr. appr. est déterminé par* (116), *donc égal à la somme des degrés des fonctions indicatrices et au moins et en général égal au rang de l'expr. appr.*

55. Expressions approximatives normales. Dans le cas général, où l'expr. appr. satisfait à la condition que $\alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_i$ soient tous égaux à 1 et que par conséquent toutes les fonctions indicatrices soient linéaires, nous dirons que l'expr. appr. est *normale. Dans ce cas, et dans celui-là seulement, son degré est égal à son rang.* On a donc :

Une expr. appr. normale de degré g *peut se mettre sous la forme d'une fraction continue*

$$L_1 + \cfrac{(p_{2n}-p_n)^2}{L_2 + \cfrac{(p_{2n}-p_n)^2}{L_3 + \cdots + \cfrac{(p_{2n}-p_n)^2}{L_{g-1} + \cfrac{(p_{2n}-p_n)^2}{L_g}}}} \tag{118}$$

de rang g, *où* $L_1, L_2, \ldots, L_g$ *sont des fonctions de* p_{2n} *et* p_n, *linéaires, homogènes, non divisibles par* $p_{2n}-p_n$, *donc de la forme*

$$\left.\begin{aligned} L_1 &= \quad p_{2n} + C_1(p_{2n}-p_n), \\ L_2 &= B_2 p_{2n} + C_2(p_{2n}-p_n), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ L_g &= B_g p_{2n} + C_g(p_{2n}-p_n), \end{aligned}\right\}, \tag{119}$$

où les coefficients $B_2, \ldots, B_g$ *sont tous différents de zéro.*

Dans L_1 le coefficient de p_{2n} doit être égal à 1, puisqu'à la limite ($n=\infty$) l'expression (118) doit donner 2π et que pour $n=\infty$ cette expression se réduit à L_1 ; la fonction L_1 doit donc devenir égale à 2π à la limite, ce qui n'est possible que si le coefficient de p_{2n} est égal à 1.

Comme les coefficients des équations (119) sont le plus souvent rationnels, on peut obtenir les expressions $L_1, L_2, \ldots, L_g$ par des additions et soustractions, ainsi que par des multiplications par des nombres rationnels, dont le numérateur et le dénominateur se composent géné-

ralement d'un petit nombre de chiffres. Si l'on veut trouver π avec un grand nombre de chiffres décimaux, p_{2n} et $p_{2n} - p_n$ sont des nombres ayant également beaucoup de chiffres décimaux, de sorte que le travail principal du calcul de l'expression (118) consiste dans le calcul de $(p_{2n} - p_n)^2$ et l'effectuation de $g - 1$ divisions, à commencer par $\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{L_g}$. Nous trouvons donc:

Le calcul du résultat d'une expr. appr. normale du g^{me} degré revient principalement à trouver la valeur de $(p_{2n} - p_n)^2$ et à effectuer $g - 1$ divisions [1]).

Par comparaison avec d'autres formes, sous lesquelles on peut mettre (118), on reconnaît, que *la forme de fraction continue est celle qui se prête le mieux à des calculs numériques.* Dans tous les cas (118) est de beaucoup préférable à ce point de vue à (114) et aussi à (113); le calcul de (113) exige la division $\frac{p_n}{p_{2n}}$, le calcul de diverses puissances de $\frac{p_n}{p_{2n}}$, en général (lorsque le numérateur de (114) n'est pas divisible par p_{2n}) jusqu'à $\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)^g$ inclusivement, la multiplication de $T_0\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ par p_{2n} et finalement une division, ce qui fait ensemble $g + 2$ opérations, tandis que (118) exige g opérations [2]).

56. Avantages de la forme de fraction continue. Outre les avantages, mentionnés au n°. 55, la forme de fraction continue d'une expr. appr. en offre d'autres encore et de plus importants. En premier lieu, en comparant deux expr. appr. mises sous forme de fraction continue (117), on peut voir immédiatement laquelle des deux est la plus grande à la longue (c. à d. pour des valeurs de n suffisamment grandes). En effet, si les deux fractions continues concordent par les j premières fonctions indicatrices, mais diffèrent par la $(j + 1)^{me}$ (ce qui peut provenir en particulier de ceci, que l'une des fractions continues n'a que j fonctions indicatrices), nous pouvons écrire les expressions comme suit:

---

[1]) Si $g = 1$, le calcul de $(p_{2n} - p_n)^2$ est superflu.

[2]) Il faut encore ajouter à cela l'avantage, que surtout les divisions, qui dans le calcul de (118) doivent être effectuées en premier lieu, ne doivent être effectuées qu'avec une précision bien moindre que celle que l'on exige pour le résultat final.

$$\left\{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, \overline{Q}_j \right\}, \tag{120}$$

$$\left\{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, \overline{Q}'_j \right\}, \tag{121}$$

où le dénominateur correspondant à $(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j-1} + \alpha_j}$ dans la première expr. appr. est représenté par $\overline{Q}_j$, et dans l'autre par $\overline{Q}'_j$ [1]). Or, on peut voir immédiatement laquelle des deux expressions $\overline{Q}_j$ et $\overline{Q}'_j$ est la plus grande à la longue, et l'on montre aisément que (120) *est à la longue plus grand ou plus petit que* (121) *suivant que* $(-1)^{j-1}\,\overline{Q}_j$ *est à la longue plus grand ou plus petit que* $(-1)^{j-1}\,\overline{Q}'_j$.

Non seulement on peut reconnaître laquelle des deux expr. appr. est la plus grande, mais on peut encore déduire aisément de la forme de fraction continue la puissance de $p_{2n} - p_n$ par laquelle la différence des deux expressions est divisible et quelle est la valeur limite du quotient; ceci est très important pour l'examen de l'ordre des expr. appr. et pour la formation d'expr. appr. d'ordres de plus en plus élevés. Tout ceci sera traité en détail aux §§ 13—17.

57. Les expressions approximatives de Huygens mises sous forme de fraction continue. Nous réduirons encore en fraction continue les expr. appr. rationnelles de Huygens, dont il a été question au § 3. Les expr. appr. rationnelles de second ordre, dans l'ordre où elles se trouvent dans (18), deviennent ainsi:

$$p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n) = \left\{ p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n) \right\} \qquad \text{(Theor. VII)},$$

$$\frac{3p_{2n}^2}{2p_{2n} + p_n} = p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{(p_{2n} - p_n)^2}{6p_{2n} + 3p_n} =$$

$$= \left\{ p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n),\ 6p_{2n} + 3p_n \right\} \qquad \text{(Theor. XIII)},$$

$$\frac{p_{2n}(p_{2n} + 2p_n)}{3p_n} = p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{(p_{2n} - p_n)^2}{3p_n} =$$

$$= \left\{ p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n),\ 3p_n \right\} \qquad \text{(Theor. IX)},$$

$$\frac{2p_{2n}^2 + p_n^2}{3p_n} = p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{2(p_{2n} - p_n)^2}{3p_n} =$$

$$= \left\{ p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n),\ \tfrac{3}{2}p_n \right\} \qquad \text{(Theor. VIII)}.$$

---

[1]) Si $i = j$, $\overline{Q}_j$ est identique à Q_j, donc une fonction rationnelle entière. Mais si $i > j$, $\overline{Q}_j$ a la forme d'une fraction continue, savoir:

$$\overline{Q} = Q_j + \cfrac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_j + \alpha_{j+1}}}{Q_{j+1} + \cdots + \cfrac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{i-1} + \alpha_i}}{Q_i}}$$

On voit immédiatement par là que dans cet ordre les expr. appr. vont en croissant.

Les expr. appr. rationnelles du 3me ordre, mentionnées au § 3, réduites en fraction continues, deviennent, dans l'ordre de grandeur :

$$p_n + \cfrac{10(p_{2n}{}^2 - p_n{}^2)}{6p_{2n} + 9p_n + \cfrac{8(p_{2n} - p_n)^2}{6p_{2n} + 9p_n}} =$$

$$= p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \cfrac{6(p_{2n} - p_n)^2}{34p_{2n} + 11p_n + \cfrac{328(p_{2n} - p_n)^2}{2p_{2n} + 43p_n}} =$$

$$= \{p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \tfrac{1}{6}(34p_{2n} + 11p_n), \tfrac{3}{164}(2p_{2n} + 43p_n)\} =$$

$$= \{p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \tfrac{15}{2}p_{2n} - \tfrac{11}{6}(p_{2n} - p_n), \tfrac{3}{164}(2p_{2n} + 43p_n)\}$$

(Probl. IV),

$$p_n + \cfrac{10(p_{2n}{}^2 - p_n{}^2)}{6p_{2n} + 9p_n + \cfrac{3(p_{2n} - p_n)^2}{5p_{2n} + 5p_n}} =$$

$$= p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \cfrac{2(p_{2n} - p_n)^2}{9p_{2n} + 6p_n + \cfrac{6(p_{2n} - p_n)^2}{3p_{2n} + 7p_n}} =$$

$$= \{p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \tfrac{3}{2}(3p_{2n} + 2p_n), \tfrac{1}{3}(3p_{2n} + 7p_n)\} =$$

$$= \{p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \tfrac{15}{2}p_{2n} - 3(p_{2n} - p_n), \tfrac{1}{3}(3p_{2n} + 7p_n)\}$$

(livre *D* des *Adversaria*),

$$p_n + \frac{10(p_{2n}{}^2 - p_n{}^2)}{6p_{2n} + 9p_n} = p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{2(p_{2n} - p_n)^2}{6p_{2n} + 9p_n} =$$

$$= \{p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \tfrac{3}{2}(2p_{2n} + 3p_n)\} =$$

$$= \{p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \tfrac{15}{2}p_{2n} - \tfrac{9}{2}(p_{2n} - p_n)\}$$

(deuxième partie du Theor. XVI),

$$\tfrac{1}{15}(16p_{2n} + 2P_{2n} - 3p_n) = p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{2(p_{2n} - p_n)^2}{15p_n} =$$

$$= \{p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \tfrac{15}{2}p_n\} =$$

$$= \{p_{2n} + \tfrac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \tfrac{15}{2}p_{2n} - \tfrac{15}{2}(p_{2n} - p_n)\}$$ (lettre à Gallois).

On voit encore une fois que dans cet ordre les expr. appr. vont en croissant.

Remarquons encore que toutes ces expr. appr. sont normales, c. à d. que leurs fonctions indicatrices sont linéaires.

§ 11. Expressions approximatives rationnelles, qui peuvent être réduites à l'aide de l'équation de Gregory.

58. Influence de la transformation sur la précision. Si dans une expr. appr. rationnelle p_{2n} ne figure qu'à des puissances paires, cette expression peut être améliorée par application de l'équation (7) de Gregory.

Dans ce cas, en effet, l'expr. est de la forme.

$$p_n \Phi\left(\frac{p_{2n}^2}{p_n^2}\right), \tag{122}$$

où Φ est une fonction rationnelle. Or, cette expr. appr. peut être rendue plus exacte en remplaçant n par $2n$, donc en écrivant:

$$p_{2n} \Phi\left(\frac{p_{4n}^2}{p_{2n}^2}\right).$$

Et de cette expression on peut faire disparaître p_{4n} en appliquant l'équation (7), donc en remplaçant $\frac{p_{4n}^2}{p_{2n}^2}$ par $\frac{2p_{2n}}{p_{2n}+p_n}$. L'expr. appr. devient ainsi:

$$p_{2n} \Phi\left(\frac{2p_{2n}}{p_{2n}+p_n}\right) \tag{123}$$

et est donc restée rationnelle.

Au point de vue de la facilité des opérations ce procédé n'équivaut évidemment pas au calcul de p_{4n}, donc au calcul du périmètre d'un polygone ayant un nombre de côtés deux fois plus grand, puisque p_{4n} n'a pas besoin d'être calculé, mais a simplement été introduit temporairement pour déduire une autre expr. appr. plus exacte, qui contient comme la précédente p_{2n} et p_n.

La nouvelle expr. appr., appliquée à p_n et p_{2n}, donne le même résultat que l'expression primitive, appliquée à p_{2n} et p_{4n}. Or nous avons vu au § 9, n°. 50, que si l'expr. appr. est du m^{me} ordre l'erreur devient environ 4^m fois plus faible lorsqu'on remplace n par $2n$. Nous trouvons ainsi:

Si une expr. appr. est une fontion rationnelle de p_{2n}^2 et p_n, donc de la forme (122), *où Φ est une fonction rationnelle, cette expression peut être remplazée par l'expr. appr.* (123), *plus exacte. Au point de vue de la précision cela a le même effet que si l'on conservait l'expr. appr. primi-*

tire, mais qu'on l'appliquât à des polygones ayant deux fois plus de côtés. L'ordre m de la nouvelle expr. appr. est le même que celui de l'expr primitive; seulement, si n n'est pas trop petit, l'erreur est à peu près 4^m fois plus petite.

Si l'expr. appr. primitive (122) est monotone permanente (voir § 5, n°. 24), l'expression $p_{2n}\,\Phi\left(\frac{p_{4n}^2}{p_{2n}^2}\right) = p_{2n}\,\Phi\left(\frac{2\,p_{2n}}{p_{2n}+p_n}\right)$ est plus précise (ou dans tous les cas pas moins précise) que $p_n\,\Phi\left(\frac{p_{2n}^2}{p_n^2}\right)$ et de même $p_{4n}\,\Phi\left(\frac{p_{8n}^2}{p_{4n}^2}\right) = p_{4n}\,\Phi\left(\frac{2\,p_{4n}}{p_{4n}+p_{2n}}\right)$ est plus précise que $p_{2n}\,\Phi\left(\frac{p_{4n}^2}{p_{2n}^2}\right) = p_{2n}\,\Phi\left(\frac{2\,p_{2n}}{p_{2n}+p_n}\right)$, de sorte que l'expression (123) est également monotone permanente. Nous voyons donc:

Si l'expr. appr. (122) *est monotone permanente, l'expr. appr. transformée* (123) *est également monotone permanente*[1]) *et pour toute valeur de n elle est plus précise* (*ou du moins pas moins précise*) *que l'expr. appr. primitive* (122).

Il va de soi que, si la nouvelle expr. appr. ne contient que des puissances paires de p_{2n}, la même transformation peut s'effectuer encore une fois.

59. Influence de la transformation sur le degré. Soit g le degré de l'expr. appr. (122), de sorte que si nous mettons celle-ci sous la forme (114), c. à d. $\frac{N(p_{2n}, p_n)}{D(p_{2n}, p_n)}$, N est de degré g et D de degré $g-1$.

Supposons d'abord que g soit pair; il faut alors que D (qui est donc de degré impair et ne contient que des puissances paires de p_{2n}) contienne le facteur p_n. Il s'ensuit que N ne contient pas le facteur p_n (puisque dans le cas contraire le numérateur et le dénominateur auraient un facteur commun), d'où résulte ensuite, que N contient un terme en

---

[1]) L'inverse n'est évidemment pas vrai. C'est ainsi que l'expr. appr. $\frac{p_n\,p_{2n}^2}{2p_n^2 - p_{2n}^2}$, qui pour des valeurs de n un peu plus petites que 2 prend des valeurs négatives très grandes et pour des valeurs de n un peu plus grandes que 2 des valeurs positives très grandes, n'est pas monotone permanente. Mais l'expression transformée $\frac{p_{2n}^2}{p_n}$ est bien monotone permanente.

$p_{2n}{}^g$ et est donc déjà de degré g considéré comme fonction de p_{2n} seul. Si l'on met donc (122) sous la forme

$$p_n \frac{\nu\left(\frac{p_{2n}{}^2}{p_n{}^2}\right)}{\delta\left(\frac{p_{2n}{}^2}{p_n{}^2}\right)}, \tag{124}$$

où ν et δ sont des fonctions rationnelles et entières, ν est de degré $\frac{1}{2}g$ et δ de degré inférieur. L'expr. appr. (123) prend ainsi la forme

$$\frac{p_{2n}\cdot\nu\left(\frac{2\,p_{2n}}{p_{2n}+p_n}\right)}{\delta\left(\frac{2\,p_{2n}}{p_{2n}+p_n}\right)}. \tag{125}$$

Pour faire disparaître maintenant les fractions du numérateur et du dénominateur de (125), on doit les multiplier par $(p_{2n}+p_n)^{\frac{1}{2}g}$, et par là le numérateur prend le degré $\frac{1}{2}g+1$ en p_{2n} et p_n. Le numérateur et le dénominateur ne peuvent avoir aucun autre facteur commun que p_{2n}. Ce facteur commun existe — et n'existe que — si $\delta\left(\frac{2\,p_{2n}}{p_{2n}+p_n}\right)$ contient le facteur $\frac{2\,p_{2n}}{p_{2n}+p_n}$, donc $\delta\left(\frac{p_{2n}{}^2}{p_n{}^2}\right)$ le facteur $\frac{p_{2n}{}^2}{p_n{}^2}$, donc si $D(p_{2n}, p_n)$ contient le facteur $p_{2n}{}^2$. Dans ce cas le degré de l'expr. appr. (125) ou (123) devient égal à $\frac{1}{2}g$, tandis que le degré est $\frac{1}{2}g+1$ lorsque $D(p_{2n}, p_n)$ ne contient pas le facteur $p_{2n}{}^2$.

Lorsque g est impair N contient le facteur p_n, de sorte que D ne contient pas ce facteur. Alors dans (124) δ est de degré $\frac{1}{2}(g-1)$ et ν est tout au plus de ce degré. Pour chasser les fractions du numérateur et du dénominateur de (125) on doit alors les multiplier par $(p_{2n}+p_n)^{\frac{1}{2}(g-1)}$, ce qui fait que le numérateur prend le degré $\frac{1}{2}(g+1)$ en p_{2n} et p_n. Puis le numérateur et le dénominateur sont encore divisibles par p_{2n}, si $D(p_{2n}, p_n)$ contient le facteur $p_{2n}{}^2$, en quel cas le degré de l'expr. appr. (123), qui autrement est $\frac{1}{2}(g+1)$, devient égal à $\frac{1}{2}(g-1)$.

Nous trouvons donc:

Lorsque l'expr. appr. rationnelle de degre g:

$$\frac{N(p_{2n}, p_n)}{D(p_{2n}, p_n)},$$

où N et D sont des fonctions rationnelles et entières, ne contient que des puissances paires de p_{2n}, la transformation à l'aide de l'équation de Gregory *donne, si $D(p_{2n}, p_n)$ ne contient pas de facteur p_{2n}^2, une expr. appr. de degré $\frac{1}{2}g + 1$ ou $\frac{1}{2}(g+1)$, suivant que g est pair ou impair. Mais si $D(p_{2n}, p_n)$ contient le fateur p_{2n}^2, le degré de l'expression transformée devient $\frac{1}{2}g$ ou $\frac{1}{2}(g-1)$, suivant que g est pair ou impair.*

60. Abaissement du degré par suite de la transformation. Pour qu'une expr. appr. puisse être transformée, c. à d. pour qu'elle ne contienne que des puissances paires de p_{2n}, il est nécessaire que son degré g soit au moins égal à 2 (sauf dans le cas trivial où l'expression primitive est p_n, en quel cas l'expression transformée est p_{2n}). Or si g est impair, donc au moins égal à 3, on a $\frac{1}{2}(g+1) < g$. Si g est pair et au moins égal à 4, on a $\frac{1}{2}g + 1 < g$. Mais, si $g = 2$, on a $\frac{1}{2}g + 1 = g$, et dans ce cas l'abaissement de degré grâce à la divisibilité de $D(p_{2n}, p_n)$ par p_{2n}^2 est impossible, puisque D est de degré 1. Il en résulte:

Lorsqu'une expr. appr. est transformable à l'aide de l'équation de Gregory, *l'expression transformée est de degré plus bas, donc plus simple que l'expression primitive, sauf dans le cas où le degré de l'expr. appr. primitive est 2, en quel cas le degré de la nouvelle expr. appr. est également 2.*

61. Application à la limite supérieure d'Archimède. Déjà dans la méthode d'Archimède, où 2π est enfermé entre les limites p_{2n} et $P_{2n} = \frac{p_{2n}^2}{p_n}$, on a dans la limite supérieure une expr. appr. qui est transformable par l'équation de Gregory. Le résultat de cette transformation est $\frac{2p_{2n}^2}{p_{2n} + p_n}$, une expression qui est tout aussi facile à calculer que $\frac{p_{2n}^2}{p_n}$.

Comme $\frac{p_{2n}^2}{p_n}$ est une expr. appr. du premier ordre (en effet, $f(x) = \frac{1}{x}$, donc $f(y) - y\,f(2y^2 - 1) = -\frac{(1-y)(y+1)}{y(2y^2-1)}$, ce qui n'est divisible que par la première puissance de $1 - y$), l'erreur de l'expr. appr. transformée est, d'après le n°. 58, environ 4 fois plus petite que celle de l'expression primitive [1]).

---

[1]) C'est ce que l'on peut trouver aussi en mettant les deux limites supérieures sous la forme (117), ce qui les transforme en

Nous trouvons ainsi :

Les limites D'ARCHIMÈDE

$$p_{2n} < 2\pi < P_{2n} = \frac{p_{2n}^2}{p_n}$$

peuvent être avantageusement remplacées par

$$p_{2n} < 2\pi < P_{4n} = \frac{2\,p_{2n}^2}{p_{2n} + p_n},$$

ce qui rend l'erreur dans la limite supérieure environ 4 *fois plus faible.*

On voit par là que dans la méthode d'ARCHIMÈDE il est avantageux de prendre les polygones circonscrits avec deux fois plus de côtes que les polygones inscrits, du moins lorsqu'on considère les périmètres. Si, au contraire, on considère les surfaces (en quel cas p_{2n} et P_{4n} sont remplacés respectivement par s^{4n} et S^{4n}), il est recommandable de prendre les deux espèces de polygones avec le même nombre de côtés.

62. PROCÉDÉ D'ARCHIMÈDE. Dans son calcul de la circonférence du cercle ARCHIMÈDE opère sur des périmètres et se sert de polygones inscrits et circonscrits ayant le même nombre de côtés (notamment 96). Mais la remarque faite au n°. 61 ne s'applique pas à la façon dont ARCHIMÈDE opère dans son travail *Dimensio circuli*, parce qu'il ne déduit pas les périmètres des polygones circonscrits de ceux des polygones inscrits, mais qu'il les calcule indépendamment les uns des autres [1]).

Pour les polygones circonscrits ses calculs reviennent à appliquer la

---

$$\frac{p_{2n}^2}{p_n} = p_{2n} + (p_{2n} - p_n) + \frac{(p_{2n} - p_n)^2}{p_n},$$

$$\frac{2p_{2n}^2}{p_{2n} + p_n} = p_{2n} + \frac{1}{2}(p_{2n} - p_n) + \frac{(p_{2n} - p_n)^2}{2\,(p_{2n} + p_n)}.$$

Comparant ceci avec le développement en série (71) du § 7, n°. 35, on trouve que les erreurs de ces expr. appr. sont respectivement égales à peu près à $-\frac{2}{3}(p_{2n} - p_n)$ et $-\frac{1}{6}(p_{2n} - p_n)$. Ainsi donc, tandis que la limite supérieure primitive est moitié moins précise que la limite inférieure p_{2n}, la limite supérieure transformée est deux fois plus précise que la limite inférieure.

[1]) Cependant les calculs d'ARCHIMÈDE se seraient simplifiés, s'il avait fait usage de la relation qui existe entre les périmètres des polygones inscrits et circonscrits.

proportion

$$A_{2n} : d = A_n : (d + \sqrt{d^2 + A_n^2}), \qquad (126)$$

où d représente le diamètre du cercle. Mais ARCHIMÈDE ne calcule pas A_n, A_{2n}, etc. en partant d'une valeur fixe pour d; il calcule des nombres proportionnels pour A_n et d, A_{2n} et d, etc., de telle sorte que les nombres proportionnels pour A_n, A_{2n}, etc. restent toujours les mêmes, mais que le nombre proportionnel pour d augmente. Cela revient à attribuer à A_n une valeur fixe A et à chercher le diamètre d_n du cercle, pour lequel $A_n = A$. La proportion (126) devient ainsi la formule de duplication

$$d_{2n} = d_n + \sqrt{d_n^2 + A^2}\ ^{1)}.$$

Pour le calcul des côtés des polygones inscrits ARCHIMÈDE introduit la ligne c_n, qui est *la corde de l'arc qu'il faudrait ajouter à celui sous-tendu par a_n pour en faire une demi-circonférence*, et il fait usage de la proportion suivante:

$$a_{2n} : c_{2n} : d = a_n : (d + c_n) : \sqrt{a_n^2 + (d + c_n)^2}\ ^{2)}. \qquad (127)$$

Ici encore ARCHIMÈDE ne donne pas une valeur constante à d, mais déduit de nombres proportionnels pour a_n, c_n et d des nombres proportionnels pour a_{2n}, c_{2n} et d, etc.

On pourrait également conserver ici le même nombre proportionnel a pour a_n, a_{2n}, etc., c. à d. attribuer à a_n une valeur constante a, indépendante de n. La proportion (127) donnerait ainsi :

---

[1]) ARCHIMÈDE commence par poser $n = 6$ et par attribuer à d_n une valeur trop petite. Il trouve de cette façon, et en arrondissant toujours par défaut, des nombres trop petits pour d_{2n}, d_{4n} etc., ce qui lui donne une valeur trop grande pour le périmètre du polygone circonscrit à 96 côtés (le dernier qu'il considère), ainsi qu'il est nécessaire pour pouvoir en déduire une limite supérieure pour la circonférence du cercle.

[2]) Si AB est un diamètre, AC un côté du polygone régulier inscrit à n côtés (de sorte que $BC = c_n$), D le milieu de l'arc AC et E le point d'intersection de AC et BD, la façon dont ARCHIMÈDE déduit la proportion $a_{2n} : c_{2n} = a_n : (d + c_n)$ peut être rendue comme suit. $AD : BD = EC : BC = AE : AB = (AE + EC) : (AB + BC) = AC : (AB + BC)$. Remarquons que la proportion, mise sous la forme $a_{2n}(d + c_n) = a_n c_{2n}$, se déduit immédiatement du théorème de PTOLÉMÉE, appliqué au quadrilatère inscrit $ADCB$. Remarquons encore que, pour pouvoir considérer la grandeur c_n, il faut supposer $n \geqq 2$.

$$c_{2n} = d_n + c_n,$$
$$d_{2n} = \sqrt{a^2 + (d_n + c_n)^2}\ ^{1)}.$$

Comme A^2 et a^2 seraient connus une fois pour toutes, chaque duplication de n exigerait une élévation au carré et une extraction de racine carrée, aussi bien pour les polygones circonscrits que pour les polygones inscrits.

Mais il est à remarquer que pour les polygones inscrits ARCHIMÈDE n'attribue pas à a_n, a_{2n}, etc. le même nombre proportionnel; il simplifie quelquefois les nombres proportionnels pour a_n et c_n par division par un même nombre.

63. PROCÉDÉ DE VAN CEULEN. Dans son ouvrage „*Van den circkel*" LUDOLPH VAN CEULEN calcule les périmètres, tant des polygones inscrits que des polygones circonscrits, à l'aide de la grandeur c_n mentionnée au n°. 62, et que VAN CEULEN a appelé le *complément* de a_n. Son travail commence par une proposition, qui se traduit par la formule

$$\sqrt{\tfrac{1}{2}\, d\,(d - c_n)} = a_{2n}. \tag{128}$$

Comme a_{2n} permet de trouver c_{2n} (en effet, $c_{2n} = \sqrt{d^2 - a_{2n}^{\ 2}} = \sqrt{\tfrac{1}{2} d(d + c_n)}$) on peut s'en servir pour calculer a_{4n}, a_{8n}, etc.

Remarquons que SNELLIUS aussi commence son ouvrage „*Cyclometricus*" par la même proposition, mais il en donne une démonstration plus simple que VAN CEULEN [2]). Ensuite, SNELLIUS donne comme Propositio II la relation

---

[1]) ARCHIMÈDE commence de nouveau par poser $n = 6$ et par attribuer à c_n une valeur trop grande. En arrondissant chaque fois par excès, il trouve des valeurs trop grandes pour c_{2n}, d_{2n}, etc. et ainsi une valeur trop petite pour le périmètre du polygone inscrit de 96 côtés, ainsi qu'il convient pour en déduire une limite inférieure de la circonférence du cercle.

[2]) Voici comment SNELLIUS démontre sa proposition. Soient O le centre et AB un diamètre du cercle; soient encore AC un côté du polygone régulier inscrit à n côtés et D le milieu de l'arc AC. Si E est un point de AB, situé de telle façon (entre A et B) que $BC = BE$, il résulte de la congruence des triangles BDC et BDE que $DC = DE$. En outre, comme $DC = DA$, on a $DE = DA$. Le triangle EDA est donc isoscèle et par conséquent semblable à DOA, d'où résulte que $EA : DA = DA : OA$ ou $DA^2 = OA.\,EA = OA\,(BA - BC)$ ou $a_{2n}^{\ 2} = \tfrac{1}{2}\, d\,(d - c_n)$.

$$c_{2n}{}^2 = \tfrac{1}{2} d (d + c_n)\,^{1)}, \tag{129}$$

qui se déduit immédiatement de la première proposition en exprimant a_{2n} au moyen de c_{2n}. Formulée explicitement, la proposition (129) ne se trouve pas chez VAN CEULEN, mais comme cet auteur calcule c_{2n} sous forme de radical en se servant de la relation $c_{2n} = \sqrt{d^2 - a_{2n}{}^2}$, avant de passer à un calcul numérique de a_{2n}, sa façon d'opérer revient en définitive à une application de l'équation (129).

Si nous prenons le rayon du cercle comme unité, ainsi que nous l'avons toujours fait dans ce qui précède, et comme VAN CEULEN et SNELLIUS le font aussi, c. à d. si nous posons $d = 2$, nous trouvons:

Entre les compléments c_n et c_{2n} il existe la relation

$$c_{2n} = \sqrt{2 + c_n}. \tag{130}$$

Cette relation remplit la rôle de *formule de duplication.* On voit qu'elle est beaucoup plus simple que la formule

$$a_{2n} = \sqrt{2 - \sqrt{4 - a_n{}^2}},$$

qui exprime a_{2n} en a_n et qui est la formule de duplication bien connue, que l'on trouve dans tous nos traités de planimétrie élémentaire actuels. Il serait donc recommandable de remplacer cette dernière formule par l'équation (130), qui est beaucoup plus simple et se prête beaucoup mieux aux calculs numériques.

Si du complément on veut passer au côté du polygone inscrit, on peut faire usage de l'équation (128), qui, pour $d = 2$, devient:

---

[1]) Cette propriété peut encore être déduite aisément de la proportion $a_{2n} : c_{2n} = a_n : (d + c_n)$ d'ARCHIMÈDE; il suffit de songer que $a_{2n} : \frac{1}{2} a_n = d : c_{2n}$.

Remarquons encore que jusqu' à un certain point l'équation (129) est équivalente à l'équation (7) de GREGORY. Car, si l'on met (129) sous la forme

$$2\left(\frac{c_{2n}}{d}\right)^2 = 1 + \frac{c_n}{d},$$

ou

$$2\left(\frac{c_{4n}}{d}\right)^2 = 1 + \frac{c_{2n}}{d},$$

et que l'on remplace $\frac{c_{4n}}{d}$ par $\frac{p_{2n}}{p_{4n}}$ et $\frac{c_{2n}}{d}$ par $\frac{p_n}{p_{2n}}$, cette équation se transform en (7).

$$a_{2n} = \sqrt{2 - c_n}. \tag{131}$$

Le procédé de VAN CEULEN revient donc à *calculer le complément du côté d'un polygone avec un grand nombre de côtés par l'application répétée de* (130), *et puis, au moyen de* (131), *le côté d'un polygone d'un nombre double de côtés.*

Comme chaque redoublement n'exige qu'*une seule extraction de racine,* le procédé de VAN CEULEN est préférable à celui d'ARCHIMÈDE.

VAN CEULEN calcule le côté A_{2n} du polygone circonscrit à $2n$ côtés au moyen de a_{2n} à l'aide de la formule:

$$A_{2n} = \frac{2a_{2n}}{c_{2n}}, \tag{132}$$

que l'on déduit directement de la figure. Comme pour le calcul de a_{2n} on n'a pas eu besoin de calculer c_{2n}, l'application de (132) exige d'abord ce calcul de c_{2n} au moyen de (130), de sorte que *chez* VAN CEULEN *le calcul de* A_{2n} (a_{2n} *étant trouvé*) *exige une extraction de racine et une division.*

Réduite à des périmètres complets l'équation (132) s'écrit

$$P_{2n} = \frac{2p_{2n}}{c_{2n}}, \tag{133}$$

ce qui est préférable à (132), puisque p_{2n} doit être calculé aussi pour la recherche de la limite inférieure et qu'on évite ainsi une deuxième multiplication par $2n$ (comme l'exige (132)). L'équation (133) résulte aussi de $P_{2n} = \frac{p_{2n}^2}{p_n}$ par la remarque:

$$p_{2n} : p_n = a_{2n} : \tfrac{1}{2} a_n = 2 : c_{2n}. \tag{134}$$

Mais en appliquant l'équation de GREGORY on peut calculer avec la même facilité P_{4n}. On trouve alors, en songeant à (134):

$$P_{4n} = \frac{2p_{2n}^2}{p_{2n} + p_n} = \frac{4p_{2n}}{2 + c_{2n}}. \tag{135}$$

On voit par là que *le calcul de* P_{4n} *au moyen de* (135) *demande exactement autant de travail que celui de* P_{2n} *au moyen de* (133). VAN CEULEN aurait donc pu avantageusement appliquer l'équation de GREGORY [1]).

[1]) Même sans faire usage de l'équation de GREGORY, VAN CEULEN aurait pu obtenir l'équation (135), ou l'équation correspondante

64. Transformation de la limite supérieure $\frac{1}{3}(2\ P_{2n} + p_n)$. La limite supérieure $\frac{1}{3}(2P_{2n} + p_n) = \frac{2p_{2n}^2 + p_n^2}{3p_n}$ (Theor. VIII de Huygens), mentionnée au § 3, n°. 15, peut être transformée à l'aide de l'équation de Gregory, ce qui donne

$$\frac{1}{3}(2\ P_{4n} + p_{2n}) = \frac{p_{2n}(5\ p_{2n} + p_n)}{3(p_{2n} + p_n)}. \qquad (136)$$

Comme l'expr. appr. est du 2me ordre (ainsi qu'on peut le montrer aisément de la façon décrite au § 8), l'erreur de l'expression transformée est à la limite 16 fois plus petite que celle de l'expression primitive. Il s'ensuit, eu égard aux nombres proportionnels limites des erreurs des diverses expr. appr., communiqués au § 3, n°. 17, que pour de grandes valeurs de n l'expression (136) est plus exacte que la limite supérieure $\frac{1}{3}(P_{2n} + 2\,p_{2n}) = \frac{p_{2n}(p_{2n} + 2\,p_n)}{3p_n}$ du Theor. IX de Huygens et également plus exacte que la limite supérieure $\sqrt[3]{P_{2n}^2\,p_{2n}} = \sqrt[3]{\frac{p_{2n}^4}{p_n}}$ du

---

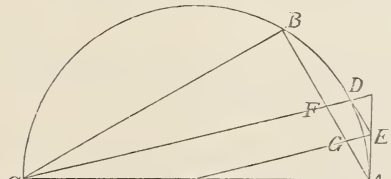
$$A_{4n} = \frac{2a_{2n}}{2 + c_{2n}}.$$

On déduit notamment de (132), (131) et (130):

$$A_{4n} = \frac{2a_{4n}}{c_{4n}} = \frac{2\sqrt{2 - c_{2n}}}{\sqrt{2 + c_{2n}}} = \frac{2\sqrt{4 - c_{2n}^2}}{2 + c_{2n}} = \frac{2a_{2n}}{2 + c_{2n}}.$$

Mais il semble que cette tranformation assez naturelle ait échappé à van Ceulen.

Remarquons encore que la relation $A_{4n} = \frac{2a_{2n}}{2 + c_{2n}}$, ou (si l'on remplace $2n$ par n et que l'on réintroduise le diamètre d) $A_{2n} = \frac{d\,a_n}{d + c_n}$, se déduit immédiatement de la figure ci-jointe. Dans cette figure $AB = a_n$, donc $CB = c_n$. Si D est le milieu de l'arc AB et F le point d'intersection de CD et AB, on a $AF = \frac{d\,a_n}{d + c_n}$. Ensuite, si G est le milieu de AF, MG est parallèle à CD et passe par le point d'intersection E des tangents en A et D. Comme $A_{2n} = 2\,DE = 2\,FG = AF$, on a $A_{2n} = \frac{d\,a_n}{d + c_n}$.



Theor. XI. Mais on démontre facilement qu'il en est ainsi pour *toutes* les valeurs de n; il suffit pour cela de prouver l'inégalité

$$\frac{p_{2n}(5\,p_{2n}+p_n)}{3\,(p_{2n}+p_n)} < \frac{p_{2n}^4}{p_n}\ ^{1)}.$$

§ 12. Comparaison de deux expressions approximatives.

65. Différence des expressions approximatives. Nous allons démontrer le théorème suivant:

Lorsque $p_{2n}\,f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *et* $p_{2n}\,f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *sont deux expr. appr. d'ordres* m *et* m' $(m' \geqq m)$, *l'expression*

$$\frac{f'(x)-f(x)}{(1-x)^m}$$

a, pour $x=1$, *une valeur limite finie qui, pour* $m' > m$, *diffère toujours, et pour* $m'=m$ *en général, de zéro.*

Il résulte notamment de (105) que, si l'on pose $\frac{p_n}{p_{2n}} = x$,

$$\lim_{x=1}\frac{\frac{2\pi}{p_{2n}}-f(x)}{(1-x)^m} = \frac{G(1)}{4^m-1}. \tag{137}$$

De même:

$$\lim_{x=1}\frac{\frac{2\pi}{p_{2n}}-f'(x)}{(1-x)^{m'}} = \frac{G'(1)}{4^{m'}-1}. \tag{138}$$

Dans ces expressions:

$$G(1) = \lim_{y=1}\frac{f(y)-y\,f(2y^2-1)}{(1-y)^m},\quad G'(1) = \lim_{y=1}\frac{f'(y)-y\,f'(2y^2-1)}{(1-y)^{m'}},$$

et les deux nombres $G(1)$ et $G'(1)$ sont finis et différents de zéro.

---

[1]) Admettant l'inégalité et élevant les deux membres à la troisième puissance, puis multipliant par $\frac{27\,p_n(p_{2n}+p_n)^3}{p_{2n}^3}$ on trouve:

$$p_n(125\,p_{2n}^3+75\,p_{2n}^2\,p_n+15\,p_n\,p_{2n}^2+p_n^3)$$
$$< 27\,p_{2n}(p_{2n}^3+3\,p_{2n}^2\,p_n+3\,p_{2n}\,p_n^2+p_n^3),$$
$$0 < 27\,p_{2n}^4-44\,p_{2n}^3\,p_n+6\,p_{2n}^2\,p_n^2+12\,p_{2n}\,p_n^3-p_n^4,$$
$$0 < (p_{2n}-p_n)^2(27\,p_{2n}^2+10\,p_{2n}\,p_n-p_n^2),$$

ce qui est évident.

Or, si $m' > m$, il résulte de (138):

$$\lim_{x=1} \frac{\frac{2\pi}{p_{2n}} - f'(x)}{(1-x)^m} = 0.$$

Par soustraction de (137) on trouve:

$$\lim_{x=1} \frac{f'(x) - f(x)}{(1-x)^m} = \frac{G(1)}{4^m - 1}. \tag{139}$$

Comme $G(1)$ est un nombre fini, différent de zéro, il en est de même de la valeur limite de $\frac{f'(x) - f(x)}{(1-x)^m}$.

Si $m' = m$, on trouve en retranchant (138) de (137):

$$\lim_{x=1} \frac{f'(x) - f(x)}{(1-x)^m} = \frac{G(1) - G'(1)}{4^m - 1}.$$

Puisque dans le cas où $m' = m$ et $G'(1) = G(1)$ la limite du rapport des erreurs des deux expr. appr. est égale à 1, et que ce n'est que dans ce cas que cette circonstance se présente, le théorème peut se formuler plus nettement comme suit:

Lorsque $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *et* $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *sont deux expr. appr. d'ordres* m *et* m' $(m' \geqq m)$, *l'expression* $\frac{f'(x) - f(x)}{(1-x)^m}$ *a pour* $x = 1$ *une valeur limite finie, qui n'est nulle que si le rapport des erreurs des deux expr. appr. a pour valeur limite* 1, *ce qui n'est possible que si* $m' = m$.

66. Ordre de $f'(x) - f(x)$. Si les deux expr. appr. sont du m^{me} ordre et que $\frac{f'(x) - f(x)}{(1-x)^m}$ ait une valeur limite nulle, il ne s'ensuit pas encore que l'on peut remplacer l'exposant m par un nombre assez grand tel, que la valeur limite de l'expression soit finie et différente de zéro. Dans le cas où il est possible de trouver un tel exposant, nous dirons que $f'(x) - f(x)$ *a pour* $x = 1$ *un ordre égal à cet exposant.*

Il résulte alors du théorème du n°. 65:

Lorsque $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *et* $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *sont deux expr. appr. d'ordres* m *et* m' $(m' \geqq m)$ *dont les erreurs ont un rapport limite différent de* 1,

$f'(x) - f(x)$ est du m^{me} ordre pour $x = 1$, c. à d. que $\frac{f'(x) - f(x)}{(1-x)^m}$ a pour $x = 1$ une valeur limite finie et différente de zéro. Si la limite du rapport des erreurs des deux expr. appr. est égal à 1 [1]) *et que $f'(x) - f(x)$ ait un ordre pour $x = 1$, cet ordre est supérieur à m* [2]).

67. Inversion du théorème précédent. La théorème du n°. 66 peut être renversé comme suit:

Si $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ est une expr. appr. du m^{me} ordre et que $f'(x) - f(x)$ soit

---

[1]) En d'autres termes, si $m' = m$ et $G'(1) = G(1)$.

[2]) Si l'on suppose a priori que $f'(x) - f(x)$ a un ordre (p. ex. en admettant que $f(x)$ et $f'(x)$ sont des fonctions rationnelles), la preuve peut être fournie plus directement en ne considérant pas l'erreur des expr. appr., mais en partant de la définition primitive de l'ordre d'une expr. appr. (voir § 8, n°. 39). Si l'on pose $f'(x) - f(x) = v(x)$ et que $v(x)$ soit du t^{me} ordre pour $x = 1$, on a

$$\lim_{x=1} \frac{v(x)}{(1-x)^t} = A \quad \text{et} \quad \lim_{x=1} \frac{v(2x^2-1)}{[1-(2x^2-1)]^t} = \lim_{x=1} \frac{v(2x^2-1)}{(2-2x^2)^t} = A.$$

Il résulte de cette dernière équation:

$$\lim_{x=1} \frac{v(2x^2-1)}{(1-x)^t} = 4^t A,$$

d'où, eu égard à la première équation:

$$\lim_{x=1} \frac{v(x) - xv(2x^2-1)}{(1-x)^t} = -(4^t - 1) A,$$

de sorte que $v(x) - xv(2x^2-1)$ est du t^{me} ordre pour $x = 1$.

Il résulte en outre de $v(x) = f'(x) - f(x)$:

$$\frac{v(x) - xv(2x^2-1)}{(1-x)^m} = \frac{f'(x) - xf'(2x^2-1)}{(1-x)^{m'}}(1-x)^{m'-m} - \frac{f(x) - xf(2x^2-1)}{(1-x)^m},$$

donc pour $m' > m$:

$$\lim_{x=1} \frac{v(x) - xv(2x^2-1)}{(1-x)^m} = -G(1)$$

et pour $m' = m$:

$$\lim_{x=1} \frac{v(x) - xv(2x^2-1)}{(1-x)^m} = G'(1) - G(1).$$

Comme nous avons vu que, pour $x = 1$, $v(x) - xv(2x^2-1)$ est du même ordre que $v(x)$, donc du t^{me} ordre, et que $G(1)$ ne peut être nul, mais bien $G'(1) - G(1)$ il s'ensuit que pour $m' > m$ on a $t = m$, et que pour $m' = m$ on a en général $= m$, mais $t > m$ dans le cas particulier où $G'(1) = G(1)$.

du t^{me} ordre pour $x = 1$, c. à d. que $\lim\limits_{x=1} \frac{f'(x)-f(x)}{(1-x)^t}$ soit fini et différent de zéro, $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ est :

pour $t > m$ une expr. appr. du m^{me} ordre et la limite du rapport des erreurs des deux expr. appr. est égal à 1;

pour $t < m$ une expr. appr. du t^{me} ordre;

et pour $t = m$ une expr. appr. qui est au moins et en général du m^{me} ordre, tandis que la valeur limite du rapport des erreurs est différent de 1.

En effet, si $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ est une expr. appr. d'ordre m', l'ordre t de $f'(x)-f(x)$ est égal, d'après le théorème du n°. 66, au plus petit des deux nombres m et m', s'ils sont inégaux, et, s'ils sont égaux, égal ou supérieur à ces nombres, suivant que la limite du rapport des erreurs des deux expressions n'est pas ou est égal à 1. Il s'ensuit que $t > m$ ne se présente que lorsque $m' = m$ et lorsqu'en outre le rapport limite des erreurs est égal à 1, que de $t < m$ il résulte $m' = t$ et que $t = m$ n'est possible que si $m' = m$ ou $m' > m$, pourvu que dans le premier cas la limite du rapport des erreurs ne soit pas égal à 1.

Nous admettons dans cette démonstration que $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ a un certain ordre. Mais, sauf dans le cas ou $t = m$, on peut prouver l'existence d'un ordre pour $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ en considérant l'erreur de cette expr. appr. (d'une façon analogue à celle du n°. 65). En effet, si

$$\lim_{x=1} \frac{f'(x)-f(x)}{(1-x)^t} = L,$$

on démontre aisément que pour $t > m$:

$$\lim_{x=1} \frac{\frac{2\pi}{p_{2n}} - f'(x)}{(1-x)^m} = \frac{G(1)}{4^m-1},$$

pour $t < m$:

$$\lim_{x=1} \frac{\frac{2\pi}{p_{2n}} - f'(x)}{(1-x)^t} = -L$$

et pour $t = m$:

$$\lim_{x=1} \frac{\frac{2\pi}{p_{2n}} - f'(x)}{(1-x)^m} = \frac{G(1)}{4^m - 1} - L.$$

En vertu de ce que nous avons trouvé au § 9, n°. 49, nous pouvons conclure que $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ a un certain ordre (donné par l'exposant de $1-x$), sauf dans le dernier cas si en outre $\frac{G(1)}{4^m-1} - L = 0$.

§ 13. Comparaison de deux expressions approximatives rationnelles.

68. Existence d'un ordre pour $f'(x) - f(x)$. Lorsque nous avons affaire à des expr. appr. *rationnelles*, il est satisfait à la supposition, faite au n°. 66, que $f'(x) - f(x)$ a un ordre pour $x = 1$. En effet, $f'(x) - f(x)$ est alors une fonction rationnelle de x, qui est divisible par $1-x$ ou une puissance (à exposant entier) de $1-x$. *L'ordre de $f'(x) - f(x)$ est alors l'exposant de la plus haute puissance de $1-x$, par laquelle $f'(x) - f(x)$ est divisible*, donc l'exposant de la plus haute puissance de $p_{2n} - p_n$, par laquelle on peut diviser $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) - p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$.

69. Grandeur de l'ordre de $f'(x) - f(x)$. Le développement en fraction continue d'une expr. appr. rationnelle, dont il a été question au § 10, convient particulièrement bien pour déterminer l'ordre de $f'(x) - f(x)$. Considérons, en effet, le développement (117) pour $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$, mis sous forme abrégée

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}, \tag{140}$$

où les fonctions indicatrices $Q_1, Q_2, \ldots, Q_i$ sont des fonctions homogènes, rationnelles et entières (non divisibles par $p_{2n} - p_n$) de p_{2n} et p_n, respectivement de degrés $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_i$, où $\alpha_1 = 1$. La signification de l'expression (140) est alors définie par les équations suivantes:

$$\{Q_1\} = Q_1 \quad ,$$

$$\{Q_1, Q_2\} = Q_1 + \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_1 + \alpha_2}}{\{Q_2\}},$$

$$\{Q_1, Q_2, Q_3\} = Q_1 + \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_1 + \alpha_2}}{\{Q_2, Q_3\}},$$

$$\{Q_1, Q_2, Q_3, Q_4\} = Q_1 + \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_1 + \alpha_2}}{\{Q_2, Q_3, Q_4\}},$$

etc.

Soit en outre

$$\{Q'_1, Q'_2, \ldots, Q'_{i'}\} \tag{141}$$

le développement en fraction continue de $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$, où $Q'_1, Q'_2, \ldots,$ $Q'_{i'}$ sont respectivement de degrés $\alpha'_1, \alpha'_2, \ldots, \alpha'_{i'}$; ici encore $\alpha'_1 = 1$, donc $\alpha'_1 = \alpha_1$. *Supposons ensuite que* $Q'_1, Q'_2, \ldots, Q'_j$ *soient respectivement identiques à* $Q_1, Q_2, \ldots, Q_j$ *mais que* Q'_{j+1} *diffère de* Q_{j+1}; ce qui peut provenir en particulier de ce qu'une des fonctions Q_{j+1} ou Q'_{j+1} soit absente, en quel cas (140) ou (141) s'arrête à la j^{me} fonction (donc $i = j$ ou $i' = j$). Le cas où déjà Q'_1 diffère de Q_1 est contenu dans la supposition; il suffit de poser $j = 0$. Mais nous excluons provisoirement ce cas, ce qui ne présente aucun inconvénient, puisque nous pourrons aisément examiner a posteriori si les résultats obtenus s'appliquent encore lorsque $j = 0$.

Mettons maintenant (140) sous la forme

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, \overline{Q}_j\}, \tag{142}$$

où $\overline{Q}_j$ est une abréviation pour $\{Q_j, Q_{j+1}, \ldots, Q_i\}$; l'expression (142) se forme en remplaçant la fonction Q_j par $\overline{Q}_j$ dans la fraction continue $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}$; lorsque $i = j$ la fonction $\overline{Q}_j$ n'est autre chose que Q_j.

Mettons de même (141) sous la forme

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\}, \tag{143}$$

où $\overline{Q}'_j$ est une abréviation pour $\{Q_j, Q'_{j+1}, \ldots, Q'_{i'}\}$. Comme $\overline{Q}_j - Q_j$ et $\overline{Q}'_j - Q_j$ sont divisibles par $p_{2n} - p_n$ (ce qui implique le cas où ces expressions sont nulles), $\overline{Q}'_j - \overline{Q}_j$ est également divisible par $p_{2n} - p_n$. *Si* β *est l'exposant de la plus haute puissance de* $p_{2n} - p_n$ *qui divise* $\overline{Q}'_j - \overline{Q}_j$, *et que* Q *soit le quotient*, on a

$$\overline{Q}'_j - \overline{Q}_j = (p_{2n} - p_n)^\beta Q. \tag{144}$$

Si nous posons $p_n = p_{2n} x$ et que nous divisions par les facteurs p_{2n} ainsi introduits (p_{2n} disparaît par là complètement, en vertu de

l'homogénéité des expressions primitives), nous indiquerons cette opération par des crochets avec x en indice. Si nous posons ensuite $x = 1$ (ce qui en fin de compte revient à ceci, que p_n et p_{2n} sont remplacés tous deux par 1), nous indiquerons cela par remplacement de l'indice x par 1. Moyennant cette convention la dernière équation peut s'écrire:

$$[\overline{Q}'_j - \overline{Q}_j]_x = (1-x)^\beta [Q]_x,$$

d'où résulte:

$$\lim_{x=1} \frac{[\overline{Q}'_j - \overline{Q}_j]_x}{(1-x)^\beta} = [Q]_1. \tag{145}$$

Or:

$$\{Q_{j-1}, \overline{Q}_j\} = Q_{j-1} + \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j-1} + \alpha_j}}{\overline{Q}_j},$$

$$\{Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\} = Q_{j-1} + \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j-1} + \alpha_j}}{Q'_j},$$

d'où il suit:

$$[\{Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\} - \{Q_{j-1}, \overline{Q}_j\}]_x = (1-x)^{\alpha_{j-1} + \alpha_j} \left[\frac{\overline{Q}_j - \overline{Q}'_j}{\overline{Q}_j \,.\, \overline{Q}'_j}\right]_x.$$

En vertu de (145) et songeant que $[\overline{Q}_j]_1 = [\overline{Q}'_j]_1 = [Q_j]_1$, il s'ensuit:

$$\lim_{x=1} \frac{[\{Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\} - \{Q_{j-1}, \overline{Q}_j\}]_x}{(1-x)^{\alpha_{j-1} + \alpha_j + \beta}} = -\left[\frac{Q}{Q_j^2}\right]_1. \tag{146}$$

Puis:

$$\{Q_{j-2}, Q_{j-1}, \overline{Q}_j\} = Q_{j-2} + \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j-2} + \alpha_{j-1}}}{\{Q_{j-1}, \overline{Q}_j\}},$$

et l'on peut écrire une expression analogue pour $\{Q_{j-2}, Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\}$; d'où:

$$[\{Q_{j-2}, Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\} - \{Q_{j-2}, Q_{j-1}, \overline{Q}_j\}]_x =$$
$$= (1-x)^{\alpha_{j-2} + \alpha_{j-1}} \left[\frac{\{Q_{j-1}, \overline{Q}_j\} - \{Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\}}{\{Q_{j-1}, \overline{Q}_j\} \,.\, \{Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\}}\right]_x.$$

En vertu de (146) et songeant que $[\{Q_{j-1}, \overline{Q}_j\}]_1 = [\{Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\}]^1 = [Q_{j-1}]_1$, il s'ensuit:

$$\lim_{x=1} \frac{[\{Q_{j-2}, Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\} - \{Q_{j-2}, Q_{j-1}, \overline{Q}_j\}]_x}{(1-x)^{\alpha_{j-2} + 2\alpha_{j-} + \alpha_j + \beta}} = \left[\frac{Q}{Q_{j-1}^2 Q_j^2}\right]_1.$$

En continuant ainsi on trouve:

$$\lim_{x=1} \frac{[\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\} - \{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, \overline{Q}_j\}]_x}{(1-x)^{\alpha_1+\alpha_2+2\alpha_3+\ldots+2\alpha_{j-1}+\alpha_j+\beta}} =$$

$$= (-1)^{j-1} \left[\frac{Q}{Q_2{}^2 Q_3{}^2 \ldots Q_j{}^2}\right]_1 .$$

Comme $[\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, \overline{Q}_j\}]_x$ n'est autre chose que $f(x)$ et que $[\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, \overline{Q}'_j\}]_x$ n'est autre chose que $f'(x)$ et que d'ailleurs $\alpha_1 = 1$, $f'(x) - f(x)$ *est de l'ordre* $1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j-1} + \alpha_j + \beta$ *et l'on a*:

$$\lim_{x=1} \frac{f'(x) - f(x)}{(1-x)^{1+2\alpha_2+2\alpha_3+\cdots+2\alpha_{j-1}+\alpha_j+\beta}} = (-1)^{j-1} \left[\frac{Q}{Q_2{}^2 Q_3{}^2 \ldots Q_j{}^2}\right]_1 ; \tag{147}$$

la signification du nombre β *et de la fonction* Q *résultant de l'équation* (144).

70. Détermination de β et $[Q]_1$. Au sujet du nombre β du n°. 69 trois cas peuvent se présenter.

Premier cas: *Une des fonctions* Q_{j+1} *ou* Q'_{j+1} *manque, p. ex.* Q_{j+1}[1]. Alors:

$$\overline{Q}_j = Q_j$$

et:

$$\overline{Q}'_j = Q_j + \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_j + \alpha'_{j+1}}}{\{Q'_{j+1}, Q'_{j+2}, \ldots, Q'_{i'}\}},$$

donc:

$$\overline{Q}'_j - \overline{Q}_j = \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_j + \alpha'_{j+1}}}{\{Q'_{j+1}, Q'_{j+2}, \ldots, Q'_{i'}\}},$$

d'où résulte:

$$\lim_{x=1} \frac{[\overline{Q}'_j - \overline{Q}_j]_x}{(1-x)^{\alpha_j + \alpha'_{j+1}}} = \frac{1}{[Q'_{j+1}]_1} .$$

Par comparaison avec (145) on en déduit:

---

[1]) Le cas où Q_{j+1} et Q'_{j+1} font défaut tous les deux est évidemment laissé de côté, puisque dans ce cas les deux expr. appr. seraient identiques.

$$\beta = \alpha_j + \alpha'_{j+1},$$

$$[Q]_1 = \frac{1}{[Q'_{j+1}]_1}.$$

Deuxième cas: *Les deux fonctions* Q_{j+1} *et* Q'_{j+1} *existent, mais elles sont de degrés différents* α_{j+1} *et* α'_{j+1}; *p. ex.* $\alpha'_{j+1} < \alpha_{j+1}$. On a alors:

$$\overline{Q}'_j - \overline{Q}_j = (p_{2n} - p_n)^{\alpha_j + \alpha'_{j+1}} \times$$

$$\times \left[\frac{1}{\{Q'_{j+1}, Q'_{j+2}, \ldots, Q'_{i'}\}} - \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j+1} - \alpha'_{j+1}}}{\{Q_{j+1}, Q_{j+2}, \ldots, Q_i\}} \right],$$

donc:

$$\lim_{x=1} \frac{[\overline{Q}'_j - \overline{Q}_j]_x}{(1-x)^{\alpha_j + \alpha'_{j+1}}} = \frac{1}{[Q'_{j+1}]_1}.$$

Par comparaison avec (145) on trouve, comme dans le cas précédent:

$$\beta = \alpha_j + \alpha'_{j+1},$$

$$[Q]_1 = \frac{1}{[Q'_{j+1}]_1}.$$

Troisième cas: *Les deux fonctions* Q_{j+1} *et* Q'_{j+1} *existent, et leur degré est le même:* α_{j+1}; $Q'_{j+1} - Q_{j+1}$ *est divisible par* $(p_{2n} - p_n)^\gamma$, *mais pas par une puissance de* $p_{2n} - p_n$ *plus élevée*, de sorte que $\gamma = 0$ lorsque $Q'_{j+1} - Q_{j+1}$ n'est pas divisible par $p_{2n} - p_n$. *Si* U *est le quotient*, on a:

$$Q'_{j+1} - Q_{j+1} = (p_{2n} - p_n)^\gamma U. \tag{148}$$

Ensuite:

$$\overline{Q}'_j - \overline{Q}_j = (p_{2n} - p_n)^{\alpha_j + \alpha_{j+1}} \frac{\{Q_{j+1}, Q_{j+2}, \ldots, Q_i\} - \{Q'_{j+1}, Q'_{j+2}, \ldots, Q'_{i'}\}}{\{Q_{j+1}, Q_{j+2}, \ldots, Q_i\} \cdot \{Q'_{j+1}, Q'_{j+2}, \ldots, Q'_{i'}\}}. \tag{149}$$

Le numérateur de la fraction dans le second membre est:

$$Q_{j+1} - Q'_{j+1} + \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j+1} + \alpha_{j+2}}}{\{Q_{j+2}, Q_{j+3}, \ldots\ldots, Q_i\}} - \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j+1} + \alpha'_{j+2}}}{\{Q'_{j+2}, Q'_{j+3}, \ldots, Q'_{i'}\}}; \tag{150}$$

le troisième et le quatrième termes peuvent manquer (même à la fois), le troisième terme lorsque $i = j + 1$, le quatrième lorsque $i' = j + 1$. Comme $Q_{j+1} - Q'_{j+1}$ est divisible au plus par $(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j+1}}$ et que le troisième et le quatrième terme de (150) (s'ils existent) sont divisibles par une plus haute puissance de $p_{2n} - p_n$, la plus haute puissance de $p_{2n} - p_n$ qui divise (150) sera en même temps la plus haute puissance de $p_{2n} - p_n$ qui divise $Q_{j+1} - Q'_{j+1}$, c.à d. $(p_{2n} - p_n)^{\gamma}$ en vertu de (148).

Il résulte ensuite de (149), eu égard à (148):

$$\lim_{x=1} \frac{[\overline{Q}'_j - \overline{Q}_j]_x}{(1-x)^{\alpha_j + \alpha_{j+1} + \gamma}} = - \left[\frac{U}{Q_{j+1}\, Q'_{j+1}}\right]_1,$$

d'où résulte, par comparaison avec (145):

$$\beta = \alpha_j + \alpha_{j+1} + \gamma,$$

$$[Q]_1 = - \left[\frac{U}{Q_{j+1}\, Q'_{j+1}}\right]_1.$$

Dans le premier et dans le second cas on arrive aux mêmes résultats au sujet de β et $[Q]_1$. Aussi peut on réunir ces deux cas en un seul en considérant α_{j+1} comme $+\infty$ [1]) lorsque $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$ s'arrête à Q_j, de sorte que Q_{j+1} fait défaut (donc dans le premier cas); alors α'_{j+1} devient $< \alpha_{j+1}$ comme dans le second cas. Avec cette conven-

---

[1]) En effet, $\alpha_{j+1} = +\infty$ fait cesser la fraction continue $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$ à Q_j. Car on a $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\} = \{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, \overline{Q}_j\}$, où

$$\overline{Q}_j = Q_j + \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_j + \alpha_{j+1}}}{\{Q_{j+1}, \ldots\ldots\ldots, Q_i\}} = Q_j + \cfrac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_j + \alpha_{j+1}}}{Q_{j+1} + \cfrac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j+1} + \alpha_{j+2}}}{\{Q_{j+2}, \ldots\ldots\ldots, Q\}}} =$$

$$= Q_j + p_{2n}^{\alpha_j} \cfrac{(1-x)^{\alpha_j + \alpha_{j+1}}}{[Q_{j+1}]_x + \cfrac{(1-x)^{\alpha_{j+1} + \alpha_{j+2}}}{[\{Q_{j+2}, \ldots, Q_j\}]_x}}.$$

Comme $x = \frac{p_n}{p_{2n}} < 1$, on a $(1-x)^{\alpha_{j+1}} = 0$ pour $\alpha_{j+1} = +\infty$, de sorte que l'équation ci-dessus devient $\overline{Q}_j = Q_j$, d'où:

$$\{Q_1, Q_2 \ldots, Q_i\} = \{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}.$$

tion β est égal, dans les deux cas, au plus petit des deux nombres $\alpha_j + \alpha_{j+1}$ et $\alpha_j + \alpha'_{j+1}$.

71. Résumé des résultats. En substituant dans l'équation (147) les valeurs trouvées pour β et $[Q]_1$ au n°. 70, nous trouvons en résumé ceci :

Soient $\{Q_1, \ldots, Q_i\}$ *le développement en fraction continue d'une expr. appr. rationnelle* $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$, *dont les fonctions indicatrices* Q_1, Q_2, $Q_3, \ldots, Q_i$ *sont respectivement de degrés* $1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_i$, *et* $\{Q'_1, \ldots, Q'_{i'}\}$ *le développement d'une autre expr. appr. rationnelle* $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$, *dont les fonctions* $Q'_1, Q'_2, Q'_3, \ldots, Q'_{i'}$ *sont resp. de degrés* $1, \alpha'_2, \alpha'_3, \ldots, \alpha'_{i'}$. *Supposons ensuite que* $Q'_1, Q'_2, \ldots, Q'_j$ *soient resp. identiques à* $Q_1, Q_2, \ldots, Q_j$, *mais que* Q'_{j+1} *ne soit plus identique à* Q_{j+1}, *ce qui peut encore consister en ceci, que l'un des développements en fraction continue s'arrête à* Q_j, *en quel cas* i *ou* i' *devient égal à* j. *Alors l'ordre de* $f'(x) - f(x)$ *pour* $x = 1$, *c.à d. l'exposant de la plus haute puissance de* $1 - x$ *qui divise* $f'(x) - f(x)$, *est égal à*

$$1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots\ldots + 2\alpha_{j-1} + \alpha_j + \beta,$$

et le quotient de la division par cette plus haute puissance de $1 - x$ *devient, pour* $x = 1$,

$$(-1)^{j-1}\left[\frac{Q}{Q_2^{\,2}\, Q_3^{\,2} \ldots Q_j^{\,2}}\right]_1,$$

où l'indice 1 *indique que dans l'expression entre crochets on doit remplacer* p_{2n} *et* p_n *par* 1 ; *ici* β *est l'exposant de la plus haute puissance de* $p_{2n} - p_n$ *qui divise* $\{Q_j, Q'_{j+1}, \ldots, Q'_{i'}\} - \{Q_j, Q_{j+1}, \ldots, Q_i\}$ [1]), *et* Q *est le quotient de cette division par* $(p_{2n} - p_n)^\beta$ [2]).

---

[1]) Lorsque Q_{j+1} et Q'_{j+1} existent tous deux, donc lorsque $i > j$ et $i' > j$ ette expression peut être remplacée par $\{Q_j, Q'_{j+1}\} - \{Q_j, Q_{j+1}\}$, puisque ce remplacement est sans influence sur β et $[Q]_1$. Mais lorsque Q_{j+1} fait défaut, desorte que $i = j$, l'expression peut être remplacée par $\{Q_j, Q'_{j+1}\} - Q_j$.

[2]) On doit supposer dans ce qui précède $j > 0$, puisque $1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j-1} + \alpha_j$ n'a aucun sens lorsque $j = 0$, pas plus que $\{Q_j, Q_{j+1}, \ldots, Q_i\}$ et $\{Q_j, Q'_{j+1}, \ldots, Q'_{i'}\}$ d'ailleurs. Avec $j = 1$ on a $1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j-1} + \alpha_j = 0$ et $Q^2_2\, Q^2_3 \ldots Q^2_j = 1$.

Lorsque α_{j+1} *et* α'_{j+1} *sont différents* [1]), β *est égal au plus petit des nombres* $\alpha_j + \alpha_{j+1}$ *et* $\alpha_j + \alpha'_{j+1}$, *et par conséquent l'ordre de* $f'(x) - f(x)$ *pour* $x = 1$ *est égal au plus petit des nombres*

$$1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j-1} + 2\alpha_j + \alpha_{j+1} \quad \text{et}$$
$$1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j-1} + 2\alpha_j + \alpha'_{j+1};$$

si p. ex. $\alpha'_{j+1} < \alpha_{j+1}$, $[Q]_1$ *est égal à* $\frac{1}{[Q'_{j+1}]_1}$, *de sorte que le quotient de la division de* $f'(x) - f(x)$ *par la plus haute puissance possible de* $1 - x$ *devient égal, pour* $x = 1$, *à*

$$(-1)^{j-1}\left[\frac{1}{Q_2^2\, Q_3^2 \ldots Q_j^2\, Q'_{j+1}}\right]_1,$$

où l'indice 1 *a la même signification que ci-dessus. Lorsque* $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$ *ou* $\{Q_1, Q'_2, \ldots, Q'_{i'}\}$ *s'arrête à* Q_j, *on doit considérer* α_{j+1} *ou* α'_{j+1} *comme égal à* $+\infty$.

A-t-on $\alpha'_{j+1} = \alpha_{j+1}$, *alors* $\beta = \alpha_j + \alpha_{j+1} + \gamma$, *et l'ordre de* $f'(x) - f(x)$ *pour* $x = 1$ *est égal à*

$$1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j-1} + 2\alpha_j + \alpha_{j+1} + \gamma \text{ [2]},$$

où γ *est l'exposant de la plus haute puissance de* $p_{2n} - p_n$, *qui divise* $Q'_{j+1} - Q_{j+1}$; γ *est donc nul si* $Q'_{j+1} - Q_{j+1}$ *n'est pas divisible par* $p_{2n} - p_n$ *et est au plus égal à* α_{j+1}. *Ensuite* $[Q]_1 = -\left[\frac{U}{Q_{j+1}\, Q'_{j+1}}\right]_1$, *où* U *est le quotient de la division de* $Q'_{j+1} - Q_{j+1}$ *par* $(p_{2n} - p_n)^\gamma$, *de sorte que la valeur, que prend pour* $x = 1$ *le quotient de la division de* $f'(x) - f(x)$ *par la puissance de* $1 - x$ *la plus haute possible, est égale à*

---

[1]) Ceci exclut par le fait même le cas $j = 0$, puisque α_1 et α_1' sont tous deux égaux à 1.

[2]) Ceci est vrai même pour $j = 0$, donc lorsque déjà Q'_1 n'est pas identique à Q_1. C'est ce qu'on reconnaît le mieux en mettant l'expression sous la forme $\sum_{k=1}^{j} (\alpha_k + \alpha_{k+1}) + \gamma$. Pour $j = 0$ cela devient γ, et ceci est effectivement l'ordre de $f'(x) - f(x)$ pour $x = 1$. Remarquons encore que, en vertu de $f'(1) = f(1) = 1$, γ est alors égal à 1.

$$(-1)^j \left[\frac{U}{Q_2^2\, Q_3^2 \ldots Q_j^2\, Q_{j+1}\, Q'_{j+1}} \right]_1 \text{[1]}.$$

72. Conclusion. Il résulte immédiatement du résultat formulé au n°. 71:

Si $p_{2n}\, f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$ *est une expr. appr. rationnelle donnée et* $p_{2n}\, f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *une autre, qui est identique à la première dans les* j *premières fonctions indicatrices, mais en diffère par la* $(j+1)^{me}$ *(ce qui peut encore consister en ceci, que cette* $(j+1)^{me}$ *fonction existe dans l'une des deux expressions, mais fait défaut dans l'autre),* $f'(x) - f(x)$ *est, pour* $x = 1$, *au moins de l'ordre* $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j)$ *(cet ordre peut être atteint* [2]*), à condition que* $j > 0$*) et au plus de l'ordre* $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j + \alpha_{j+1}) - 1$ *(à condition que* $j < i$*). Lorsque* $j < i$ *le plus haut ordre de* $f'(x) - f(x)$ *est atteint et l'est uniquement quand la fonction* Q'_{j+1} *existe (donc si* $i' > j$*) et est du même degré* α_{j+1} *que* Q_{j+1} *et qu'en outre* $Q'_{j+1} - Q_{j+1}$ *est divisible par* $(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j+1}}$. *Lorsque* $j = i$ *l'ordre de* $f'(x) - f(x)$ *peut prendre toute valeur égale ou supérieure à* $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j)$ [3]*).*

---

[1]) Par une petite transformation on peut faire que ce résultat est encore valable pour $j = 0$. En effet, lorsque $j > 0$ les fonctions Q_1 et Q_1' sont identiques, et l'on peut mettre l'expression sous la forme

$$(-1)^j \left[\frac{Q_1\, Q_1'\, U}{Q_1^2\, Q_2^2 \ldots Q_j^2\, Q_{j+1}\, Q'_{j+1}} \right]_1 .$$

Pour $j = 0$ ceci devient $[U]_1$, ce qui est effectivement la valeur que prend dans ce cas, pour $x = 1$, le quotient de la division de $f'(x) - f(x)$ par la plus haute puissance possible de $(1 - x)$ (ici la première puissance).

[2]) Au sujet de l'existence de la valeur minimum $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j)$ de l'ordre de $f'(x) - f(x)$, lorsque $j > 0$, deux cas sont à distinguer. Si $\alpha_{j+1} > 1$, cette valeur minimum est atteinte et l'est uniquement si $\alpha'_{j+1} = 1$. A-t-on $\alpha_{j+1} = 1$, la valeur minimum est atteinte si $\alpha'_{j+1} > 1$, mais aussi si $\alpha'_{j+1} = 1$, à condition que $Q'_{j+1} - Q_{j+1}$ ne soit pas divisible par $p_{2n} - p_n$. Si $j = 0$, l'ordre de $f'(x) - f(x)$ ne peut pas prendre la valeur $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j)$, actuellement nulle, puisque $f'(x) - f(x)$ s'annulle pour $x = 1$; dans ce cas l'ordre de $f'(x) - f(x)$ est égal à 1.

[3]) Considère-t-on (comme toujours) α_{i+1} comme égal à $+\infty$, dans le cas $j = i$ aussi l'ordre de $f'(x) - f(x)$ ne peut pas dépasser la valeur $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots$

Inversement:

Lorsque $f'(x) - f(x)$ *est, pour* $x = 1$, *d'un ordre plus élevé que* $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) - 1$ *et moins élevé que* $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j + \alpha_{j+1})$, $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *est identique à* $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *par les* j *premières fonctions indicatrices, mais s'en écarte par la* $(j+1)^{me}$ [1]; *si* $j = i$, *on doit considérer* α_{j+1} *comme ayant la valeur* $+\infty$. *Sait-on seulement que l'ordre de* $f'(x) - f(x)$ *est supérieur à* $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) - 1$, *on ne peut conclure qu'à l'identité des* j *premières fonctions indicatrices.*

§ 14. Fonctions indicatrices remplaçables et irremplaçables d'une expression approximative rationnelle.

73. Expression de l'ordre d'une expression approximative. Nous considérons l'expr. appr. rationnelle

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_i \}, \tag{151}$$

dont les fonctions indicatrices ont les degrés $1, \alpha_2, \ldots, \alpha_i$ et dont l'ordre est m. Nous formons la suite des nombres $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_s)$ pour des valeurs de s allant de 0 à i, donc la suite

$$0, 2, 2(1 + \alpha_2), 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3), \ldots, 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_i). \tag{152}$$

Le plus petit de ces nombres est 0 et n'est donc pas plus grand que m (puisque m est au moins égal à 1). Mais dans cette suite il peut y avoir plusieurs nombres qui ne sont pas plus grands que m et il peut même en être ainsi pour tous les nombres de la suite (152). *Or, soit*

$$2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j)$$

le plus grand des nombres (152) *qui n'est pas plus grand que* m, *de sorte que:*

$$2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) \leqq m < 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j + \alpha_{j+1}). \tag{153}$$

$+ \alpha_{j+1}) - 1$. Mais, tandis que l'ordre peut prendre cette valeur pour $j < i$, il ne le peut pas pour $j = i$.

[1]) Ceci est encore vrai dans les cas extrêmes $j = 0$ et $j = i$.

En considérant α_{i+1} comme $+\infty$, comme dans le précédent paragraphe, ceci s'applique encore pour $j = i$. Nous trouvons donc:

On peut toujours supposer que l'ordre de l'expr. appr. (151) *est égal à*

$$m = 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + \delta, \tag{154}$$

où

$$0 \leqq \delta < 2\,\alpha_{j+1}. \tag{155}$$

On peut avoir $j = 0$, notamment lorsque le second des nombres (152), c. à d. 2, est déjà plus grand que m. Comme m est au moins égal a 1, *le cas* $j = 0$ *ne se présente que si* $m = 1$. Dans l'équation (154) on a alors $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) = 0$ et $\delta = 1$.

L'autre cas extrême est $j = i$. *Ce cas se présente* lorsque $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_i)$ n'est pas plus grand que m, donc, en vertu de (116), *lorsque* m *est au moins égal a* $2g$, g *représentant le degré de* (151). Dans ce cas il ne reste de (155) que $0 \leqq \delta$, puisque en vertu de $\alpha_{j+1} = +\infty$ l'inégalité $\delta < 2\,\alpha_{j+1}$ est nécessairement satisfaite.

74. Fonctions indicatrices irremplaçables. Nous allons maintenant comparer l'expr. appr. (151) avec d'autres expr. appr. rationnelles du même ordre ou d'ordre plus élevé. Soit

$$p_{2n}\, f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \{Q_1', Q_2', \ldots, Q'_{i'}\} \tag{156}$$

une pareille expr. appr. dont l'ordre est $m' \geqq m$. D'après les résultats obtenus au § 12, n°. 66, $f'(x) - f(x)$ est pour $x = 1$ au moins du m^{me} ordre. Il s'ensuit, eu égard à (153) et à ce que nous avons trouvé au § 13, n°. 72:

Si $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$ *est le développement en fraction continue d'une expr. appr. rationnelle, dont* $1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_i$ *sont les degrés des fonctions indicatrices et dont l'ordre est* $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + \delta$, *où* $0 \leqq \delta < 2\alpha_{j+1}$ (α_{i+1} *étant considéré comme* $+\infty$), *le développement en fraction continue de toute autre expr. appr. rationnelle du même ordre ou d'ordre plus élevé est identique à* $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$ *dans les* j *premières fonctions indicatrices.*

Cela veut donc dire, que *l'on ne peut pas modifier les* j *premières fonctions indicatrices, sans abaisser par là l'ordre de l'expr. appr.* Pour cette raison nous dirons que ces fonctions indicatrices sont *irremplaçables.*

75. Première fonction indicatrice remplaçable. Il est aisé de montrer que l'on peut faire différer la $(j+1)^{me}$ fonction indicatrice de (156) de celle de même rang de (151) (ce qui comprend également le cas où (151) n'a pas de fonction indicatrice de ce rang, mais qu'on en donne une à (156) ou inversement), sans que l'ordre de (156) s'abaisse au-dessous de celui de (151). Pour le prouver nous considérons l'expr. appr.

$$p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1} + (p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j+1}}\right\}, \quad (157)$$

lorsque $j < i$, et l'expr. appr.

$$p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i, p_{2n}^{\delta+1}\right\},$$

lorsque $j = i$. D'après le § 13, n°. 71, $f'(x) - f(x)$ est, pour $x = 1$, de l'ordre $1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j+1}$ dans le premier cas, de l'ordre $1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_j + \delta + 1$ dans le second cas, donc, dans les deux cas, d'un ordre qui est, d'après (154) et (155), au moins égal à m. Il suit ainsi du résultat obtenu au § 12, n°. 67, que $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ est dans les deux cas du m^{me} ordre ou d'orde plus élevé. Comme $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ et $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ diffèrent par la $(j+1)^{me}$ fonction indicatrice, on trouve donc:

Etant donnée une expr. appr. rationnelle $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$, *d'ordre* $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + \delta$, *où* $0 \leqq \delta < 2\alpha_{j+1}$, *on peut toujours former une autre expr. appr. rationnelle du même ordre ou d'ordre plus élevé, qui diffère de la première par la* $(j+1)^{me}$ *fonction indicatrice.*

On voit par là que pour $i > j$ la $(j+1)^{me}$ fonction indicatrice de (151) n'a pas la propriété qui, en vertu des résultats du n°. 74, est propre aux j premières fonctions indicatrices et que nous avons appelée irremplaçabilité. Pour cette raison nous dirons que la $(j+1)^{me}$ fonction indicatrice est la *première fonction indicatrice remplaçable.*

Ainsi que nous l'avons montré tantôt, on peut apporter à cette première fonction indicatrice remplaçable une modification, telle que l'ordre de l'expr. appr. n'est pas abaissé. Nous verrons au § 16 que cette modification peut être choisie aussi bien de telle façon que l'ordre reste le

même [1]), que de telle sorte qu'il s'élève (voir la note 1 à la p. 115). Mais dans certains cas on peut choisir une modification telle que l'ordre s'abaisse [2]).

76. Fonctions indicatrices arbitrairement remplaçables. Supposons que pour l'expr. appr. (151) on ait $j < i$, c. à d. qu'il y ait une fonction Q_{j+1}; nous allons examiner l'influence d'une modification des fonc-

---

[1]) Mais on ne pourra pas toujours introduire une modification telle que la limite du rapport des erreurs de l'expr. appr. primitive $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ et de l'expr. appr. modifiée $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ soit égale à 1. Car, en vertu du § 12, nos. 66 et 67, il faut et il suffit pour cela que l'ordre t de $f'(x) - f(x)$ soit plus grand que m. Or, en vertu du § 13, n°. 72, la plus grande valeur que t puisse prendre lorsque $j < i$ est égale à $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j+1}) - 1$, donc égale à $m + 2\alpha_{j+1} - \delta - 1$ d'après (154). Et (puisque $\delta < 2\alpha_{j+1}$) ceci est toujours plus grand que m, sauf lorsque $\delta = 2\alpha_{j+1} - 1$, donc $m = 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j+1}) - 1$. Dans ce cas la modification de la première fonction indicatrice remplaçable ne pourra pas être choisie de telle sorte, que le rapport limite des erreurs devienne égal à 1.

Lorsque $j = i$, t peut (d'après § 13, n°. 72) prendre toutes les valeurs plus grandes que $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) - 1$ et devenir par conséquent plus grand que m. Comme α_{j+1} est alors $+\infty$ et que par conséquent l'égalité $m = 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j+1}) - 1$ n'est pas satisfaite, on a:

La première fonction indicatrice remplaçable Q_{j+1} pourra toujours être modifiée (éventuellement introduite, dans le cas où elle manquerait) de telle façon que le rapport limite des erreurs de l'expr. appr. modifiée et de l'expr. appr. primitive soit égal à 1, *sauf dans le cas où l'ordre de l'expr. appr. primitive est égal à* $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j+1}) - 1$.

[2]) Il faut pour cela que l'ordre t de $f'(x) - f(x)$ soit plus petit que m. D'après le § 13, n°. 72, la plus petite valeur que t puisse prendre, lorsque $j > 0$, est égale à $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j)$, donc, en vertu de (154), plus petite que m, sauf lorsque $\delta = 0$, donc $m = 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j)$. A-t-on $j = 0$, alors $t = 1$ et $m = 1$, de sorte que l'ordre de $f'(x) - f(x)$ n'est pas inférieur à m. Comme il n'est pas satisfait, dans ces conditions, à l'équation $m = 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j)$, on voit:

On peut toujours changer la première fonction indicatrice remplaçable Q_{j+1} de telle sorte, que l'ordre de l'expr. appr. s'abaisse, sauf dans deux cas, savoir: 1°. *lorsque $j > 0$ et $m = 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j)$ et* 2°. *lorsque $j = 0$, donc $m = 1$.*

tions qui suivent Q_{j+1} (éventuellement d'une introduction de telles fonctions, lorsqu'elles ne figurent pas dans l'expr. appr. primitive, donc lorsque $i = j + 1$). Considérons à cet effet l'expr. appr.

$$p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1}, Q'_{j+2}, \ldots, Q'_i\right\},$$

qui se confond avec (151) dans les $j + 1$ premières fonctions indicatrices, mais s'en écarte pour le reste d'une manière quelconque. D'après le § 13, n°. 72, $f'(x) - f(x)$ est pour $x = 1$ au moins d'ordre $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots \alpha_{j+1})$, donc, d'après (153), d'un ordre supérieur à m. Il résulte ensuite du § 12, n°. 67, que $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ est une expr. appr. du m^{me} ordre et que la limite du rapport des erreurs des deux expr. appr. est égal à 1. Donc:

Lorsque $\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\right\}$ *est une expr. appr. d'ordre* $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + \delta$, *où* $0 \leqq \delta < 2\alpha_{j+1}$ *et* $j < i$, *l'ordre de l'expr. appr. ne change pas si l'on remplace par d'autres les fonctions indicatrices venant après la* $(j + 1)^{me}$, *ou qu'on les supprime, ou encore qu'on en introduise dans le cas où il n'y en aurait pas; en d'autres termes, ces fonctions indicatrices sont sans influence sur l'ordre. De plus, le rapport des erreurs de l'expr. appr. modifiée et de l'expr. appr. primitive a comme valeur limite* 1.

Nous dirons que les fonctions indicatrices qui suivent Q_{j+1} sont *arbitrairement remplaçables*. Une modification arbitraire, introduite dans ces fonctions, fait non seulement que l'*ordre* de l'expr. appr. ne change pas, mais encore que le *rapport limite* de l'erreur (c. à d. la limite du rapport de l'erreur à celle d'une expr. appr. determinée du même ordre) reste invariable; les fonctions indicatrices arbitrairement remplaçables ont donc très peu d'influence sur la précision de l'expr. appr.

La première fonction indicatrice remplaçable, avec les fonctions arbitrairement remplaçables, donc toutes les fonctions venant après Q_j, nous les appellerons ensemble des *fonctions indicatrices remplaçables.*

77. Expressions approximatives osculantes. Les fonctions indicatrices irremplaçables, au nombre de j, peuvent manquer totalement, notamment lorsque $j = 0$, donc $m = 1$.

Un autre cas extrême est celui où il n'y a pas de fonctions indicatrices remplaçables, ce qui se présente lorsque $j = i$, en quel cas

$m \geqq 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_i)$, donc $m \geqq 2g$, g étant le degré de l'expr. appr. Dans ce cas toutes les fonctions indicatrices $Q_1, Q_2, \ldots, Q_i$ sont irremplaçables. Toute autre expr. appr. du même ordre ou d'ordre plus élevé commencera donc par les fonctions indicatrices de $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$, et sera par conséquent de la forme:

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i, Q'_{i+1}, \ldots, Q'_{i'}\}. \tag{158}$$

Cette autre expr. appr. est donc de rang plus élevé (notamment de rang i') et de degré plus élevé (notamment de degré $g + \alpha'_{i+1} + \ldots + \alpha'_{i'}$) que l'expr. appr. primitive. Pour cette raison nous qualifierons l'expr. appr. primitive d'*osculante*. Nous avons donc:

Une expr. appr. rationnelle $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$, *dont l'orde m est au moins le double du degré g* [1]), *est osculante, c. à d. que toute autre expr. appr. rationnelle du même ordre ou d'ordre plus élevé est de rang plus élevé et de degré plus élevé, de sorte que la première expr. appr. est la plus précise aussi bien par rapport au rang que par rapport au degré. Les i premières fonctions indicatrices d'une telle autre expr. appr. sont identiques aux fonctions correspondantes de l'expr. appr. primitive, de sorte que toute autre expr. appr. du même ordre ou d'ordre plus élevé est de la forme* (158), *où* $i' > i$.

Nous avons vu au n°. 75 que pour $j < i$ l'expr. appr. peut, par changement de la $(j+1)^{\text{me}}$ fonction indicatrice, être remplacée par une autre, savoir (157), qui est du même ordre ou d'ordre plus élevé. Cette expr. appr. modifiée est de rang $j+1$ et de degré $1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j + \alpha_{j+1}$, donc au plus de rang i et au plus de degré g. Lorsque $j < i$, il est donc possible, sans élever ni le rang ni le degré, d'apporter un changement par lequel l'ordre n'est pas abaissé [2]), de sorte qu'alors l'expr. appr. n'est pas osculante. L'expr. appr. n'est donc osculante que pour $j = i$ ou $m \geqq 2g$. Nous trouvons ainsi inversement:

Pour une expr. appr. osculante l'ordre est au moins le double du degré [1]) *et toutes les fonctions indicatrices sont remplaçables.*

78. Ordre d'une expression approximative pour laquelle $j' < j$.

---

[1]) Je tiens pour probable que l'ordre ne peut pas être plus grand que le double du degré, sans pouvoir le démontrer. Voir à ce sujet la note à la p. 117 et suiv. et § 17, n°. 90.

[2]) Au § 16 nous montrerons que, si $j < i$, on peut, sans élever le rang ni le degré, apporter une modification telle que l'ordre s'élève.

Soit donnée l'expr. appr. (151) avec j fonctions indicatrices irremplaçables ($j > 0$). On peut en déduire aisément l'ordre de toute autre expr. appr., identique à (151) par les j' premières fonctions indicatrices, où $j' < j$, mais s'en écartant par la $(j'+1)^{\text{me}}$. Si cette autre expr. appr. est

$$p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \{Q'_1, Q'_2, \ldots, Q'_{i'}\} = \{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j'}, Q'_{j'+1}, \ldots, Q'_{i'}\},$$

où les degrés des fonctions indicatrices sont $1, \alpha'_2 \ldots, \alpha'_{i'}$, on doit, d'après § 13, n°. 71, distinguer trois cas au sujet de l'ordre t de $f'(x) - f(x)$.

Premier cas: $\alpha'_{j'+1} > \alpha_{j'+1}$ (à ce cas appartient aussi celui où $Q'_{j'+1}$ manque, donc $\alpha'_{j'+1} = +\infty$). Alors

$$t = 1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j'} + \alpha_{j'+1}.$$

Second cas: $\alpha'_{j'+1} < \alpha_{j'+1}$. Alors

$$t = 1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j'} + \alpha'_{j'+1}.$$

Troisième cas: $\alpha'_{j'+1} = \alpha_{j'+1}$; $Q'_{j'+1} - Q_{j'+1}$ *est divisible par* $(p_{2n} - p_n)^\gamma$ *et pas par une puissance de* $p_{2n} - p_n$ *plus élevée*. Alors

$$t = 1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j'} + \alpha_{j'+1} + \gamma \quad (0 \leqq \gamma \leqq \alpha_{j'+1}).$$

Dans tous ces cas on a

$$t < 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j'+1}),$$

donc, puisque $j' < j$:

$$t < 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j),$$

ou, en vertu de (153):

$$t < m.$$

Il résulte donc du § 12, n°. 67, que *l'ordre* m' *de* $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *est égal à* t.

Or, dans les trois cas mentionnés:

$$2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j'}) \leqq t < 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j'} + \alpha'_{j'+1}),$$

donc, puisque $m' = t$:

$$2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j'}) \leqq m' < 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j'} + \alpha'_{j'+1}).$$

Par rapport à $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ ces inégalités sont de même forme que (153) par rapport à l'expr. appr. (151). Il s'ensuit que $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$

possède j' fonctions indicatrices irremplaçables et pas davantage [1]).

Nous trouvons donc:

Si l'expr. appr. $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$ possède j fonctions indicatrices irremplaçables et pas plus $(j > 0)$, en d'autres termes si les inégalités (153) *sont valables, et si les j' $(j' < j)$ premières de ces fonctions soient en même temps les j' premières fontions indicatrices d'une seconde expr. appr., qui diffère de la première par la $(j'+1)^{me}$ fonction indicatrice (ce qui peut encore consister en ceci, que cette seconde expr. appr. n'a pas de $(j'+1)^{me}$ fonction indicatrice et est donc de rang j'), cette seconde expr. appr. est d'ordre plus bas que la première* [2]) *et possède j' (et pas plus) fonctions indicatrices irremplaçables. En d'autres termes, les j' fonctions indicatrices communes (et celles-là seulement) sont également irremplaçables pour la seconde expr. appr.*

Ensuite, l'ordre m' de cette seconde expr. appr. est le plus petit des deux nombres

$$1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j'} + \alpha_{j'+1} \text{ et } 1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j'} + \alpha'_{j'+1},$$

dans le cas où ces nombres sont inégaux; dans le cas contraire (c. à d. si $\alpha_{j'+1} = \alpha'_{j'+1}$) cet ordre est

$$1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j'} + \alpha_{j'+1} + \gamma,$$

où γ est l'exposant de la plus haute puissance de $p_{2n} - p_n$, qui divise $Q'_{j'+1} - Q_{j'+1}$. En particulier

$$m' = 1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots\ldots + 2\alpha_{j'} + \alpha_{j'+1}$$

lorsque la seconde expr. appr. s'arrête à $Q_{j'}$, et est donc osculante.

79. Ordre d'une expression approximative pour laquelle $j' = j$. Dans le cas où $j' = j$, on déduit de la même manière qu'au n°. 78:

Si $\{Q_1, Q_2, \ldots\ldots, Q_i\}$ possède j fonctions indicatrices irremplaçables et pas plus, et que ces fonctions soient en même temps les j premières fonctions indicatrices d'une seconde expr. appr., qui s'écarte de la première par la $(j+1)^{me}$, cette seconde expr. appr. possède au moins j fonctions indicatrices irremplaçables [3]). *En d'autres termes, les j fonctions*

---

[1]) On trouvera une autre démonstration, plus générale, au n°. 80.

[2]) Ceci résulte encore immédiatement de ce qui a été trouvé au n°. 74 au sujet des fonctions indicatrices irremplaçables.

[3]) Ceci résulte immédiatement de la signification du terme „irremplaçable"

indicatrices communes sont également irremplaçables dans la seconde expr. appr.; mais ce ne sont pas nécessairement les seules qui soient irremplaçables dans la seconde expr. appr. [1]). *L'ordre m' de la seconde expr. appr. peut être inférieur (sauf l'exception citée à la page* 102, *note* 2), *égal* [2]) *ou supérieur* [2]) *à celui de la première expr. appr.*

Ici l'ordre m' ne peut pas toujours être déterminé directement par comparaison avec la première expr. appr. Mais on peut bien déduire directement du résultat du § 13, n°. 71, l'ordre t de $f'(x)-f(x)$, et pour cet ordre on trouve la même valeur qu'au n°. 78, si l'on y pose $j'=j$; c. à d. que l'on trouve respectivement dans les trois cas du n°. 78 [3]): $t=m-\delta-1+\alpha_{j+1}$, $t=m-\delta-1+\alpha'_{j+1}$, $t=m-\delta-1+\alpha_{j+1}+\gamma$ $(0\leqq\delta<2\alpha_{j+1},\ 0\leqq\gamma\leqq\alpha_{j+1})$. Mais on ne peut déduire de là une conclusion au sujet de m' que si $t<m$ ou $t>m$. Dans le premier cas la conclusion est $m'=t$, dans le second $m'=m$ (avec un rapport limite des erreurs égal à 1). Mais, si $t=m$, on peut simplement conclure $m'\geqq m$ (et que le rapport limite des erreurs est différent de 1).

Dans les trois cas du n°. 78 on a:

$$t\geqq 2\,(1+\alpha_2+\alpha_3+\ldots+\alpha_j).$$

Il s'ensuit, puisque $m\geqq 2\,(1+\alpha_2+\alpha_3+\ldots+\alpha_j)$:

$$m'\geqq 2\,(1+\alpha_2+\alpha_3+\ldots+\alpha_j).$$

Eu égard à (153), on conclut de là à l'exactitude de l'assertion ci-dessus, que la deuxième expr. appr. a au moins j fonctions indicatrices irremplaçables, de sorte que les fonctions indicatrices communes sont également irremplaçables pour la deuxième expr. appr. Il est évident que les données sont insuffisantes pour permettre de tirer d'autres conclusions au sujet du nombre des fonctions indicatrices irremplaçables de la seconde expr. appr.

(voir n°. 74), lorsque la seconde expr. appr. est du même ordre que la première ou d'ordre plus élevé. Mais, si elle est d'ordre inférieur, cela exige une démonstration spéciale, qui sera fournie dans la suite. On trouvera une autre démonstration, plus générale, au n°. 80.

[1]) Si la seconde expr. appr. a plus de fonctions indicatrices irremplaçables que la première, son ordre est plus élevé que celui de la première. Mais l'inverse n'est pas nécessairement le cas.

[2]) On verra au § 16 que l'ordre de la seconde expr. appr. peut être égal ou supérieur à celui de la première.

[3]) Dans le second de ces cas, on peut avoir $\alpha_{j+1}=+\infty$, notamment si $j=i$.

80. Propriété des fonctions indicatrices irremplaçables. De ce que nous avons trouvé aux n°s. 78 et 79 nous déduisons immédiatement la propriété suivante des fonctions indicatrices irremplaçables:

Si les j premières fonctions indicatrices d'une expr. appr. sont irremplaçables, peu importe qu'elles soient oui ou non les seules fonctions indicatrices irremplaçables, elles le sont aussi quand elles sont les j premières fonctions indicatrices d'une autre expr. appr.; en d'autres termes, l'irremplaçabilité des j premières fonctions indicatrices est indépendante des fonctions indicatrices suivantes.

Cette propriété peut encore se déduire aisément de ce que nous avons trouvé au n°. 76 au sujet des fonctions indicatrices arbitrairement remplaçables. Soient notamment $Q_1, Q_2, \ldots, Q_j$ les j premières fonctions indicatrices de deux expr. appr. $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ et $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ d'ordres m et m'. Supposons qu'elles soient irremplaçables dans la première, mais non dans la seconde, et que dans celle-ci les j' premières fonctions indicatrices le soient, j' étant plus petit que j et pouvant aussi être nul. On a alors, d'après (153):

$$m \geqq 2\,(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j),$$
$$m' < 2\,(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j'+1}) \leqq 2\,(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j),$$

d'où:

$$m > m'.$$

La première fonction indicatrice remplaçable de $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ est $Q_{j'+1}$; celle-ci est identique à la $(j'+1)^{me}$ fonction indicatrice de $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$. Or si nous modifions les fonctions indicatrices arbitrairement remplaçables de $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$, l'ordre ne change pas et reste m'. Mais nous pouvons choisir ces modifications de telle sorte, que les fonctions indicatrices en question deviennent identiques aux fonctions indicatrices de même rang de $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$, ce qui rendrait l'expr. appr. complètement identique à $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ et par conséquent d'ordre m. Comme d'autre part l'ordre est resté égal à m', on a $m' = m$. Ceci est contraire au résultat $m > m'$, trouvé ci-dessus, de sorte que la supposition d'où

nous sommes partis, savoir que $Q_1, Q_2, \ldots, Q_j$ seraient irremplaçables pour la première expr. appr., mais non pour la seconde, est absurde.

81. Réduction d'une expression approximative à une expression approximative osculante. Il résulte de ce qui précède, que *d'une expr. appr. à j fonctions indicatrices irremplaçables* ($j > 0$) *on peut déduire immédiatement j expr. appr. osculantes.* En effet, si l'on supprime les fonctions indicatrices remplaçables, on obtient une expr. appr. du j^{me} rang, dont toutes les fonctions indicatrices sont irremplaçables, donc une expr. appr. osculante. Cette dernière reste osculante lorsqu'on supprime par derrière quelques fonctions indicatrices encore. Si le rang j' de l'expr. appr. osculante ainsi formée est plus petit que j, son ordre résulte immédiatement de ce qui a été trouvé au n°. 78. On obtient ainsi:

Ayant une expr. appr. avec j fonctions indicatrices irremplaçables ($j > 0$), *dont les degrés sont respectivement* $1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_j$, *on obtient l'expr. appr. osculante de rang j'* ($j' \leq j$) *en considérant les j' premières fonctions indicatrices comme les fonctions indicatrices d'une nouvelle expr. appr.* (*en supprimant donc les fonctions suivantes*). *Le degré de cette expr. appr. osculante est* $1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j'}$; *pour $j' < j$ son ordre est* $1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_{j'} + \alpha_{j'+1}$.

Dans le cas où $j' = j$ tout ce qu'on peut dire, c'est que l'expr. appr. osculante est au moins d'ordre $2\,(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j)$.

§ 15. Théorème relatif au relèvement de l'ordre d'une expression approximative.

82. Première manière de formuler le théorème. Dans ce paragraphe, nous ne ferons plus la supposition que l'expr. appr. est rationnelle, et nous allons démontrer le théorème suivant, plus général:

Si $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *est une expr. appr. du m^{me} ordre et $w\,(x, C)$ une fonction de x et C pour des valeurs de x comprises entre* 0 *et* 1 [1]), *qui considérée comme fonction de x soit continue pour $x = 1$ et devienne pour $x = 1$ une fonction de C entière, linéaire, non constante, on peut toujours déterminer C, et d'une seule manière, de telle façon que l'expr. appr.*

---

[1]) Comme nous n'avons affaire à la fonction $w\,(x, C)$ que pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1, la continuité pour $x = 1$ ne doit exister qu'à gauche.

$$p_{2n}\left[f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)+\left(1-\frac{p_n}{p_{2n}}\right)^m w\left(\frac{p_n}{p_{2n}},\, C\right)\right] \tag{159}$$

soit d'ordre supérieur au m^{me} [1]). *Si dans la fonction linéaire de C le terme connu manque, on trouve pour C une valeur différente de zéro.*

L'expr. appr. (159) peut s'écrire en abrégé $p_{2n}\,\Phi\left(\frac{p_n}{p_{2n}}, C\right)$, où

$$\Phi(x, C) = f(x) + (1-x)^m\, w(x, C).$$

Alors:

$$\frac{\Phi(y, C) - y\,\Phi(2y^2-1, C)}{(1-y)^m} = \frac{f(y) - y f(2y^2-1)}{(1-y)^m} +$$
$$+ w(y, C) - y(2+2y)^m w(2y^2-1, C). \tag{160}$$

Comme $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ est par hypothèse une expr. appr. du m^{me} ordre,

$$\frac{f(y) - y f(2y^2-1)}{(1-y)^m} = G(y)$$

a pour $y = 1$ une valeur limite $G(1)$, finie et différente de zéro. Ensuite, il résulte de la continuité de $w(x, C)$ pour $x = 1$ qu'à la limite (pour $y = 1$) $w(y, C)$ et $w(2y^2-1, C)$ deviennent tous deux $w(1, C)$. Il suit donc de (160):

$$\lim_{y=1} \frac{\Phi(y, C) - y\,\Phi(2y^2-1, C)}{(1-y)^m} = G(1) - (4^m - 1)\, w(1, C). \tag{161}$$

On voit par là que la limite figurant dans le premier membre de (161) existe et est finie, d'où il suit que *pour toute valeur finie de C l'expr. appr.* (159) *est du m^{me} ordre, ou d'ordre supérieur au m^{me}* [1]), *suivant que $G(1) - (4^m - 1)\, w(1, C)$ diffère de* 0 *ou est nul.* On trouve donc:

L'expr. appr. (159) *est d'ordre supérieur au m^{me}* [1]), *et l'est uniquement, lorsque C satisfait à l'équation*

---

[1]) Ceci ne signifie pas nécessairement que l'expr. appr. (159) a un certain ordre (voir la note 2, p. 49). Mais si elle a un ordre, celui-ci est plus grand que m.

$$G(1) - (4^m - 1)\, w(1, C) = 0 \text{ [1]}. \tag{162}$$

Or, d'après ce qui est supposé, $w(1, C)$ *est une fonction de* C *entière et linéaire, non constante, donc de la forme* $\lambda C + \mu$, *où* $\lambda \neq 0$. L'équation (162) devient donc :

$$G(1) - (4^m - 1)(\lambda C + \mu) = 0.$$

Il en résulte que la valeur de C, qui rend (159) d'ordre supérieur au m^{me} [2]), est

$$C = \frac{G(1) - (4^m - 1)\mu}{(4^m - 1)\lambda}. \tag{163}$$

Comme $\lambda \neq 0$, *on trouve toujours une valeur pour* C *et une seule.*

La valeur trouvée pour C peut être nulle. *Mais si dans la fonction linéaire de* C *le terme connu manque* (c. à d. si $\mu = 0$), (163) se transforme en

$$C = \frac{G(1)}{(4^m - 1)\lambda} \tag{164}$$

et *l'on trouve donc pour* C *une valeur différente de zéro.*

83. Deuxième façon de formuler le théorème. Le théorème du n°. 82 peut encore être formulé comme suit:

Si $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *est une expr. appr. du* m^{me} *ordre et* $\Phi(x, C)$ *une fonction de* x *et* C *telle, que* $\frac{\Phi(x, C) - f(x)}{(1-x)^m}$ *ait pour* $x = 1$ *une valeur limite*

---

[1]) Ceci se déduit encore de l'équation (105) (§ 9, n°. 48) qui fait connaître l'erreur d'une expr. appr. du m^{me} ordre. L'erreur de l'expr. appr. (159) est notamment:

$$2\pi - p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) - \frac{(p_{2n} - p_n)^m}{p_{2n}^{\,m-1}}\, w\left(\frac{p_n}{p_{2n}}, C\right).$$

Il s'ensuit, d'après (105):

$$\lim_{n=\infty} \frac{\textit{erreur de}\,(159)}{(p_{2n} - p_n)^m} = \frac{G(1)}{(2\pi)^{m-1}(4^m - 1)} - \frac{w(1, C)}{(2\pi)^{m-1}} = \frac{G(1) - (4^m - 1)\, w(1, C)}{(2\pi)^{m-1}(4^m - 1)}.$$

L'expr. appr. (159) devient d'ordre supérieur au m^{me} lorsque cette valeur limite est nulle, donc lorsque l'équation (162) est satisfaite.

[2]) Voir la note à la page précédente.

finie[1]), *qui soit une fonction de C entière et linéaire, non constante, C peut toujours être déterminé de telle façon, et d'une seule, que l'expr. appr.* $p_{2n}\,\Phi\left(\frac{p_n}{p_{2n}}, C\right)$ *devient d'ordre supérieur au* m^{me}[2]). *Cette valeur de C se déduit de:*

$$G(1)-(4^m-1)\lim_{x=1}\frac{\Phi(x, C)-f(x)}{(1-x)^m}=0. \qquad (165)$$

Si la fonction linéaire de C n'a pas de terme connu, on tire de là une valeur de C différente de zéro. Pour toute valeur de C, autre que celle qui satisfait à (165), *l'expr. appr.* $p_{2n}\,\Phi\left(\frac{p_n}{p_{2n}}, C\right)$ *est du* m^{me} *ordre.*

L'expression $\frac{\Phi(x, C)-f(x)}{(1-x)^m}$ n'est autre chose que la fonction $w(x, C)$ qui figure dans l'énoncé du n°. 82. La condition de continuité de $w(x, C)$ pour $x=1$ est devenue maintenant la condition de l'existence d'une valeur limite finie de $\frac{\Phi(x, C)-f(x)}{(1-x)^m}$ pour $x=1$.

§ 16. Formation d'expressions approximatives rationnelles d'ordre supérieur à partir d'expressions d'ordre inférieur.

84. Preuve de la possibilité du relèvement de l'ordre. Dans ce paragraphe nous nous occuperons de nouveau exclusivement d'expr. appr. *rationnelles.* Dans l'application du théorème du paragraphe précédent la condition de continuité est alors satisfaite, et l'existence d'un ordre de l'expr. appr. (159) ou $p_{2n}\,\Phi\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ est assurée. A l'aide de ce théorème nous montrerons:

De toute expr. appr. rationnelle on peut en déduire une autre d'ordre plus élevé. Si l'expr. appr. primitive n'est pas osculante, on peut en même temps faire en sorte que la nouvelle expr. appr. ne soit pas de rang plus élevé, ni de degré plus élevé.

D'après les résultats du § 14 la modification qu'il faudra apporter

---

[1]) Comme il suffit encore une fois que $\phi(x, C)$ soit défini pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1, on n'a qu'à faire en sorte, en passant à la limite, que x tende en croissant vers 1.

[2]) Voir la note à la p. 110.

à cet effet dans l'expr. appr. primitive devra consister en un *changement de la première fonction indicatrice remplaçable* (éventuellement l'introduction d'une telle fonction, dans le cas où elle ferait défaut dans l'expression primitive, donc où l'expr. appr. primitive serait osculante). Ensuite, *les fonctions indicatrices arbitrairement remplaçables, s'il y en a, peuvent être laissées de côté*, puisqu'elles n'ont pas d'influence sur l'ordre de l'expr. appr.

Supposons que l'expr. appr. primitive $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ contienne j fonctions indicatrices irremplaçables, j pouvant être nul. Si elle n'est pas osculante, son développement en fraction continue (abstraction faite de quelques fonctions indicatrices arbitrairement remplaçables, si elles existent) peut s'écrire:

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1}\},$$

où $Q_1, Q_2, \ldots, Q_j$ sont irremplaçables. Si elle est osculante (en quel cas $j > 0$), Q_{j+1} n'existe pas et l'expr. appr. est de la forme:

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}.$$

L'ordre m de l'expr. appr. satisfait dans les deux cas à (153) (§ 14, n°. 73), où $\alpha_{j+1} = +\infty$ lorsque l'expr. appr. est osculante. On a donc:

$$m = 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + \delta \tag{154}$$

avec

$$0 \leqq \delta < 2\,\alpha_{j+1}. \tag{155}$$

Le développement en fraction continue de la nouvelle expr. appr. $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ peut dans les deux cas être supposée de la forme

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q'_{j+1}\}.$$

Pour pouvoir appliquer le théorème du § 15 on doit laisser entrer dans Q'_{j+1} une constante, encore à déterminer, de telle façon, que $f'(x) - f(x)$ soit d'ordre m pour chaque valeur de C. Or, ceci peut s'obtenir aisément à l'aide des résultats du § 13, n°. 71. A ce sujet nous avons à distinguer trois cas.

Premier cas: $\delta + 1 < \alpha_{j+1}$; *ceci implique également le cas, où*

l'expr. appr. primitive est osculante, donc où Q_{j+1} *manque*, puisqu'alors $\alpha_{j+1} = +\infty$. Mais le cas $j = 0$ est exclus; en effet, pour $j = 0$ on a, en vertu de (153), $m < 2$, donc $m = 1$, c. à d. que, d'après (154), $\delta = 1$, donc $\delta = \alpha_{j+1}$ et $\delta + 1 > \alpha_{j+1}$.

Formons l'expression

$$\left\{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, \frac{1}{C} p_{2n}^{\delta+1} \right\}^{1)} \tag{166}$$

ou $p_{2n}\, \Phi\left(\frac{p_n}{p_{2n}}, C\right)$. En vertu du théorème du § 13, n°. 71 (où $Q'_{j+1} = \frac{1}{C} p_{2n}^{\delta+1}$ et $\alpha'_{j+1} = \delta + 1$, de sorte que l'on se trouve dans le cas $\alpha'_{j+1} < \alpha_{j+1}$), on a que $\Phi(x, C) - f(x)$ est de l'ordre

$$1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots\ldots + 2\alpha_j + \delta + 1,$$

pour $x = 1$, donc, d'après (154), d'ordre m. D'après le même théorème le quotient $w(x, C)$ de la division de $\Phi(x, C) - f(x)$ par $(1 - x)^m$ devient, pour $x = 1$:

$$w(1, C) = (-1) \frac{C}{[Q_2^2 Q_3^2 \ldots\ldots Q_j^2]_1},$$

donc *une fonction de C linéaire et entière, sans terme connu.* D'après le théorème du § 15, n°. 82, *on peut donc toujours déterminer une valeur de C, différente de zéro, de telle façon que* (166) *devienne une expr. appr. d'ordre plus élevé que le* m^{me}. Il faut pour cela que C satisfasse à (162), donc à:

$$G(1) - (-1)^{j-1} \frac{(4^m - 1)\, C}{[Q_2^2 Q_3^2 \ldots\ldots Q_j^2]_1} = 0,$$

de sorte que l'on trouve pour C:

---

[1]) Dans cette expression on peut remplacer $p_{2n}^{\delta+1}$ par $\chi(p_{2n}, p_n)$, où $\chi(p_{2n}, p_n)$ est une fonction homogène, entière et rationnelle de degré $\delta+1$, non divisible par $p_{2n} - p_n$, du reste arbitrairement choisie. Dans le texte nous vons donné à cette fonction la forme la plus simple $p_{2n}^{\delta+1}$, sans inconvénient pour la généralité du raisonnement. Il est, en effet, aisé de déduire a posteriori de l'expr. appr. d'ordre supérieur au m^{me}, que nous venons de trouver, toute autre expr. appr. d'ordre supérieur au m^{me} (voir les notes au n°. 85).

$$C = (-1)^{j-1} \frac{G(1)[Q_2{}^2 Q_3{}^2 \ldots Q_j{}^2]_1}{4^m - 1} \text{ [1]}. \tag{167}$$

Deuxième cas: $\delta + 1 > \alpha_{j+1}$. On se trouve toujours dans ce cas lorsque $j = 0$, puisqu'alors $\delta = 1$ et $\alpha_{j+1} = 1$.

Formons l'expression

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1} + C(p_{2n} - p_n)^{\delta + 1 - \alpha_{j+1}} p_{2n}{}^{2\alpha_{j+1} - \delta - 1}\right\} \text{ [2]}, \tag{168}$$

que nous représenterons également en abrégé par $p_{2n}\, \Phi\left(\frac{p_n}{p_{2n}}, C\right)$. D'après le théorème du § 13, n°. 71 (où maintenant $\alpha'_{j+1} = \alpha_{j+1}$ et $\gamma = \delta + 1 - \alpha_{j+1}$), $\Phi(x, C) - f(x)$ est d'ordre

$$1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha_{j+1} + \gamma = 1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_j + \delta + 1,$$

donc de nouveau d'ordre m. Or,

$$Q'_{j+1} = Q_{j+1} + C(p_{2n} - p_n)^{\delta + 1 - \alpha_{j+1}} p_{2n}{}^{2\alpha_{j+1} - \delta - 1},$$

de sorte que la fonction U du § 13, n°. 71, est

$$U = C\, p_{2n}{}^{2\alpha_{j+1} - \delta - 1}.$$

Il s'ensuit que $[Q'_{j+1}]_1 = [Q_{j+1}]_1$ et $[U]_1 = C$, de sorte que $\frac{\Phi(x, C) - f(x)}{(1 - x)^m}$ ou $w(x, C)$ devient, pour $x = 1$, en vertu du théorème en question:

$$w(1, C) = (-1)^j \frac{C}{[Q_2{}^2 Q_3{}^2 \ldots Q_j{}^2 Q_{j+1}{}^2]_1},$$

ce qui est encore une fois *une fonction de C linéaire et entière, sans terme connu.* Nous arrivons donc à la même conclusion que ci-dessus, *mais maintenant pour une valeur de C égale à:*

---

[1]) Lorsque C a une autre valeur, l'ordre de la nouvelle expr. appr. est le même que celui de l'expr. appr. primitive, donc m. Il en est de même pour les cas suivants.

[2]) Ici encore on peut remplacer $p_{2n}{}^{2\alpha_{j+1} - \delta - 1}$ par $\chi(p_{2n}, p_n)$, χ étant de degré $2\alpha_{j+1} - \delta - 1$ et non-divisible par $p_{2n} - p_n$. D'ailleurs, les remarques de la note à la page précédente s'appliquent encore ici.

$$C = (-1)^j \frac{G(1)[Q_2^2 Q_3^2 \ldots Q_j^2 Q_{j+1}^2]_1}{4^m - 1}. \tag{169}$$

Ce qui précède s'applique encore lorsque $j = 0$. Alors $\delta = 1$ et $m = 1$. L'expression (168) devient ainsi :

$$Q_1 + C(p_{2n} - p_n),$$

tandis que (169) devient :

$$C = \frac{1}{3} G(1)^{1)}.$$

Troisième cas : $\delta + 1 = \alpha_{j+1}$. Ceci exclut $j = 0$.

Formons, comme dans le second cas, *l'expression* (168), *qui devient maintenant* :

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1} + C p_{2n}^{\alpha_{j+1}}\right\}. \tag{170}$$

Maintenant encore $\Phi(x, C) - f(x)$ est d'ordre m. Alors on a :

$$Q'_{j+1} = Q_{j+1} + C p_{2n}^{\alpha_{j+1}},$$

donc $[Q'_{j+1}]_1 = [Q_{j+1}]_1 + C$. Comme on a encore $[U]_1 = C$, on trouve :

$$w(1, C) = (-1)^j \frac{1}{[Q_2^2 Q_3^2 \ldots Q_j^2 Q_{j+1}]_1} \cdot \frac{C}{[Q_{j+1}]_1 + C}.$$

L'équation (162) devient alors :

$$G(1) - (-1)^j \frac{4^m - 1}{[Q_2^2 Q_3^2 \ldots Q_j^2 Q_{j+1}]_1} \cdot \frac{C}{[Q_{j+1}]_1 + C} = 0.$$

---

[1]) Si $Q_1 = p_{2n}$, on a $f(x) = 1$; donc $G(y) = \frac{f(y) - y f(2y^2 - 1)}{1 - y} = 1$, c. à d. $C = \frac{1}{3}$. La nouvelle expr. appr. devient ainsi $p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n)$. On arrive évidemment à la même expr. appr. en partant de $Q_1 = p_{2n} + A(p_{2n} - p_n)$ $(A \neq \frac{1}{3})$. En effet, alors $f(x) = 1 + A(1 - x)$, $G(y) = 1 + A(1 - 2y - 2y^2)$, $G(1) = 1 - 3A$, $C = \frac{1}{3} - A$.

On déduit de là comme valeur de C, pour laquelle l'expr. appr. (170) *devient d'ordre supérieur au m^{me}:*

$$C = \frac{G(1)\,[Q_2{}^2\,Q_3{}^2 \ldots . Q_j{}^2\,Q_{j+1}{}^2]_1}{(-1)^j(4^m-1) - G(1)\,[Q_2{}^2\,Q_3{}^2 \ldots . Q_j{}^2\,Q_{j+1}]_1}. \qquad (171)$$

Nous devons distinguer ici deux sous-cas.

A. Le dénominateur du second membre de (171) *n'est pas nul.* On trouve alors pour C une valeur finie et différente de zéro.

B. Le dénominateur du second membre de (171) *est nul.* Pour examiner ce cas, nous écrirons (170) sous la forme:

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, \overline{Q}_j\}, \qquad (172)$$

où

$$\overline{Q}_j = Q_j + \frac{(p_{2n} - p_n)^{\alpha_j + \alpha_{j+1}}}{Q_{j+1} + C p_{2n}{}^{\alpha_{j+1}}}.$$

Si l'on pose $C = \frac{1}{C'}$, ceci devient:

$$\overline{Q}_j = Q_j + \frac{C'\,(p_{2n} - p_n)^{\alpha_j + \alpha_{j+1}}}{C'\,Q_{j+1} + p_{2n}{}^{\alpha_{j+1}}}. \qquad (173)$$

L'expr. appr. devient d'ordre supérieur au m^{me} pour

$$C' = \frac{(-1)^j(4^m-1) - G(1)[Q_2{}^2 Q_3{}^2 \ldots . Q_j{}^2 Q_{j+1}]_1}{G(1)\,[Q_2{}^2\,Q_3{}^2 \ldots . Q_j{}^2\,Q_{j+1}{}^2]_1}.$$

Si le dénominateur du second membre de (171) est nul, on trouve $C' = 0$, et (173) devient $\overline{Q}_j = Q_j$, de sorte que (172) se transforme en $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, Q_j\}$. *L'expr. appr d'ordre supérieur au m^{me} est maintenant l'expr. appr. osculante*

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}.$$

Contrairement à ce qui arrivait dans les cas précédents, cette expression est d'ordre plus bas que l'expr. appr. primitive [1]).

---

[1]) L'ordre m_1 de $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}$ est ici plus grand que m, donc en vertu de (154), où $\delta = \alpha_{j+1} - 1$, plus grand que $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + \alpha_{j+1} - 1$, ou plus grand que $2g_1 + \alpha_{j+1} - 1$, où g_1 représente le degré de $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}$. Comme α_{j+1} est au moins égal à 1, on a donc $m_1 > 2g_1$.

On trouve donc dans tous les cas une expr. appr. d'ordre plus élevé que le m^{me}, notamment en modifiant dans l'expr. appr. primitive la première fonction indicatrice remplaçable et en laissant de côté les fonctions indicatrices arbitrairement remplaçables (s'il y en a).

Dans le premier des trois cas que nous avons distingués, la modification peut revenir à ceci, que la première fonction indicatrice remplaçable n'existait pas primitivement (c. à d. que l'expr. appr. primitive est osculante), mais qu'on l'introduit dans la nouvelle expr. appr. Dans ce cas le rang et le degré de la nouvelle expr. appr. deviennent plus grands que ceux de l'expression primitive. Si (toujours dans le premier cas) l'expr. appr. primitive n'est pas osculante, la première fonction indicatrice remplaçable est remplacée par une autre de degré inférieur, ce qui fait que le degré de l'expr. appr. s'abaisse; le rang reste le même ou devient plus petit suivant que l'expr. appr. primitive ne possède pas, ou possède des fonctions indicatrices arbitrairement remplaçables.

Dans le second cas et dans le troisième cas A la première fonction indi-

---

Il n'est pas improbable que ceci est une impossibilité, et alors le sous-cas B du troisième cas ne pourrait pas se présenter. Mais c'est là un point que je n'ai pas pu trancher.

Il est toutefois aisé de se convaincre que les autres cas peuvent réellement se présenter. On verra notamment (voir § 17, n°. 86), que pour chaque rang il existe une expr. appr. osculante. Supposons que pour le $(j+1)^{me}$ rang elle soit $p_{2n} f''\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q''_{j+1} \}$, où Q''_{j+1} est de degré α''_{j+1}. Si m'' est l'ordre de cette expr. appr., $m'' \geqq 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j + \alpha''_{j+1})$. Or, on déduit des résultats du § 14, n°. 78, que l'ordre m_1 de $\{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_j \}$ est égal à $1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha''_{j+1}$ et que l'ordre m de l'expr. appr. primitive $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1} \}$ est égal au plus petit des nombres $1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha_{j+1}$ et $1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha''_{j+1}$, si ces nombres sont inégaux, et dans le cas contraire égal à $1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha''_{j+1} + \gamma$, où γ est l'exposant de la plus haute puissance de $p_{2n} - p_n$ qui divise $Q_{j+1} - Q''_{j+1}$

Si $\alpha_{j+1} > \alpha''_{j+1}$ (ce qui est toujours possible, puisque l'on peut donner à α_{j+1} toute valeur positive et entière), on a donc $m = 1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha''_{j+1}$, d'où résulte, eu égard à (154), $\delta + 1 = \alpha''_{j+1}$. Vu que $\alpha_{j+1} > \alpha''_{j+1}$ il s'ensuit que $\delta + 1 < \alpha_{j+1}$, de sorte que l'on se trouve dans le premier cas.

Si $\alpha_{j+1} = \alpha''_{j+1}$ (ce qui est également toujours possible), on a $m = 1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha + \alpha''_{j+1} + \gamma$, donc $\delta + 1 = \alpha''_{\ \ +1} + \gamma = \alpha_{j+1} + \gamma$. Dans

catrice remplaçable est remplacée par une autre de même degré, le degré et le rang restant le même ou diminuant suivant que etc. (voir ci-dessus).

Dans le troisième cas B la modification dans la première fonction indicatrice remplaçable consiste dans son omission, ce qui fait baisser le degré et le rang.

Nous arrivons donc à cette conclusion, que *le degré et le rang de la nouvelle expr. appr. ne sont plus grands que dans l'expr. appr. primitive que si l'expr. appr. primitive est osculante.*

85. Préceptes pour la formation d'expressions approximatives d'ordres plus élevés. Dans la démonstration du théorème du n° 84 nous avons donné en même temps la description du processus de formation d'expressions approximatives d'ordres plus élevés en partant d'expr. d'ordres plus bas. Résumons encore une fois les résultats obtenus.

---

cette expression γ peut prendre toutes les valeurs entières depuis 0 jusqu'à α''_{j+1}. Si $\gamma > 0$, on a donc $\delta + 1 > \alpha_{j+1}$, c'est à dire qu'on se trouve dans le second cas. Si $\gamma = 0$, on a $\delta + 1 = \alpha'_{j+1}$ et l'on a affaire au troisième cas; l'expr. appr. $\{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_j \}$ n'est pas alors de degré plus élevé que $\{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1} \}$ (puisque toutes deux sont d'ordre $1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha''_{j+1}$), de sorte qu'on se trouve non pas dans le sous-cas B et par conséquent dans le sous-cas A.

Enfin, si $\alpha_{j+1} < \alpha''_{j+1}$, on a $m = 1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha_{j+1}$, donc $\delta + 1 = \alpha_{j+1}$. Comme en outre l'ordre $m_1 = 1 + 2\alpha_2 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha''_{j+1}$ de $\{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_j \}$ est plus grand que l'ordre $m = 1 + 2\alpha_2 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha_{j+1}$ de $\{ Q_1, Q_2, \ldots Q_j, Q_{j+1} \}$, on se trouve dans le troisième cas B. Mais $\alpha_{j+1} < \alpha''_{j+1}$ n'est possible que si $\alpha''_{j+1} > 1$, de sorte que ce cas ne peut pas se présenter lorsque $\alpha''_{j+1} = 1$. Le troisième cas B ne pourrait donc jamais se présenter si dans une expr. appr. osculante toutes les fonctions indicatrices étaient toujours du premier degré, donc si toute expr. appr. osculante était normale (voir § 10, n°. 55).

Mais si une des fonctions indicatrices d'une expr. appr. osculante n'était pas du premier degré, on n'aurait qu'à supprimer les fonctions indicatrices suivantes pour obtenir une expr. appr. osculante $\{ Q_1, Q_2, \ldots Q_j, Q''_{j+1} \}$, dont la dernière fonction indicatrice serait de degré plus élevé que le premier (comme Q_1 est toujours du premier degré, il faudrait pour cela $j > 0$). On aurait alors $\alpha''_{j+1} > 1$ et on pourrait choisir $\{ Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1} \}$ de telle façon, que $\alpha_{j+1} < \alpha''_{j+1}$, et on serait ainsi dans le sous-cas B du troisième cas (en effet, si $\alpha''_{j+1} > 1$ on a $m_1 > 2g_1$ et inversement). On voit donc que *le troisième cas B se présente, et se présente uniquement, lorsqu'il est possible de trouver des expr. appr. dont l'ordre est plus grand que le double du degré, ou bien* (ce qui revient au même), *lorsqu'il peut y avoir des expr. appr. osculantes anomales, c. à d. des expr. appr. osculantes dont les fonctions indicatrices ne sont pas toutes du premier degré.*

Si $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *est une expr. appr. à j fonctions indicatrices irremplaçables, donc (abstraction faite des fonctions indicatrices arbitrairement remplaçables éventuellement existantes) de la forme:*

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1}\right\} \quad ou \quad \left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\right\},$$

suivant qu'elle est osculante ou non (dans le dernier cas on doit poser $\alpha_{j+1} = +\infty$*), et si l'ordre m de ces expr. appr. est égal à* $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + \delta$ *(où l'on a donc* $0 \leqq \delta < 2\alpha_{j+1}$*), on peut former de la façon suivante, dans les divers cas, une expr. appr.* $p_{2n} f'\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ *d'orde supérieur au* m^{me}.

Si $\delta + 1 < \alpha_{j+1}$ *(ce qui comprend le cas où l'expr. appr. primitive est osculante), on forme l'expr. appr.*

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, \frac{1}{C} p_{2n}^{\delta+1}\right\}^{1)}, \tag{166}$$

où

$$C = (-1)^{j-1} \frac{G(1)\,[Q_2^2 . Q_3^2 \ldots Q_j^2]_1}{4^m - 1}. \tag{167}$$

Si $\delta + 1 > \alpha_{j+1}$ *(ce qui comprend le cas* $j = 0$*), on forme l'expr. appr.*

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1} + \right.$$
$$\left. + C(p_{2n} - p_n)^{\delta+1-\alpha_{j+1}} p_{2n}^{2\alpha_{j+1}-\delta-1}\right\}^{2)}, \tag{168}$$

---

[1]) On peut aisément déduire de là toute autre expr. appr. $p_{2n} f''\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$. d'ordre supérieur au m^{me}, c. à d. la forme générale d'une expr. appr. d'ordre plus élevé que le m^{me}. D'après le théorème du § 12, n° 67, il faut et il suffit pour cela que $f''(x) - f(x)$ soit, pour $x = 1$, d'ordre plus élevé que le m^{me}. Toute autre expr. appr. d'ordre plus élevé que le m^{me} est donc de la forme

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, \frac{1}{C} p_{2n}^{\delta+1} + (p_{2n} - p_n)\psi(p_{2n}, p_n), \ldots\right\},$$

où ψ est une fonction arbitraire homogène, entière et rationnelle, de degré δ.

[2]) Toute autre expr. appr. d'ordre supérieur au m^{me} est, pour $\delta + 1 < 2\alpha_{j+1}$, de la forme

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1} + C(p_{2n} - p_n)^{\delta+1-\alpha_{j+1}} p_{2n}^{2\alpha_{j+1}-\delta-1} + \right.$$
$$\left. + (p_{2n} - p_n)^{\delta+2-\alpha_{j+1}} \psi(p_{2n}, p_n), \ldots\right\},$$

où ψ est de degré $2\alpha_{j+1} - \delta - 2$. Pour $\delta + 1 = 2\alpha_{j+1}$ la forme générale devient:

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1} + C(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j+1}}, \ldots\right\};$$

l'expr. appr. $\left\{Q_1, Q_2, \ldots Q_j, Q_{j+1} + C(p_{2n} - p_n)^{\alpha_{j+1}}\right\}$ est alors osculante.

$$C = (-1)^j \frac{G(1)\,[Q_2{}^2\, Q_3{}^2 \ldots Q_j{}^2\, Q_{j+1}{}^2]_1}{4^m - 1}. \tag{169}$$

Si $\delta + 1 = \alpha_{j+1}$, *on forme l'expr. appr.*

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1} + C p_{2n}{}^{\alpha_{j+1}}\right\} \text{ [1]}, \tag{170}$$

où

$$C = \frac{G(1)\,[Q_2{}^2\, Q_3{}^2 \ldots Q_j{}^2\, Q_{j+1}{}^2]_1}{(-1)^j(4^m - 1) - G(1)[Q_2{}^2 Q_3{}^2 \ldots Q_j{}^2 Q_{j+1}]_1}; \tag{171}$$

si le dénominateur de cette dernière expression est nul, (170) *devient:*

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\right\} \text{ [2]}.$$

Dans ce qui précède $G(y) = \dfrac{f(y) - y f(2y^2 - 1)}{(1-y)^m}$, *et l'indice* 1 *indique que dans les expressions entre crochets* p_{2n} *et* p_n *doivent être remplacés par* 1.

§ 17. Formation d'expressions approximatives osculantes.

86. Preuve qu'il existe pour chaque rang une expression approximative osculante. On déduit aisément des résultats du § précédent qu'il existe pour chaque rang une expr. appr. osculante.

Pour former l'expr. appr. osculante de rang 1, nous partons de l'expr. appr. non-osculante p_{2n} du premier ordre. Nous en déduisons de la façon indiquée une expr. appr. du premier rang et d'ordre supérieur au premier; on se trouve ici dans le cas $\delta + 1 > \alpha_{j+1}$ (pour $j = 0$), donc dans le second cas du n°. 84 [3]). On obtient ainsi une expr. appr. de degré 1 et d'ordre plus élevé que 1, donc d'un ordre qui est au moins le double

---

[1]) Toute autre expr. appr. d'ordre supérieur au m^{me} est de la forme

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1} + C p_{2n}{}^{\alpha_{j+1}} + (p_{2n} - p_n)\,\psi(p_{2n}, p_n), \ldots\},$$

où ψ est de degré $\alpha_{j+1} - 1$.

[2]) Toute autre expr. appr. d'ordre supérieur au m^{me} est de la forme

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, \psi(p_{2n}, p_n), \ldots\},$$

où ψ n'est pas divisible par $p_{2n} - p_n$ et de degré $\alpha_{j+1} + 1$ ou de degré plus élevé.

[3]) Comp. p. 116, en particulier la note.

du degré[1]). Cette expr. appr. est donc osculante, en vertu du § 14, n°. 77.

De cette expr. appr. osculante on peut maintenant en déduire une autre, dont le rang est plus élevé de 1. En effet, soit

$$p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}$$

l'expr. appr. osculante de rang j. L'ordre m_1 de cette expr. appr. est égal à

$$m_1 = 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + \delta_1 \quad (\delta_1 \geqq 0).$$

Or, si de la façon indiquée au n°. 84 on forme une expr. appr. d'ordre plus élevé, celle-ci sera

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots Q_j, \frac{1}{C} p_{2n}^{\delta_1 + 1}\right\}. \tag{174}$$

Si cette expr. appr. n'est pas encore osculante, nous en déduirons une autre expr. appr. de même rang et d'ordre plus élevé. L'expr. appr. (174) joue alors le rôle de l'expr. appr. $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1}\}$ du § 16, où l'on a donc $\alpha_{j+1} = \delta_1 + 1$. L'ordre m_2 de $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1}\}$ est plus grand que m, donc:

$$m_2 = 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + \delta_2 \quad (\delta_2 > \delta_1).$$

On a ainsi $\delta_2 + 1 > \alpha_{j+1}$, de sorte que (comme on suppose que (174) n'est pas encore une expr. appr. osculante) dans la formation d'une expr. appr. d'ordre supérieur à celui de (174) on se trouve dans le second cas du n°. 84. Dans ce cas la $(j+1)^{\text{me}}$ fonction indicatrice est remplacée par une autre du même degré. L'ordre devient ainsi:

$$m_3 = 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + \delta_3 \quad (\delta_3 > \delta_2).$$

Maintenant encore $\delta_3 + 1 > \alpha_{j+1}$, de sorte que (si l'expr. appr. nouvellement formée n'est pas encore osculante) dans la formation d'une expr. appr. d'ordre supérieur on se trouve de nouveau dans le même cas. Et cela continue ainsi. Le degré de la $(j+1)^{\text{me}}$ fonction indicatrice

[1]) Dans le cas présent l'ordre est 2, donc le double du degré.

reste toujours $\delta_1 + 1$, tandis que l'ordre de l'expr. appr. devient de plus en plus grand et finit par atteindre ou dépasser la valeur

$$2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + 2(\delta_1 + 1) = \\ = 2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_{j+1})\ ^{1)}.$$

L'expr. appr. est alors devenue osculante, mais de rang $j + 1$.

On peut de cette façon déduire d'une expr. appr. osculante de rang 1 une autre de rang 2, de là une autre encore de rang 3, etc. Par induction complète nous arrivons ainsi à la conclusion suivante:

Pour chaque rang il y a une expr. appr. osculante.

87. Préceptes pour former des expressions approximatives osculantes. En donnant la démonstration du théorème du n°. 86, nous avons en même temps décrit la façon de procéder pour former des expressions osculantes en partant de p_{2n}. La méthode suivie dans ce procédé repose sur les résultats résumés au n°. 85. *Mais dans le procédé du n°. 86 le cas* $\delta + 1 = \alpha_{j+1}$ *ne se présente jamais,* comme nous l'avons vu, *et le cas* $\delta + 1 < \alpha_{j+1}$ *ne se présente que lorsque* $\alpha_{j+1} = +\infty$, *donc lorsque l'expr. appr., d'où se déduit l'autre de degré supérieur, est osculante.*

Par une petite modification nous pouvons maintenant simplifier un peu les préceptes pour la formation d'expr. appr. osculantes de tout rang. Alors que nous avions représenté, dans le n°. 85, par j le nombre des fonctions indicatrices irremplaçables de l'expr. appr. à transformer (sans nous préoccuper de savoir si elle était osculante ou non), de sorte que

---

[1]) Dans la dernière transformation l'ordre de l'expr. appr. monte d'une quantité plus petite que $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + 2(\delta_1 + 1)$ à une quantité égale à ou plus grande que $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + 2(\delta_1 + 1)$, donc à $2(1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots + \alpha_j) + (2\delta_1 + 2 + \delta')$, où $\delta' \geqq 0$. Comme l'ordre commence par $2(1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_j) + \delta_1$, il augmente de $\delta_1 + \delta' + 2$ (pour arriver d'une expr. appr. osculante de j^{me} rang à une autre de $(j + 1)^{me}$ rang). Admettant que chaque transformation, sauf la dernière, ne fait augmenter l'ordre que d'une unité et que la dernière transformation, qui fait augmenter l'ordre au moins de $\delta' + 1$, ne donne aussi que cette augmentation, on devra donc faire $\delta_1 + 2$ transformations. Le nombre de transformations deviendrait toutefois plus petit, si dans certaines d'entr'elles l'ordre croissait d'une quantité plus grande que nous n'admettons ici. Mais je n'ai pas pu établir si cela était possible (voir n°. 90).

Si toute expr. appr. osculante était normale (voir n°. 90), on aurait $\alpha_{j+1} = 1$, donc $\delta_1 = 0$ (et de même $\delta' = 0$). Alors il faudrait donc au plus deux transformations pour passer d'une expr. appr. osculante à l'expr. appr. osculante suivante.

son rang était j ou $j+1$, nous allons maintenant appeler toujours j le rang de l'expr. appr. à transformer (ce qui fait que le nombre de ses fonctions indicatrices irremplaçables devient j ou $j-1$). Dans l'équation (169) on doit donc remplacer j par $j-1$, ce qui donne une concordance complète avec (167). Si dans (166) on pose encore $\delta+1=\varepsilon$ et dans (168) $\delta+1-\alpha_{j+1}=\varepsilon$, on trouve la *règle suivante pour la formation d'expressions approximatives osculantes.*

Pour former des expr. appr. osculantes de tout rang on part de l'expr. appr. p_{2n} *et au moyen d'une expr. appr. déjà trouvée*

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}$$

on en forme une autre de degré plus élevé de l'une des deux façons suivantes, selon les circonstances:

1. *Si l'ordre m de* $\{Q_1, Q_2, \ldots Q_j\}$ *est égal à* $1+2\alpha_2+2\alpha_3+\ldots+$ $+2\alpha_{j-1}+\alpha_j+\varepsilon$, *où* $0<\varepsilon\leqq\alpha_j$ (*de sorte que cette expr. appr. n'est pas osculante*), *on forme l'expr. appr. de même rang*

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, Q_j+C(p_{2n}-p_n)^{\varepsilon}p_{2n}^{\alpha_j-\varepsilon}\}. \tag{175}$$

2. *Si l'ordre m de* $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}$ *est égal à* $1+2\alpha_2+2\alpha_3+\ldots+$ $+2\alpha_{j-1}+2\alpha_j+\varepsilon$, où $\varepsilon>0$ (*de sorte que cette expr. appr. est osculante*), *on forme l'expr. appr. suivante, d'un rang plus élevé d'une unité:*

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_{j-1}, Q_j, \frac{p_{2n}^{\varepsilon}}{C}\right\}. \tag{176}$$

Dans les deux cas

$$C=(-1)^{j-1}\frac{G(1)[Q_2^2Q_3^2\ldots Q_j^2]_1}{4^m-1}. \tag{177}$$

Remarquons encore que *de toutes les expr. appr., que l'on obtient de cette manière, l'ordre est au moins égal au double du degré, diminué du degré de la dernière fonction indicatrice.* Cela résulte du fait, qu'il en est ainsi pour l'expr. appr. p_{2n}, dont on part, et que cela reste ainsi dans toutes les transformations.

Il résulte en outre du procédé que nous venons de décrire, que *les fonctions indicatrices d'expr. appr. osculantes, donc les fonctions indicatrices irremplaçables, ont pour coefficients des nombres rationnels.*

88. Problème de la détermination de l'expression générale de la fonction indicatrice irremplaçable Q_i. Nous avons exposé aux

n°s. 86 et 87 comment on peut former des expr. appr. osculantes de rang aussi élevé que l'on veut. Par là nous avons en même temps indiqué comment on peut former des fonctions indicatrices irremplaçables de rang quelconque. Ce qui serait le plus désirable ce serait évidemment:

Former une expression générale pour l'expr. appr. osculante de j^{me} rang.

Ou bien, ce qui revient au même:

Trouver une expression générale pour la j^{me} fonction indicatrice irremplaçable Q_j [1]).

Mais je ne suis pas parvenu à résoudre ce problème.

89. Conclusion à tirer de la solution du problème. Si l'on avait trouvé une expression générale pour les expr. appr. osculantes, on pourrait en déduire immédiatement l'ordre de toute expr. appr. développée en fraction continue; il suffirait d'appliquer les résultats du § 14, n°. 78. Soit, en effet, l'expr. appr. à examiner

$$\left\{Q_1', Q_2', \ldots, Q'_i\right\},$$

laquelle est de rang i (les degrés des fonctions indicatrices étant 1, $\alpha_2', \ldots, \alpha_i'$); il suffit de la comparer avec l'expr. appr. osculante

$$\left\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i, Q_{i+1}\right\}$$

de rang $i+1$ (et dont les degrés des fonctions indicatrices sont 1, $\alpha_2, \ldots, \alpha_{i+1}$) pour trouver:

---

[1]) Si l'on a trouvé une pareille expression générale pour Q_j, on peut former la fraction continue infinie $\{Q_1, Q_2, Q_3, \ldots\}$. On peut s'attendre à ce qu'elle soit convergente pour toute valeur de n égale ou supérieure à 1 et qu'elle ait comme limite la circonférence du cercle. Mais je n'ai pas pu fournir la preuve.

Comme $2\pi = p_{2n} \frac{arc\,cos\,x}{\sqrt{1-x^2}}$, où $x = \frac{p_n}{p_{2n}}$ (voir note 2, p. 28), le problème est le même que celui-ci: développer la fonction $\frac{arc\,cos\,x}{\sqrt{1-x^2}}$ en une fraction continue infinie de la forme:

$$q_1 + \cfrac{(1-x)^{1+\alpha_2}}{q_2 + \cfrac{(1-x)^{\alpha_2+\alpha_3}}{q_3 + \cdots}}$$

où $q_1, q_2, q_3, \ldots$ sont des fonctions de x entières et rationnelles, non divisibles par $1-x$, q_1 étant d'ailleurs de degré 1 et q_j au plus de degré α_j.

Si l'expr. appr. $\{Q_1', Q_2', \ldots, Q_i'\}$ *concorde par ses* j *premières fonctions indicatrices avec l'expr. appr. osculante* $\{Q_1, Q_2, \ldots Q_i, Q_{i+1}\}$, *mais s'en écarte par la* $(j+1)^{me}$, *l'ordre de* $\{Q_1', Q_2', \ldots, Q_i'\}$ *est égal au plus petit des deux nombres*

$$1 + 2\alpha_2 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha_{j+1} \text{ et } 1 + 2\alpha_2 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha'_{j+1},$$

s'ils sont inégaux; autrement, il est égal à

$$1 + 2\alpha_2 + \ldots + 2\alpha_j + \alpha_{j+1} + \gamma,$$

où γ *est l'exposant de la plus haute puissance de* $p_{2n} - p_n$ *qui divise* $Q'_{j+1} - Q_{j+1}$.

Pour $j = i$ on en déduit comme cas particulier ($\alpha'_{j+1} = +\infty$):

L'ordre de l'expr. appr. osculante $\{Q_1, Q_2, \ldots Q_i\}$ *est égal à*

$$1 + 2\alpha_2 + \ldots + 2\alpha_i + \alpha_{i+1} = 2g + \alpha_{i+1} - 1,$$

où g *représente le degré de* $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$.

On peut en déduire réciproquement:

Si l'ordre de l'expr. appr. osculante $\{Q_1, \ldots, Q_i\}$ *est égal à* $2g + \delta$ $(\delta \geqq 0)$, *le degré de la dernière fonction indicatrice* Q_{i+1} *de l'expr. appr. de* $(i+1)^{me}$ *rang, c. à d. le degré de la* $(i+1)^{me}$ *fonction indicatrice irremplaçable, est égal à* $\delta + 1$.

Comme cas particulier ($\delta = 0$) on a encore:

Si l'ordre de l'expr. appr. osculante $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_i\}$ *est égal au double de son degré, la fonction indicatrice* Q_{i+1} *est linéaire, et réciproquement.*

90. Toute expression approximative osculante est-elle normale? *Les degrés des expr. appr. successives sont*

$$1,\ 1 + \alpha_2,\ 1 + \alpha_2 + \alpha_3,\ 1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4,\ \textit{etc.}$$

où $1, \alpha_2, \alpha_3$, *etc. représentent les degrés des fonctions indicatrices irremplaçables.*

Une question, qui se pose maintenant, et dont je crois que la réponse est négative, sans cependant pouvoir en fournir la preuve, est celle-ci:

Parmi les nombres $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \ldots$ (*les degrés des fonctions indicatrices irremplaçables*), *peut-il y en avoir qui sont plus grands que* 1?[1])

---

[1]) Cette question a déjà été touchée dans la note 1 à la p. 117 et dans la note 1 à la p. 123.

Si cette question doit effectivement être tranchée négativement, c. à d. si toute expr. appr. osculante est normale (voir § 10, n°. 55), les degrés des expr. appr. osculantes successives deviennent 1, 2, 3, 4, etc., de sorte qu'*il n'y aurait pas seulement une expr. appr. osculante pour chaque rang, mais aussi pour chaque degré; l'ordre d'une expr. appr. osculante serait alors toujours le double du degré*[1]). Mais si pour une expr. appr. osculante on avait p. ex. $\alpha_{j+1} > 1$, il n'y aurait pas d'expr. appr. osculante de degré $1+\alpha_2+\alpha_3+\ldots\ldots+\alpha_j+1$; chaque expr. appr. de ce degré serait alors d'ordre plus bas que l'expr. appr. osculante de j^{me} rang, qui est de degré plus bas, savoir de degré $1+\alpha_2+\alpha_3+\ldots\ldots+\alpha_j$.

Remarquons encore que, ainsi que nous le verrons aux paragraphes suivants, *les nombres* α_2, α_3 *et* α_4 *sont égaux à* 1.

Une autre question encore, que je dois également laisser indécise, est celle-ci:

Se peut-il que dans l'algorithme pour la formation d'expressions approximatives osculantes de degrés de plus en plus élevés, décrit au n°. 87, l'ordre augmente dans une transformation d'une quantité plus grande que 1*?* [2])

Par cet algorithme il est fait en sorte que l'ordre croît chaque fois au moins d'une unité, de sorte qu'il n'est pas improbable que cet accroissement est toujours de 1. Dans tous les cas on verra aux paragraphes suivants qu'il en est ainsi dans la formation d'expr. appr. osculantes jusqu'à

---

[1]) *Dans tous les cas l'ordre ne saurait dépasser le triple du degré.* En effet, l'ordre est l'exposant de la plus haute puissance de $1-y$ qui divise $f(y)-y\,f(2y^2-1)$. Si donc $f(y)=\dfrac{T_0(y)}{T_1(y)}$, où T_0 et T_1 sont des fonctions entières et rationnelles, T_0 est au plus de degré g (si g est le degré de l'expr. appr.) et T_1 au plus de degré $g-1$; or, on a:

$$f(y)-y\,f(2y^2-1)=\frac{T_0(y)}{T_1(y)}-\frac{y\,T_0(2y^2-1)}{T_1(2y^2-1)}=$$
$$=\frac{T_0(y)\,T_1(2y^2-1)-y\,T_0(2y^2-1)\,T_1(y)}{T_1(y)\,T_1(2y^2-1)}.$$

Le numérateur de la dernière fraction est au plus de degré $3g$ et n'est donc certainement pas divisible par une puissance de $1-y$, dont l'exposant est supérieur à $3g$.

Mais si toute expr. appr. est normale, l'ordre ne peut pas dépasser $2g$, ce qui implique donc une limitation de l'ordre beaucoup plus avancée.

[2]) Cette question a déjà été touchée dans la note 1 à la p. 123.

celles du 3me rang inclus. Mais si la réponse générale était négative, de sorte que même dans la transformation qui rend osculante une expr. appr. l'augmentation de l'ordre ne serait que d'une unité, l'ordre de toute expr. appr. osculante serait égal au double de son degré [1]) et tous les nombres $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \ldots$ seraient égaux à 1. Il s'ensuit:

Si la réponse à la seconde question était négative, il en serait de même pour la réponse à la première question.

Remarquons encore que dans ce cas l'algorithme du n°. 87 fournirait à tour de rôle une expr. appr. osculante et une expr. appr. non-osculante, à commencer par une expr. appr. non-osculante (savoir p_{2n}).

91. Quelles expressions approximatives osculantes fournissent une limite inférieure? Voici une autre question encore:

Pour quels rangs l'expr. appr. osculante est-elle une limite inférieure et pour quels rangs est-elle une limite supérieure; en d'autres termes, pour quels rangs l'expr. appr. osculante est-elle plus petite que la circonférence du cercle, pour des valeurs de n suffisamment grandes, et pour quels rangs est-elle plus grande? [2])

Cette question est directement liée à celle de savoir quels sont les signes de $[Q_2]_1$, $[Q_3]_1$, $[Q_4]_1$, *etc. pour les expr. appr. osculantes.* En effet, si $p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right) = \{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}$ est une expr. appr. osculante et qu'on en déduise, de la façon indiquée au n° 87, l'expr. appr. osculante $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1}\}$, on a $[Q_{j+1}]_1 = \frac{1}{C}$, où C a la valeur indiquée par (177); il en est ainsi notamment après la première application de la transformation à $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}$ et cela reste ainsi dans les transformations suivantes, puisqu'on ne fait qu'ajouter à la $(j+1)$me fonction indicatrice des termes qui contiennent le facteur $p_{2n} - p_n$ et qui disparaissent donc lorsqu'on remplace p_{2n} et p_n par 1. On trouve ainsi:

$$[Q_{j+1}]_1 = (-1)^{j-1} \frac{4^m - 1}{G(1)\,[Q_2{}^2 Q_3{}^2 \ldots Q_j{}^2]_1},$$

d'où:

$$G(1) = (-1)^{j-1} \frac{4^m - 1}{[Q_2{}^2 Q_3{}^2 \ldots Q_j{}^2 Q_{j+1}]_1}.$$

---

[1]) Voir note 1, p. 123. La grandeur δ' qui figure à cet endroit serait alors nulle.

[2]) Pour les trois rangs les plus bas on a affaire à une limite inférieure (voir §§ 18, 19 et 20).

On voit par là que $G(1)$ a le même signe que $(-1)^{j-1}[Q_{j+1}]_1$ [1]).

Or, d'après l'équation (105) (§ 9, n°. 48), lorsque n est suffisamment grand l'erreur $2\pi - p_{2n} f\left(\frac{p_n}{p_{2n}}\right)$ de l'expr. appr. a le même signe que $G(1)$, donc, d'après ce que nous avons trouvé ci-dessus, le signe de $(-1)^{j-1}[Q_{j+1}]_1$. Comme on a affaire à une limite inférieure dans le cas d'une erreur positive et à une limite supérieure dans le cas d'une erreur négative, on trouve:

Si $\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j, Q_{j+1}\}$ *est une expr. appr. osculante,*

$$\{Q_1, Q_2, \ldots, Q_j\}$$

est une limite inférieure ou supérieure, suivant que $(-1)^{j-1}[Q_{j+1}]_1$ *est positif ou négatif* [2]).

Si le problème posé au n°. 88 est résolu et qu'on ait donc trouvé une expression générale pour la j^{me} fonction indicatrice remplaçable, le signe de $[Q_{j+1}]_1$ est également connu et par là on a trouvé la relation entre le signe de l'erreur et le rang d'une expr. appr. osculante. Les questions suggérées au n°. 90 sont donc également résolues.

Pour finir je pose encore la question suivante, dont la réponse, pour autant que je puisse en juger, ne découle pas directement de la connaissance de l'expression générale pour la j^{me} fonction indicatrice irremplaçable:

Toute expr. appr. osculante est-elle permanente monotone? [3])

Pour les trois rangs les plus bas la réponse est affirmative (voir §§ 18, 19 et 20).

§ 18. Expressions approximatives de premier rang.

92. Ordre d'une expression approximative linéaire quelconque. Dans ce § nous allons examiner de près les expr. appr. de premier rang. Celles-ci sont de la forme $\{Q_1\} = Q_1$, donc en même temps de premier

---

[1]) Si l'on ne dispose pas d'une expression générale pour Q_j, mais qu'on ne forme que les expr. appr. osculantes des rangs successifs, on ne déduira pas évidemment le signe de $G(1)$ de celui de $[Q_{j+1}]_1$, mais on fera plutôt l'inverse. Mais notre but n'est que de montrer le rapport entre la question proposée et les signes de $[Q_2]_1$, $[Q_3]_1$, etc.

[2]) Voir la note précédente.

[3]) Pour la définition de la monotonie permanente, voir § 5, n°. 24.

degré ou *linéaires*; inversement une expr. appr. linéaire est de premier rang. Une pareille expr. appr. est de la forme

$$p_{2n} + A(p_{2n} - p_n) = p_{2n}[1 + A(1 - x)], \tag{178}$$

où $x = \frac{p_n}{p_{2n}}$. On a donc:

$$f(x) = 1 + A(1 - x), \tag{179}$$

d'où il suit:

$$\begin{aligned} f(y) - yf(2y^2 - 1) &= (1 - y)[1 + A - 2Ay(1 + y)] = \\ &= (1 - y)[1 - 3A + 2A(1 - y)(2 + y)]. \end{aligned} \tag{180}$$

En général $f(y) - yf(2y^2 - 1)$ n'est donc divisible que par $1 - y$, d'où résulte:

En général (pour $A \neq 3$) une expr. appr. linéaire est du premier ordre.

93. Expression approximative osculante de premier rang. L'expr. appr. (178) devient d'ordre supérieur au premier lorsque $f(y) - yf(2y^2 - 1)$ devient divisible par $(1 - y)^2$, ce qui est le cas pour $A = \frac{1}{3}$. Alors l'équation (180) se transforme en:

$$f(y) - yf(2y^2 - 1) = \tfrac{2}{3}(1 - y)^2(2 + y). \tag{181}$$

Il suit de là que maintenant $f(y) - yf(2y^2 - 1)$ n'est divisible que par $(1 - y)^2$. L'expr. appr. est donc du second ordre et par conséquent osculante. On a ainsi:

L'expr. appr. osculante du premier rang est:

$$\mathbf{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n)}; \tag{182}$$

elle est du **second ordre.**

L'ordre de cette expr. appr. est le double de son degré. Il en résulte, d'après les résultats du § 17, n°. 89, que *l'expr. appr. osculante de second rang est normale.*

Pour l'expr. appr. (182) il résulte de (181):

$$G(y) = \frac{f(y) - yf(2y^2 - 1)}{(1 - y)^2} = \frac{2}{3}(2 + y),$$
$$G(1) = 2.$$

$G(y)$, donc aussi $f(y) - yf(2y^2 - 1)$, est par conséquent positif

pour toute valeur de y comprise entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1, de sorte que, d'après le § 8, n°. 41, l'expr. appr. est une limite inférieure monotone permanente. Puis, on déduit de (112) (§ 9, n°. 52), où $m = 2$ et $G(1) = 2$, que l'erreur de l'expr. appr. est à peu près égale à $\frac{\pi^5}{240\, n^4}$. Nous trouvons ainsi:

L'expr. appr. osculante (182) *de premier rang est une* **limite inférieure** *monotone permanente; pour chaque valeur de n* [1]) *on a donc:*

$$2\pi > p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n)\ ^{2}).$$

Pour des valeurs de n qui ne sont pas trop petites l'erreur de l'expr. appr. est à peu près égale à:

$$\frac{\pi^5}{240\, n^4} = 1{,}275\, n^{-4} \textit{ environ}\ ^{3}).$$

---

[1]) Voir note 1, p. 24.

[2]) C'est le Theor. VII, Prop. VII de Huygens.

[3]) La valeur approchée de l'erreur, mentionnée en premier lieu, $\frac{\pi^5}{240\, n^4}$, jouit de cette propriété, que son rapport à la valeur exacte de l'erreur tend indéfiniment vers 1, à mesure que n augmente. Dans la valeur mentionnée en second lieu $\frac{\pi^5}{240}$ est arrondi à 1,275. La même remarque s'applique aux valeurs mentionnées pour l'erreur dans les autres expr. appr.

Dans la détermination de l'erreur de l'expr. appr. (aussi bien de celle-ci que des suivantes) on peut aussi appliquer les considérations de la note 1, p. 63, revenant à un développement en série de l'expr. appr. et à la comparaison de celle-ci avec la série (71) pour 2π dans le § 7, n°. 35. On arrive ainsi également à l'équation (111), donc à la valeur approchée (112) pour l'erreur, où la grandeur $\frac{G(1)}{4^m - 1}$ est toutefois remplacée par $C_m - D_m$, C_m et D_m représentant les premiers coefficients non identiques dans les développements en série pour 2π et pour l'expr. appr. L'erreur peut donc encore s'écrire approximativement:

$$\frac{\pi^{2m+1}(C_m - D_m)}{2^{3m-1}\, n^{2m}}.$$

Dans le cas présent l'expr. appr. est déjà mise sous la forme de développement en série en question et l'on a $C_m = C_2 = \frac{2}{15}$, $D_m = D_2 = 0$; on trouve ainsi pour l'erreur la même valeur que dans le texte.

94. Examen plus approfondi du cas $A \neq \frac{1}{3}$. Examinons maintenant le cas où $A \neq 3$, c. à d. le cas où l'expr. appr. n'est pas osculante et de premier ordre. De (180) on déduit alors:

$$G(y) = \frac{f(y) - y f(2y^2 - 1)}{1 - y} = 1 + \frac{3}{2} A - 2 A \left(y + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (183)$$

$$G(1) = 1 - 3 A. \quad (184)$$

Cette dernière équation, mise en rapport avec (112), apprend:

Pour $A \neq 3$ et pour des valeurs pas trop petites de n l'erreur de l'expr. appr. (178) *est à peu près égale à*

$$\frac{\pi^3 (1 - 3 A)}{12 n^2} = 2{,}584 (1 - 3 A) n^{-2} \; env. \quad (185)$$

On voit par l'équation (183) que pour des valeurs de y, comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1, $G(y)$ est compris entre $1 - A\sqrt{2}$ et $1 - 3A$. Si les deux derniers nombres ont le même signe, $G(y)$ ne peut pas changer de signe pour les valeurs mentionnées de y et l'expr. appr. est (d'après le § 8, n°. 41) monotone permanente. Tel est donc le cas si $A < \frac{1}{3}$, en quel cas $G(y)$ est toujours positif et on a une limite inférieure monotone permanente [1]; il en est de même si $A \geqq \frac{1}{2}\sqrt{2}$, en quel cas $G(y)$ est toujours négatif ou nul et on a donc une limite supérieure monotone permanente. Il résulte ensuite de (184) qu'on a une limite inférieure pour $A < \frac{1}{3}$ et une limite supérieure pour $A > \frac{1}{3}$. Si l'on met ce résultat en rapport avec ce qui a été trouvé au n°. 93, on en déduit:

[1]) Le fait, que pour $A < \frac{1}{3}$ on a affaire à une limite inférieure permanente, résulte encore immédiatement de ceci, que pour $A < \frac{1}{3}$ l'expr. appr. donne un résultat plus petit que pour $A = \frac{1}{3}$, et que déjà dans le dernier cas on a une limite inférieure permanente. On ne reconnaît toutefois pas par là la monotonie permanente de l'expr. appr. (178) pour $A < \frac{1}{3}$.

L'expr. appr. linéaire $p_{2n} + A(p_{2n} - p_n)$ *fournit une limite inférieure pour la circonférence du cercle si* $A \leqq \frac{1}{3}$; *l'expr. appr. est alors monotone permanente. L'expr. appr. fournit une limite supérieure si* $A > \frac{1}{3}$; *dans ce cas elle n'est monotone permanente que si* $A \geqq \frac{1}{2}\sqrt{2}$.

95. Limite supérieure monotone permanente la plus précise. Comme l'expr. appr. (178) est d'autant plus petite que A est plus petit, on trouve, en vertu de ce qui a été dit au n°. 94:

La **limite supérieure** *monotone permanente la plus précise est*:

$$\mathbf{p_{2n} + \frac{1}{2}\sqrt{2}\,(p_{2n} - p_n)}\,; \tag{186}$$

elle est du **premier ordre.**

Dans cette expr. appr. $G(y) = 0$ pour $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$, ce qui signifie que *pour* $n = 2$ *l'expr. appr.* (186) *fournit le même résultat que pour* $n = 1$; elle donne d'ailleurs toujours un résultat plus faible lorsqu'on attribue à n une valeur deux fois plus grande. Pour $n = 2$ l'expr. appr. est donc tout aussi précise que pour $n = 1$; on peut ainsi prévoir un *minimum de précision pour une valeur de n comprise entre* 1 *et* 2, et ce minimum existe réellement [1]). Nous avons donc ici un cas, où la monotonie per-

---

[1]) L'existence d'une erreur maximum pour une valeur de n différente de 1 se reconnaît immédiatement pour $A = \frac{1}{2}\sqrt{2}$ et pour des valeurs de A comprises entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}\sqrt{2}$; en effet, l'expr. appr. est alors une limite supérieure, de sorte que pour des grandes valeurs de n l'expr. appr. diminue lorsque n augmente, tandis que pour $n = 2$ le résultat est égal ou supérieur à celui pour $n = 1$. D'après cela on peut prévoir aussi l'existenee d'un tel maximum pour des valeurs de A qui sont plus grandes que $\frac{1}{2}\sqrt{2}$, mais ne dépassent pas une certaine limite.

Voici comment on peut trouver pour quelles valeurs de A ce maximum existe encore et où ce maximum est situé. L'expr. appr. peut s'écrire:

$$p_{2n} + A(p_{2n} - p_n) = (1 + A)\,p_{2n} - A\,p_n = 4n(1 + A)\sin\frac{\pi}{2n} - 2n\,A\sin\frac{\pi}{n}.$$

manente n'est pas toujours accompagnée d'une diminution de l'erreur, lors du remplacement de n par un nombre plus grand (voir note 2, p. 26). Même en approximation grossière l'erreur, pour des valeurs

---

Si l'on pose $\frac{\pi}{2n} = \alpha$, de sorte que α (c. à d. le demi-angle au centre du polygone à $2n$ côtés) augmente de 0 à $\frac{\pi}{2}$ lorsque n diminue de ∞ à 1, ceci devient:

$$\pi \left\{ \frac{2}{\alpha}(1+A)\sin\alpha - \frac{1}{\alpha} A \sin 2\alpha \right\} = f(\alpha).$$

En différentiant on trouve:

$$f'(\alpha) = \frac{\pi}{\alpha^2} \left\{ -2(1+A)\sin\alpha + 2\alpha(1+A)\cos\alpha + A\sin 2\alpha - 2\alpha A\cos 2\alpha \right\}.$$

L'augmentation ou la diminution de $f(\alpha)$ dépend du signe de $f'(\alpha)$ ou du signe de $\frac{1}{\pi}\alpha^2 f'(\alpha)$; nous représenterons cette dernière expression par $\phi(\alpha)$. On a alors:

$$\phi(\alpha) = -2(1+A)\sin\alpha + 2\alpha(1+A)\cos\alpha + A\sin 2\alpha - 2\alpha A\cos 2\alpha,$$
$$\phi'(\alpha) = -2\alpha(1+A)\sin\alpha + 4\alpha A\sin 2\alpha =$$
$$= 2\alpha\sin\alpha\,[-1 + (4\cos\alpha - 1)A].$$

Dans cette expression $-1 + (4\cos\alpha - 1)A$ peut prendre toutes les valeurs comprises entre $-1 - A$ et $-1 + 3A$.

Si $A > \frac{1}{3}$, il y a une seule valeur de α, comprise entre 0 et $\frac{\pi}{2}$, et que nous appellerons α_2, pour laquelle $\phi'(\alpha) = 0$; c'est:

$$\alpha_2 = \arccos\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4A}\right).$$

Alors $\phi'(\alpha)$ est positif pour $\alpha < \alpha_2$ et négatif pour $\alpha > \alpha_2$. Si α augmente de 0 à $\frac{\pi}{2}$, $\phi(\alpha)$ commence par augmenter à partir de 0, atteint pour $\alpha = \alpha_2$ un maximum (qui est donc positif), pour décroître ensuite continuellement jusqu'à $-2(1+A) + \pi A$. C'est donc le signe de cette dernière expression, c. à d. la circonstance que A est plus grand ou plus petit que $\frac{2}{\pi - 2} = 1{,}75194$, qui détermine si $\phi(\alpha)$ reste toujours positif, ou bien finit par devenir négatif. Dans le premier cas $f'(\alpha)$ est toujours positif, de sorte que $f(\alpha)$ va continuellement en croissant. Dans le second cas $\phi(\alpha)$ prend la valeur zéro pour une certaine valeur de α, comprise entre 0 et $\frac{\pi}{2}$, et que nous appellerons α_1, de sorte que $f'(\alpha)$ est positif pour $\alpha < \alpha_1$ et négatif pour $\alpha > \alpha_1$; par conséquent $f(\alpha)$ commence par

de n comprises entre 1 et 2, ne se comportera donc pas suivant l'expression (185) établie pour cela, mais, à cause que l'erreur diminue de nouveau lorsque n diminue et se rapproche de 1 (alors que (185) continue

---

croître, atteint pour $\alpha = \alpha_1$ une va'eur maximum, et décroît ensuite; pour $\alpha = \alpha_1$ l'erreur est donc négative et maximum en valeur absolue.

Si $-1 \leqq A \leqq \frac{1}{3}$, $\phi'(\alpha)$ est toujours négatif ou nul, de sorte que $\phi(\alpha)$ décroît lorsque α augmente. Comme $\phi(0) = 0$, $\phi(\alpha)$, donc aussi $f'(\alpha)$, est toujours négatif, de sorte que $f(\alpha)$ diminue toujours lorsque α augmente.

Si $A < -1$, il y a de nouveau une seule valeur α_2 entre 0 et $\frac{\pi}{2}$ pour laquelle $\phi'(\alpha) = 0$, mais maintenant $\phi'(\alpha)$ est négatif pour $\alpha < \alpha_2$ et positif pour $\alpha > \alpha_2$. Si α croît de 0 à $\frac{\pi}{2}$, $\phi(\alpha)$ commence à décroître à partir de 0, atteint pour $\alpha = \alpha_2$ un minimum (qui est donc négatif) et croît ensuite continuellement jusqu'à $-2(1+A)+\pi A$, laquelle valeur est encore négative. Alors $\phi(\alpha)$, et par suite aussi $f'(\alpha)$, est toujours négatif, de sorte que $f(\alpha)$ diminue toujours lorsque α augmente.

Nous trouvons donc, en réintroduisant n:

Si n croît de 1 à ∞, l'expr. appr. $p_{2n} + A(p_{2n} - p_n)$ augmente continuellement lorsque $A \leqq \frac{1}{3}$ et diminue continuellement lorsque $A \geqq \frac{2}{\pi - 2} =$ 1,75194. *Si $\frac{1}{3} < A < \frac{2}{\pi - 2}$, l'expr. appr. croît d'abord, atteint un maximum pour une certaine valeur de n, que nous appellerons n_1, et décroît ensuite continuellement; pour $n = n_1$ l'erreur est négative (c. à d. que l'expr. appr. est trop grande) et maximum en valeur absolue.*

La grandeur α_1 mentionnée ci-dessus, pour laquelle $\phi(\alpha_1) = 0$, est une fonction de A. Pour voir comment α_1 change avec A, nous allons déterminer la dérivée $\frac{d\alpha_1}{dA}$ par

$$\frac{\partial \phi}{\partial \alpha_1} \frac{d\alpha_1}{dA} + \frac{\partial \phi}{\partial A} = 0.$$

Dans cette équation

$$\frac{\partial \phi}{\partial \alpha_1} = 2\alpha_1 \sin \alpha_1 [-1 + (4 \cos \alpha_1 - 1) A]$$

et, comme $\phi(\alpha_1) = 0$,

$$\frac{\partial \phi}{\partial A} = -2 \sin \alpha_1 + 2\alpha_1 \cos \alpha_1 + \sin 2\alpha_1 - 2\alpha_1 \cos 2\alpha_1 = \frac{2}{A}(\sin \alpha_1 - \alpha_1 \cos \alpha_1),$$

de sorte qu'on trouve:

$$\frac{d\alpha_1}{dA} = \frac{tg\alpha_1 - \alpha_1}{A\alpha_1 \, tg\, \alpha_1 [1 - (4 \cos \alpha_1 - 1) A]}.$$

encore à augmenter dans ces conditions), on peut prévoir que, *si* $A = \frac{1}{2}\sqrt{2}$ *et si* n *est peu différent de* 1, *la formule* (185) *fournit une valeur beaucoup trop grande pour l'erreur*; et il en est réellement ainsi.

Comme $1 - (4 \cos \alpha_2 - 1) A = 0$ et que $\alpha_1 > \alpha_2$, on a $1 - (4 \cos \alpha_1 - 1) A > 0$, de sorte que (comme $tg\, \alpha_1 > \alpha_1$) $\frac{d\alpha_1}{dA}$ est positif. Il s'ensuit que, si A augmente, α_1 augmente aussi, de sorte que n_1 diminue. Pour $A = \frac{1}{3}$ on a $n_1 = \infty$ et pour $A = \frac{2}{\pi - 2}$ on a $n_1 = 1$, de sorte que:

Si A *croît de* $\frac{1}{3}$ *à* $\frac{2}{\pi - 2}$, *la valeur de* n_1 *pour laquelle l'expr. appr. est maximum décroît continuellement de* ∞ *à* 1; *en même temps le maximum croît de* 2π *à* $\frac{4\pi}{\pi - 2}$.

Cette dernière circonstance résulte simplement du fait, que l'expr. appr. augmente avec A.

Si $\frac{1}{3} < A < \frac{1}{2}\sqrt{2}$, l'expr. appr. est plus grande pour $n = 2$ que pour $n = 1$ de sorte que dans ce cas n_1 est compris entre 1 et 2.

Examinons encore la question de l'unilatéralité. A ce sujet nous avons déjà reconnu que pour $A \leqq \frac{1}{3}$ on a une limite inférieure monotone permanente et pour $A \geqq \frac{1}{2}\sqrt{2}$ une limite supérieure monotone permanente.

Mais si $\frac{1}{3} < A < \frac{1}{2}\sqrt{2}$, on a une limite supérieure, qui n'est pas monotone permanente, mais peut pourtant être encore unilatérale permanente. Il en sera ainsi ou non, suivant que pour $n = 1$ l'expr. appr. n'est pas ou est trop petite. En effet, si n augmente de 1 à ∞, l'expr. appr. commence par augmenter pour diminuer en suite, jusqu'à ce qu'elle ait atteint la valeur limite 2π. Ce n'est que quand l'expr. appr. est trop grande pour $n = 1$, ou précisément exacte, qu'elle donnera pour toutes les autres valeurs de n un résultat trop grand et sera donc une limite supérieure permanente. Tel est donc le cas lorsqu'on a:

$$4(1 + A) \geqq 2\pi,$$

$$A \geqq \frac{\pi - 2}{2} = 0{,}5708.$$

Nous trouvons ainsi:

L'expr. appr. $p_{2n} + A(p_{2n} - p_n)$ *est une limite supérieure permanente lorsque* $A \geqq \frac{1}{2}(\pi - 2)$, *donc* $\geqq 0{,}5708$, *et elle ne l'est que dans ce cas.*

Si $\frac{1}{3} < A < \frac{1}{2}(\pi - 2)$ l'expr. appr. est donc trop petite pour $n = 1$ et pour de grandes valeurs de n elle est trop grande; il y a d'ailleurs une seule valeur finie de

96. Limite supérieure monotone permanente plus simple. Si l'on donne à A une valeur qui n'est qu'un petit peu plus grande que $\frac{1}{2}\sqrt{2}$, p. ex. $\frac{5}{7}$ [1]), on garde une limite supérieure monotone permanente, qui n'est pas beaucoup moins précise que (186), mais plus simple. On a donc:

L'expr. appr.

$$\mathbf{p}_{2n} + \frac{5}{7}(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n) \tag{187}$$

est une **limite supérieure** *monotone permanente du* **premier ordre**, *qui n'est pas beaucoup moins précise que* (186). *Mais elle est beaucoup moins précise que la limite inférieure* (182).

On reconnaît que (187) n'est qu'un peu moins précis que (186), pour de grandes valeurs de n, à ceci, que d'après (184) on a pour (187): $G(1) = -\frac{8}{7} = -1{,}14286$ et pour (186): $G(1) = 1 - \frac{3}{2}\sqrt{2} = -1{,}12132$, de sorte que l'erreur (qui est proportionnelle à $G(1)$) de (187) ne dépasse que de 2 % environ celle de (186).

Les remarques faites au n°. 95 au sujet de l'erreur de l'expr. appr. (186) pour de très petites valeurs de n s'appliquent évidemment aussi à (187) mais dans une moins large mesure. C'est ce que confirment les calculs suivants.

Pour $n = 1$ ($p_{2n} = 4$, $p_n = 0$) (187) donne comme résultat $\frac{48}{7} =$

---

n, pour laquelle l'expr. appr. fournit un résultat exact. Si l'on pose de nouveau $\frac{\pi}{2n} = \alpha$, il en est ainsi pour

$$2(1 + A)\sin\alpha - A\sin 2\alpha - 2\alpha = 0.$$

Il résulte encore immédiatement du fait, que l'expr. appr. augmente avec A:

Si A croît de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{2}(\pi - 2)$, la valeur de n, pour laquelle l'erreur de l'expr. appr. est nulle, diminue continuellement de ∞ à 1.

[1]) Ceci est la seconde trop grande réduite $\{0, 1, 2, 2\} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2 + \frac{1}{2}}}$ du développement en fraction continue périodique $\{0, 1, [2]\}$ de $\frac{1}{2}\sqrt{2}$.

6,8571, c. à d. un résultat trop grand d'environ 0,5739 [1]), tandis que (185) donne comme valeur absolue de l'erreur 2,953, c. à d. une valeur au moins 5 fois plus grande. Pour $n = 2$ ($p_{2n} = 4\sqrt{2}$, $p_n = 4$) (187) donne comme résultat $\frac{4}{7}(12\sqrt{2} - 5) = 6{,}8403$, c. à d. une valeur trop grande de 0, 5571 environ; l'erreur n'est donc pas devenue 4 fois plus faible, comme (185) l'exigerait, mais elle n'a diminué que 3%; (185) donne maintenant comme valeur de l'erreur 0,7383, ce qui est encore trop grand de 33%, mais fournit déjà une appréciation bien meilleure de l'erreur que le résultat de (185) dans le cas $n = 1$. Pour $n = \frac{3}{2}$ ($p_{2n} = 3\sqrt{3}$, $p_n = \frac{3}{2}\sqrt{3}$) (187) donne comme résultat $\frac{57}{14}\sqrt{3} = 7{,}0519$ (c'est trop fort de 0,7687), ce qui est moins précis que pour $n = 1$ et $n = 2$, ainsi qu'on pouvait s'y attendre.

Remarquons encore que pour $n = 1$ (donc aussi pour $n = 2$) (186) donne comme résultat $4 + 2\sqrt{2} = 6{,}8284$; c'est trop fort de 0,5452. Pour $n = \frac{3}{2}$ l'expr. appr. (186) donne le résultat $\frac{3}{4}(4\sqrt{3} + \sqrt{6}) = 7{,}0333$; c'est trop fort de 0,7501. Pour ces valeurs de n aussi (187) n'est donc pas beaucoup moins précis que (186).

97. Limite supérieure permanente plus précise. Nous avons montré au n°. 94 que *l'expr. appr.* (178) *n'est pas monotone permanente dans le seul cas où A est compris entre* $\frac{1}{3}$ *et* $\frac{1}{2}\sqrt{2}$. Pour ces valeurs de A l'expr. appr. est une limite supérieure, dont nous avons prouvé à l'aide du calcul différentiel, à la fin de la note 1 de la p. 133 (voir p. 136), qu'*elle est unilatérale permanente pour* $A \geqq \frac{1}{2}\pi - 1$, *mais non pour* $\frac{1}{3} < A < \frac{1}{2}\pi - 1$; pour

---

[1]) Pour $n = 1$ l'expr. appr. (187) est donc plus exacte que l'expr. appr. (182), laquelle est beaucoup plus précise ailleurs (notamment pour des valeurs de n plus grandes). En effet, (182) donne pour $n = 1$ le résultat $\frac{16}{3}$, trop faible de 0,9499. Mais pour $n = 2$ (182) l'emporte déjà sur (187) au point de vue de la précision, puisque (182) donne alors comme résultat $\frac{4}{3}(4\sqrt{2} - 1) = 6{,}20914$, ce qui est trop faible de 0,07405.

$A = \frac{1}{2}\pi - 1$ l'expr. appr. donne toujours un résultat trop grand, sauf pour $n = 1$, en quel cas elle fournit un résultat égal à la circonférence du cercle, donc le résultat exact.

Comme $\frac{4}{7} > \frac{1}{2}\pi - 1$ (conformément à la limite supérieure d'ARCHIMÈDE), on a donc:

L'expr. appr.

$$\mathbf{p_{2n} + \frac{4}{7}(p_{2n} - p_n)} \tag{188}$$

est une **limite supérieure** *permanente (mais non monotone permanente) du* **premier ordre.**

L'expr. appr. (188) est plus exacte que (187). Comme, en vertu de (184), on a pour (187): $G(1) = -\frac{8}{7}$ et pour (188): $G(1) = -\frac{5}{7}$, l'erreur de (188), pour de grandes valeurs de n, est environ les $\frac{5}{8}$ de l'erreur de (187). Mais, pour de très petites valeurs de n, (188) est beaucoup plus précis que (187); c'est ainsi que (188) donne pour $n = 1$ le résultat $\frac{44}{7} = 6{,}285714$, c. à d. trop fort de 0,002529, ce qui est une erreur 227 fois plus faible que celle de (187); mais, pour $n = \frac{3}{2}$, (188) donne $\frac{27}{7}\sqrt{3} = 6{,}6808$; c'est trop fort de 0,3976, ce qui est une erreur déjà pas beaucoup plus petite que les $\frac{5}{8}$ de l'erreur de (187).

L'expr. appr. (188) présente ce désavantage, que pour la déduire il faut connaître le calcul différentiel et qu'en outre on doit déjà disposer d'une valeur approchée (limite supérieure) du nombre π.

98. TABLEAU SYNOPTIQUE DES RÉSULTATS. *Les résultats obtenus au sujet de l'expr. appr.* $p_{2n} + A(p_{2n} - p_n)$ *peuvent être résumés comme suit en un tableau:*

constante	*ordre*	*lim. inf. ou sup.*	*monotonie*	*unilatéralité*
$A < \frac{1}{3}$	1	inférieure	permanente	permanente
$A = \frac{1}{3}$	2	"	"	"
$\frac{1}{3} < A < \frac{1}{2}\pi - 1$	1	supérieure	non-permanente	non-permanente
$A = \frac{1}{2}\pi - 1$	1	"	" "	permanente; résultat exact pour $n = 1$
$\frac{1}{2}\pi - 1 < A < \frac{1}{2}\sqrt{2}$	1	"	" "	permanente
$A = \frac{1}{2}\sqrt{2}$	1	"	permanente; même résultat pour $n = 1$ et $n = 2$	"
$\frac{1}{2}\sqrt{2} < A$	1	"	permanente	"

§ 19. Expressions approximatives de second rang.

99. Expressions approximatives quadratiques. Nous avons déjà vu au § 18, n°. 93 (par l'ordre de l'expr. appr. osculante de premier rang), que *l'expr. appr. osculante de second rang est normale, donc du second degré ou quadratique.* Il s'ensuit qu'*une expr. appr. de second rang et de degré supérieur au second est tout au plus du second ordre.* Il est donc sans utilité de considérer de pareilles expr. appr.; aussi ne nous occuperons-nous dans ce § que d'*expr. appr. quadratiques.*

100. Premier pas vers la formation de l'expression approximative osculante. Partant de l'expr. appr. osculante $p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n)$, nous allons maintenant former, d'après les règles données au § 17, n°. 87, l'expr. appr. osculante de deuxième rang. Celle-ci est du second degré, de sorte que (d'après § 14, n°. 77) nous pouvons conclure à l'osculation dès que l'ordre est poussé au moins jusqu'à 4. Comme nous partons d'une expr. appr. de second ordre, *nous avons donc à effectuer au plus deux transformations.*

Puisque nous partons d'une expr. appr. osculante, nous devons com-

mencer par appliquer le deuxième précepte du n°. 87. Nous formons donc l'expression

$$\left\{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \frac{p_{2n}}{C}\right\};$$

d'après (177) (où dans ce cas $j = 1$ et $m = 2$) C est ici:

$$C = \frac{1}{15} G(1).$$

Au § 18, n°. 93, nous avons trouvé que dans l'expr. appr. (182) $G(1) = 2$, d'où:

$$C = \frac{2}{15}.$$

La nouvelle expr. appr. devient donc:

$$\left\{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \frac{15}{2} p_{2n}\right\} = \mathbf{p}_{2n} + \frac{1}{3}(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n) + \frac{2}{15}\frac{(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n)^2}{\mathbf{p}_{2n}}. \quad (189)$$

Pour celle-ci

$$f(x) = 1 + \frac{1}{3}(1 - x) + \frac{2}{15}(1 - x)^2,$$

d'où résulte:

$$f(y) - y f(2y^2 - 1) = \frac{2}{15}(1 - y)^3(11 + 12y + 4y^2).$$

On voit par là que *l'expr. appr.* (189) *est du troisième ordre et n'est donc pas osculante.*

Ensuite:

$$G(y) = \frac{f(y) - y f(2y^2 - 1)}{(1 - y)^3} = \frac{2}{15}(11 + 12y + 4y^2),$$

$$G(1) = \frac{18}{5}.$$

Comme $G(y)$ est toujours positif, *l'expr. appr.* (189) *fournit une limite inférieure monotone permanente.*

L'erreur de l'expr. appr. est donnée par (112); nous trouvons ainsi:

L'expr. appr. (189) *est une* **limite inférieure** *monotone permanente du* **troisième ordre,** *dont l'erreur est approximativement égale à:*

$$\frac{\pi^7}{4480\,n^6} = 0{,}6742\,n^{-6}\,env.\,^{1}).$$

Remarquons encore que *l'expr. appr.* (189) *n'est autre chose que l'ensemble des trois premiers termes du développement en série* (71) *du* § 7, *n°*. 35. Par là encore on voit que (189) est une limite inférieure permanente (puisque tous les autres termes de la série sont positifs); mais de cette façon on ne reconnaît pas la monotonie permanente.

101. Expression approximative de second rang. Partant de l'expr. appr. (189), nous formons une expr. appr. d'ordre plus élevé (donc l'expr. appr. osculante de second rang) en appliquant le premier précepte du n°. 87. Nous formons donc l'expression:

$$\left\{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n),\ \frac{15}{2}p_{2n} + C(p_{2n} - p_n)\right\},$$

où, en vertu de (177) (où $j = 2$ et $m = 3$):

$$C = -\frac{25}{28}G(1).$$

Comme nous avons vu au n°. 100 que $G(1) = \frac{18}{5}$, on trouve:

$$C = -\frac{45}{14}.$$

La nouvelle expr. appr. devient donc:

$$\left\{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n),\ \frac{15}{2}p_{2n} - \frac{45}{14}(p_{2n} - p_n)\right\} =$$
$$= \left\{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n),\ \frac{15}{14}(4p_{2n} + 3p_n)\right\} =$$
$$= \mathbf{p}_{2n} + \frac{1}{3}(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n) + \frac{14}{15}\frac{(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n)^2}{(4\mathbf{p}_{2n} + 3\mathbf{p}_n)}. \tag{190}$$

[1]) Voir note 3, p. 131. Ici encore on peut, dans la détermination d'une valeur approchée de l'erreur, faire usage avantageusement du développement en série pour 2π, puisque l'expr. appr. se trouve déjà sous forme d'un pareil développement en serie. Or $C_m = C_3 = \frac{2}{35}$, $D_m = D_3 = 0$, ce qui fait qu'on obtient le même résultat que dans le texte.

Pour cette expr. appr. on a:

$$f(x) = 1 + \frac{1}{3}(1-x) + \frac{14}{15}\frac{(1-x)^2}{(4+3x)},$$

d'où l'on déduit:

$$f(y) - yf(2y^2-1) = \frac{2}{15}(1-y)^4 \frac{47+32y+6y^2}{(4+3y)(1+6y^2)}.$$

L'expression $f(y) - yf(2y^2-1)$ est donc divisible par $(1-y)^4$ et pas par une puissance de $1-y$ plus élevée, de sorte que (190) *est une expr. appr. du* 4me *ordre.* On trouve ensuite:

$$G(y) = \frac{f(y) - yf(2y^2-1)}{(1-y^4)} = \frac{2}{15}\frac{(47+32y+6y^2)}{(4+3y)(1+6y^2)},$$

$$G(1) = \frac{34}{147}.$$

On voit par là que $G(y)$ est toujours positif, de sorte que *l'expr. appr.* (190) *est une limite inférieure monotone permanente.*

Déterminant ensuite l'erreur au moyen de (112) (où $m = 4$ et $G(1) = \frac{34}{147}$), on trouve:

L'expr. appr. osculante de second rang est l'expr. appr. (190); *celle-ci est du* **quatrième ordre** *et est une* **limite inférieure** *monotone permanente. Pour des valeurs pas trop petites de n l'erreur de cette expr. appr. est à peu près égale à*

$$\frac{\pi^9}{2257920\, n^8} = 0{,}01320\, n^{-8} \text{ env.}^{1)}. \qquad (191)$$

L'ordre de l'expr. appr. osculante de second rang est donc égal au double de son degré. De là résulte, d'après les résultats du § 17, n°. 89, que la dernière fonction indicatrice de l'expr. appr. osculante de 3me rang est linéaire, c. à d. que *l'expr. appr. osculante de* 3me *rang est normale.*

102. Application de l'expression approximative (190). L'expr. appr. (190) se distingue par sa simplicité et sa précision. Même pour

---

[1]) Voir note 3, p. 131.

$n=1$ ($p_{2n}=4, p_n=0$) elle donne encore une approximation raisonnable, savoir $\frac{94}{15}=6{,}26667$. L'erreur est donc 0,01652 (tandis que (191) donne pour cette erreur 0,01320).

Mais on trouve immédiatement un bien meilleur résultat en prenant $n=3$, donc en appliquant l'expr. appr. au triangle inscrit et à l'hexagone inscrit. On a alors (en arrondissant de façon à obtenir certainement un résultat trop faible) :

$$\begin{aligned}
p_6 &= 6 \quad ,\\
p_3 = 3\sqrt{3} &< 5{,}19615\ 2423,\\
p_6 - p_3 &> 0{,}80384\ 7577,\\
\frac{1}{3}(4p_6 - p_3) &> 6{,}26794\ 9192,\\
14(p_6 - p_3)^2 &> 9{,}04639\ 29 \quad ,\\
4p_6 + 3p_3 &< 39{,}58845\ 8 \quad ,\\
\frac{14(p_6 - p_3)^2}{15(4p_6 + 3p_3)} &> 0{,}01523\ 4057,\\
\frac{1}{3}(4p_6 - p_3) + \frac{14(p_6 - p_3)^2}{15(4p_6 + 3p_3)} &> 6{,}28318\ 3249.
\end{aligned}$$

Or,

$$2\pi = 6{,}28318\ 5307,$$

de sorte que l'erreur de l'expr. appr. n'est que

$$0{,}00000\ 2058;$$

(191) donne pour cette erreur :

$$\frac{0{,}01320}{3^8} = 0{,}00000\ 2012,$$

un résultat qui n'est qu'un tout petit peu trop petit.

Sans beaucoup plus de calculs que dans le cas $n=3$ on peut traiter le cas $n=6$ (hexagone et dodécagone); alors $p_{2n}=6(\sqrt{6}-\sqrt{2})$, $p_n=6$. L'erreur est alors $2^8=256$ fois plus petite que dans le cas $n=3$, c. à d.:

$$0{,}00000\ 00078\ 6.$$

103. Expressions approximatives du second ordre et d'ordres

SUPÉRIEURS. Nous allons maintenant nous occuper des autres expr. appr. quadratiques, mais en nous bornant à considérer celles qui sont au moins du second ordre. Ces expr. appr. sont de la forme:

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{(p_{2n} - p_n)^2}{A\,p_{2n} - B\,(p_{2n} - p_n)}. \qquad (192)$$

Dans ce cas on a:

$$f(x) = 1 + \frac{1}{3}(1 - x) + \frac{(1 - x)^2}{A - B(1 - x)},$$

donc:

$$f(y) - y f(2y^2 - 1) = \frac{2}{3}(2 + y)(1 - y)^2 + \frac{(1 - y)^2}{A - B(1 - y)} - \\ - \frac{y(2 - 2y^2)^2}{A - B(2 - 2y^2)},$$

$$\frac{f(y) - y f(2y^2 - 1)}{(1 - y)^2} = \frac{a + by + cy^2 + dy^3 + ey^4}{3[A - B(1 - y)][A - B(2 - 2y^2)]}, \qquad (193)$$

où:

$$\left.\begin{aligned} a &= 4A^2 - 12AB + 8B^2 + 3A - 6B, \\ b &= 2A^2 - 2AB - 4B^2 - 12A + 12B, \\ c &= 10AB - 12B^2 - 24A + 18B, \\ d &= 4AB + 4B^2 - 12A - 12B = 4(A + B)(B - 3), \\ e &= 4B^2 - 12B = 4B(B - 3). \end{aligned}\right\} \qquad (194)$$

Il résulte encore de là:

$$a + b + c + d + e = 6A^2 - 45A = 3A(2A - 15). \qquad (195)$$

104. Application à quelques expressions approximatives de Huygens. A l'aide de (193) et (194) on démontre aisément que *les expr. appr. de* Huygens, *mentionnées au* § 3, *n*^{os}. 14 *et* 15, *savoir* $\frac{3p^2_{2n}}{2p_{2n} + p_n}$, $\frac{p_{2n}(p_{2n} + 2p_n)}{3p_n}$ *et* $\frac{2p_{2n}^2 + p_n^2}{3p_n}$, *sont toutes monotones permanentes.* Le développement en fraction continue de ces expr. appr. a été donné au § 10, n°. 57; ce développement est de la forme (192), de sorte qu'on peut y trouver immédiatement les valeurs de A et B pour chacune de ces expressions.

Pour chacune des trois expressions $B \leqq A$, de sorte que le dénomi-

nateur dans le second membre de (193) reste positif. Nous n'avons donc plus qu'à examiner le numérateur.

Pour $\frac{3p_{2n}^2}{2p_{2n}+p_n}$ on a $A=9$, $B=3$. Par conséquent

$$a+by+cy^2+dy^3+ey^4=81,$$

ce qui est toujours positif, de sorte que l'expr. appr. est du *second ordre* et est une *limite inférieure monotone permanente.*

Pour $\frac{p_{2n}(p_{2n}+2p_n)}{3p_n}$ on a $A=B=3$, de sorte que

$$a+by+cy^2+dy^3+ey^4=-9-36y-36y^2,$$

ce qui est toujours négatif; l'expr. appr. est donc du *second ordre* et est une *limite supérieure monotone permanente.*

Pour $\frac{2p_{2n}^2+p_n^2}{3p_n}$ on a $A=B=\frac{3}{2}$, de sorte que

$$a+by+cy^2+dy^3+ey^4=-\frac{9}{2}-9y-\frac{27}{2}y^2-18y^3-9y^4,$$

ce qui est toujours négatif; l'expr. appr. est encore du *second ordre* et est une *limite supérieure monotone permanente.* Remarquons encore que la monotonie permanente de cette expr. appr. a déjà été prouvée au § 8, n°. 42.

105. Expressions approximatives du troisième ordre. Nous allons examiner en particulier les expr. appr. du troisième ordre. Pour l'ordre trois il faut que $f(y)-yf(2y^2-1)$ soit divisible par $(1-y)^3$, donc d'après (193):

$$a+b+c+d+e=0.$$

Il s'ensuit, d'après (195) (il faut $A\neq 0$ puisque les fonctions indicatrices $Q_1, Q_2, \ldots$ d'une expr. appr. $\{Q_1, Q_2, \ldots\}$ sont toujours supposées indivisibles par $p_{2n}-p_n$):

$$A=\frac{15}{2},$$

ce qui fait que l'expr. appr. (192) devient:

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{(p_{2n} - p_n)^2}{\frac{15}{2} p_{2n} - B(p_{2n} - p_n)}. \qquad (196)$$

On a alors :

$$\frac{f(y) - y f(2y^2 - 1)}{(1-y)^3} = \frac{a + by + cy^2 + dy^3}{3\left[\frac{15}{2} - B(1-y)\right]\left[\frac{15}{2} - B(2-2y^2)\right]}, \qquad (197)$$

où :

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{495}{2} - 96B + 8B^2 = \frac{1}{2}(33 - 4B)(15 - 4B), \\ b &= 270 - 99B + 4B^2 = \frac{1}{16}(8B - 99 + 3\sqrt{609})(8B - 99 - 3\sqrt{609}), \\ c &= 90 - 6B - 8B^2 = 2(15 + 4B)(3 - B), \\ d &= 12B - 4B^2 = 4 \quad B \ (3 - B), \end{aligned}\right\} \qquad (198)$$

donc :

$$a + b + c + d = \frac{1215}{2} - 189\,B = \frac{27}{2}(45 - 14\,B). \qquad (199)$$

Si $a + b + c + d \neq 0$, *donc* $B \neq \frac{45}{14}$, ce que nous supposerons dans la suite (le cas $a + b + c + d = 0$ est celui où l'expr. appr. est osculante, cas déjà traité au n°. 101), *l'expr. appr.* (196) *est du troisième ordre.* On a alors :

$$G(y) = \frac{a + by + cy^2 + dy^3}{3\left[\frac{15}{2} - B(1-y)\right]\left[\frac{15}{2} - B(2-2y^2)\right]}, \qquad (200)$$

$$G(1) = \frac{4}{675}(a + b + c + d) = \frac{2}{25}(45 - 14\,B). \qquad (201)$$

Comme on a une limite inférieure ou une limite supérieure suivant que $G(1)$ est positif ou négatif, il résulte de (201) :

L'expr. appr. (196) *est une limite inférieure ou supérieure suivant que* B *est plus petit ou plus grand que* $\frac{45}{14}$.

La formule (112), mise en rapport avec (201), apprend ensuite :

Pour des valeurs pas trop petites de n l'erreur de l'expr. appr. (195) *est à peu près égale à:*

$$\frac{\pi^7}{201600\, n^6}(45 - 14\, B) = 0{,}01498\,(45 - 14\, B)\, n^{-6} \textit{ environ.} \quad (202)$$

106. Limite supérieure monotone permanente provisoire. Les expr. appr. les plus intéressantes sont évidemment celles du troisième ordre, qui fournissent une limite supérieure, puisque nous avons déjà dans (190) une limite inférieure monotone permanente du quatrième ordre. Nous supposerons donc $B > \frac{45}{14}$.

Tâchons maintenant de déterminer B de telle façon, *que nous obtenions une limite supérieure monotone permanente.* Il faut pour cela tout d'abord supposer $B \leqq \frac{15}{2}$, puisque sans cela l'expr. appr. (196) pourrait prendre des valeurs aussi grandes que l'on veut, tant positives que négatives; nous pouvons encore admettre $B = \frac{15}{2}$, car, si alors l'expr. appr. peut encore devenir infinie, elle ne peut le devenir que du côté positif $(+\infty)$, notamment pour $n = 1$; dans ce cas on peut encore parler d'une limite supérieure [1]).

Pour qu'on ait une limite supérieure monotone permanente, il faut que $G(y)$ soit négatif pour toutes les valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1 (voir § 8, n°. 41). Comme le dénominateur du second membre de (200) est toujours positif pour ces valeurs de y, il faut que $a + by + cy^2 + dy^3$ soit toujours négatif. Or, b, c et d sont toujours négatifs pour des valeurs de B comprises entre $\frac{45}{14}$ et $\frac{15}{2}$ (puisque dans les derniers membres des trois dernières équations de (198) le dernier facteur est négatif, l'autre positif). Si donc a est négatif ou nul, $a + by + cy^2 + dy^3$ sera certainement négatif. Mais $a \leqq 0$ pour

$$\frac{15}{2} \geqq B \geqq \frac{15}{4}.$$

Nous trouvons donc déjà:

---

[1]) Voir § 5, n°. 23. Pour $B = \frac{15}{2}$ l'expression (196) devient l'expr. appr. (22) de Huygens, mentionnée au § 3, n°. 18.

L'expr. appr. (196) *est une limite supérieure monotone permanente pour* $\frac{15}{2} \geqq B \geqq \frac{15}{4}$.

De ces limites supérieures la plus petite, donc la plus précise, est celle pour laquelle B est le plus petit, donc celle pour laquelle $B = \frac{15}{4}$. Le résultat le plus précis que l'on peut déduire de ce qui précède est donc:

L'expr. appr. du **troisième ordre**

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{4}{15}\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{(p_{2n} + p_n)} \text{ [1]} \qquad (203)$$

est une **limite supérieure** *monotone permanente pour la circonférence du cercle.*

Remarquons que cette limite supérieure figure parmi les limites supérieures permanentes (voir (79)), déduites au § 7, n°. 38, du développement en série pour 2π, mais il ne résulte pas de la méthode de déduction employée en cet endroit que la limite en question est monotone permanente.

De (202), où l'on pose $B = \frac{15}{4}$, il résulte en outre:

L'erreur de l'expr. appr. (203) *est à peu près égale à*

$$-\frac{\pi^7}{26880\, n^6} = -0{,}1124\, n^{-6} \textit{ environ} \text{ [2]}.$$

---

[1]) Cette limite supérieure se trouve sous une forme un peu différente chez Gregory (voir § 8, n°. 43, note 1, p. 54, et n°. 45). Pour l'expr. appr. de la seconde partie du Theor. XVI de Huygens (voir § 3, n°. 18 et § 10, n°. 57), savoir

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{2(p_{2n} - p_n)^2}{6\, p_{2n} + 9\, p_n},$$

on a $B = \frac{9}{2}$; cette expr. appr. est donc plus grande et par conséquent moins précise que (203); son erreur est à la limite (pour n tendant vers ∞) 2,4 fois plus grande que celle de (203).

[2]) Voir note 3, p. 131. On peut encore trouver l'erreur de l'expr. appr. (203) par comparaison avec l'expr. appr. (190) d'ordre plus élevé. La différence entre les deux expressions est notamment:

$$-\frac{2}{15}\frac{(p_{2n} - p_n)^3}{(p_{2n} + p_n)(4\, p_{2n} + 3\, p_n)},$$

107. Condition nécessaire pour la monotonie permanente. Nous avons trouvé au n°. 106 une condition $\left(\frac{15}{2} \geqq B \geqq \frac{15}{4}\right)$ qui est suffisante pour que la limite supérieure soit monotone permanente; elle est d'ailleurs nécessaire pour la partie $B \leqq \frac{15}{2}$, mais non pour la partie $B \geqq \frac{15}{4}$. Proposons-nous d'établir la condition tant nécessaire que suffisante.

Cette condition exprime, outre $B \leqq \frac{15}{2}$, que le numérateur du second membre de (200), c. à d.

$$a + by + cy^2 + dy^3, \tag{204}$$

est négatif ou nul pour toutes les valeurs de y qui satisfont à $\frac{1}{2}\sqrt{2} \leqq y \leqq 1$. Or, pour $y = 1$ cette expression devient $a + b + c + d$,, donc égale, d'après (199), à $\frac{27}{2}(45 - 14\,B)$, ce qui, pour $B > \frac{45}{14}$, est toujours négatif. Il faut en outre que dans tous les cas l'expression (204) soit négative ou nulle pour $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$, donc qu'il soit satisfait à:

$$a + \frac{1}{2}c + \frac{1}{2}\left(b + \frac{1}{2}d\right)\sqrt{2} \leqq 0. \tag{205}$$

Cette condition est également suffisante. En effet, nous avons vu au n°. 106 que b, c et d sont négatifs pour des valeurs de B comprises entre $\frac{45}{14}$ et $\frac{15}{2}$, de sorte que l'équation

$$a + by + cy^2 + dy^3 = 0$$

peut présenter tout au plus un changement de signe et ne peut donc posséder, d'après la règle de Descartes, plus d'une racine positive. Si les inégalités $B > \frac{45}{14}$ et (205) sont satisfaites, cette racine positive (si

---

ce qui peut être considéré approximativement comme l'erreur de (203). Cette différence peut d'ailleurs s'écrire par approximation $-\frac{1}{105}\frac{(p_{2n} - p_n)^3}{(2\pi)^2}$, ce qui à son tour, d'après (110), est à peu près égal à $-\frac{\pi^7}{26880\,n^6}$.

elle existe) ne peut pas être comprise entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1, puisqu'autrement (204), qui, est négatif pour $y = 1$, devrait être positif (pas nul) pour $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$, ce qui est en désaccord avec (205); il résulte immédiatement de là que, pour toutes les valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1, l'expression (204) est négative, tandis que cette expression peut être nulle pour $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$.

On voit donc que les conditions (205) et

$$\frac{45}{14} < B \leqq \frac{15}{2} \tag{206}$$

sont nécessaires et suffisantes pour que l'expr. appr. (196) soit une limite supérieure monotone permanente. Par substitution dans (205) des valeurs de a, b, c, d données dans (198), cette inégalité devient:

$$(8 + 2\sqrt{2})\, B^2 - 3\,(66 + 31\sqrt{2})\, B + 45\,(13 + 6\sqrt{2}) \leqq 0,$$

ou bien, après multiplication par $4 - \sqrt{2}$:

$$7\left(\frac{2}{3}B\right)^2 - (101 + 29\sqrt{2})\left(\frac{2}{3}B\right) + 5\,(40 + 11\sqrt{2}) \leqq 0.$$

Le premier membre de l'inégalité est nul lorsque B est égal à un des nombres

$$\frac{3}{28}\left(101 + 29\sqrt{2} \pm \sqrt{6283 + 4318\sqrt{2}}\right) \tag{207}$$

et négatif lorsque B est compris entre ces deux valeurs. Comme B doit également satisfaire à (206) et que le plus grand des deux nombres (207) est plus grand que $\frac{15}{2}$, tandis que le plus petit de ces nombres est compris entre $\frac{45}{14}$ et $\frac{15}{2}$, il faut que B soit compris entre le plus petit des nombres (207), que nous appellerons B_m, et $\frac{15}{2}$.

Nous trouvons donc:

L'expr. appr. (196) *est une limite supérieure monotone permanente lorsque la condition*

$$B_m \leqq B \leqq \frac{2}{15}, \tag{208}$$

où

$$B_m = \frac{3}{28}\left(101 + 29\sqrt{2} - \sqrt{6283 + 4318\sqrt{2}}\right) = 3{,}28968\,528, \tag{209}$$

est satisfaite, et elle ne l'est que dans ce cas.

Si $B = B_m$, *l'expr. appr. fournit le même résultat pour* $n = 1$ *et pour* $n = 2$, puisqu'alors $G(y) = 0$ pour $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$. *Si* $B = \frac{2}{15}$, *l'expr. appr. donne pour* $n = 1$ *le résultat* $+\infty$.

Nous ferons remarquer que, si B_m est la plus petite valeur de B pour laquelle l'expr. appr. est une limite supérieure monotone permanente, B_m n'est évidemment pas encore la plus petite valeur pour laquelle on a affaire à une limite supérieure permanente.

108. Limite supérieure monotone permanente la plus précise. On trouve la limite supérieure monotone permanente la plus petite, donc la plus précise, en donnant à B la plus petite valeur compatible avec (208), donc en prenant $B = B_m$. On a donc:

La **limite supérieure** *monotone permanente la plus précise du second degré est*:

$$\mathfrak{p}_{2n} + \frac{1}{3}(\mathfrak{p}_{2n} - \mathfrak{p}_n) + \frac{(\mathfrak{p}_{2n} - \mathfrak{p}_n)^2}{\frac{15}{2}\mathfrak{p}_{2n} - \mathfrak{B}_m(\mathfrak{p}_{2n} - \mathfrak{p}_n)}, \tag{210}$$

où B_m *a la valeur indiquée par* (209). *Cette expr. appr. est du* **troisième ordre.**

De l'expr. appr. (210) nous pouvons dire la même chose que ce que nous avons dit au § 18, n°. 95, à propos de l'expr. appr. (186). Dans (210) nous pouvons prévoir une erreur maximum pour une valeur de n comprise entre 1 et 2, tandis que pour de petites valeurs de n, mais surtout pour des valeurs de n comprises entre 1 et 2, l'erreur ne se comporte pas suivant (202), mais est plus petite et, lorsque n est très voisin de 1, même beaucoup plus petite. Ici encore se présente le cas, que pour de très petites valeurs de n l'expr. appr. a pour ainsi dire une précision anormale; elle est alors plus exacte même que (190), qui pour-

tant est d'ordre plus élevé, donc beaucoup plus précise pour de grandes valeurs de n. Pour $n = 1$ (210) devient notamment:

$$\frac{16}{3} + \frac{4}{7{,}5 - B_m} = 6{,}2833811,$$

ce qui n'est trop grand que de 0,0001958, alors que pour $n = 1$ l'erreur de (190) est au moins 84 fois plus grande, savoir 0,01652 (voir n°. 102). Pour $n = 2$ l'expr. appr. (210) donne le même résultat que pour $n = 1$, tandis que (190) donne alors 6,2831311, ce qui est trop faible de 0,0000542; pour $n = 2$ (190) est donc déjà plus exact que (210).

109. Limite supérieure monotone permanente plus simple. Si l'on tient compte de ce que d'après (202), pour de grandes valeurs de n, l'erreur de l'expr. appr. (196) est proportionnelle à $B - \frac{45}{14} = B - 3{,}21428\,571$, on reconnaît que, pour de grandes valeurs de n, la précision de l'expr. appr. ne diminue pas beaucoup si l'on prend pour B non pas $B_m = 3{,}28968\,528$, mais la valeur un peu plus grande 3,3 [1]), qui fait

[1]) Le développement de $B_m = 3{,}28968\,528$ en une fraction continue infinie est $\{3, 3, 2, 4, 1, 2, 2, 5, \ldots\}$. Les fractions suivantes sont donc plus grandes que B_m et s'en rapprochent de plus en plus:

$$\begin{aligned}
\{4\} &= 4 = 4 \quad , \\
\{3, 3\} &= \frac{10}{3} = 3{,}\,33333\,333, \\
\{3, 3, 3\} &= \frac{33}{10} = 3{,}3 \\
\{3, 3, 2, 4\} &= \frac{102}{31} = 3{,}\,29032\,258, \\
\{3, 3, 2, 4, 2\} &= \frac{227}{69} = 3{,}\,28985\,507, \\
\{3, 3, 2, 4, 1, 2\} &= \frac{352}{107} = 3{,}\,28971\,963, \\
\{3, 3, 2, 4, 1, 2, 3\} &= \frac{1181}{359} = 3{,}\,28969\,359, \\
\{3, 3, 2, 4, 1, 2, 2, 5\} &= \frac{4497}{1367} = 3{,}\,28968\,544.
\end{aligned}$$

On reconnaît l'inégalité $\frac{33}{10} > B_m$, même sans développement de B_m en fraction décimale, en chassant les fractions et les radicaux de l'inégalité posée $\frac{33}{10} > \frac{3}{28}\left(101 + 29\sqrt{2} - \sqrt{6283 + 4318\sqrt{2}}\right)$.

que l'expr. appr. reste une limite supérieure monotone permanente.

Comme $B_m - \frac{45}{14} = 0{,}0754$ et $3{,}3 - \frac{45}{14} = 0{,}0857$, l'erreur est augmentée d'environ 14 % lorsqu'on prend non pas $B = B_m$, mais $B = 3{,}3$. On a donc:

L'expr. appr.

$$\mathbf{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{10}{3}\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{(14\, p_{2n} + 11 p_n)}}\ ^{1)} \qquad (211)$$

est une **limite supérieure** *monotone permanente du* **troisième ordre,** *qui pour de grandes valeurs de n n'est pas beaucoup moins précise que* (210).

Il résulte ensuite de (202), en y posant $B = \frac{33}{10}$:

Pour des valeurs pas trop petites de n l'erreur de l'expr. appr. (211) *est à peu près égale à*

$$-\frac{\pi^7}{168000\, n^6} = -0{,}01798\, n^{-6} \textit{ environ.}\ ^{2)}. \qquad (212)$$

Pour l'expr. appr. (203) on a $B = \frac{15}{4}$, donc $B - \frac{45}{14} = \frac{15}{28}$, tandis que pour (211) $B - \frac{45}{14} = \frac{3}{35}$. Il s'ensuit que *l'erreur de la limite supérieure* (211) *est, à la limite* ($n = \infty$), $\frac{25}{4}$ *fois* (*donc plus de* 6 *fois*) *plus petite que l'erreur de la limite supérieure* (203). Mais pour de petites valeurs de n (211) l'emporte encore plus sur (203).

En mentionnant l'erreur de (211) il est (plus que pour bien d'autres expr. appr.) nécessaire d'ajouter: „pour des valeurs pas trop petites de n";

---

[1]) Si l'on emploie cette limite supérieure conjointement avec la limite inférieure (190) (afin d'enfermer π entre deux limites), il est avantageux de mettre (211) sous la forme:

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{14}{15}\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{4\, p_{2n} + 3\, p_n - 0{,}08\,(p_{2n} - p_n)},$$

puisqu'alors $14\,(p_{2n} - p_n)^2$ et $4\, p_{2n} + 3 p_n$ sont déjà calculés.

[2]) Voir note 3, p. 131.

Remarquons qu'à la limite ($n = \infty$) l'erreur de (211) est 15 fois plus petite que celle de la limite supérieure, mentionnée dans la seconde partie du Theor. XVI de Huygens (comp. note 1, p. 149).

car pour (211) B ne diffère pas beaucoup de B_m, de sorte qu'à (211) s'applique, bien qu'à un moindre degré, ce qui a été remarqué au n°. 108 à propos de l'expr. appr. (210). Pour de très petites valeurs de n (voisines de 1) l'erreur de (211) sera donc beaucoup plus petite que ce que donne (212).

110. Application de l'expression approximative (211). Le calcul confirme que (212) fournit pour de petites valeurs de n une trop grande valeur pour l'erreur de (211). On a notamment en premier lieu :

L'expr. appr. (211) *fournit pour* $n = 1$ *la limite supérieure* $\frac{44}{7}$ *pour la circonférence du cercle, c. à d. la limite supérieure d'*Archimède.

C'est là déjà un résultat très précis, plus précis (environ $6\frac{1}{2}$ fois) que la limite inférieure donnée pour $n = 1$ par l'expr. appr. (190) (qui est beaucoup plus précise pour de grandes valeurs de n). Comme $\frac{44}{7} = 6{,}285714$, l'erreur de (211) pour $n = 1$ est égale à $-0{,}002529$ [1]), tandis que (212) donne pour cette erreur $-0{,}01798$, donc une valeur plus de 7 fois trop grande.

Si dans (211) on pose $n = \frac{3}{2}$ ($p_{2n} = 3\sqrt{3}$, $p_n = \frac{3}{2}\sqrt{3}$), on obtient le résultat $\frac{283}{78}\sqrt{3} = 6{,}284236$, dont l'erreur est $-0{,}001050$ [2]); (212) donne pour cette erreur $-0{,}001578$, ce qui est encore trop fort, mais s'accorde déjà bien mieux avec la réalité. Pour $n = \frac{3}{2}$ l'erreur de (211) est plus petite en valeur absolue que pour $n = 1$. On ne reconnaît donc pas de cette façon si l'expr. appr. a encore, comme (210), un minimum de précision pour une valeur de n différente de 1. Si un pareil minimum existe, il doit se trouver entre $n = 1$ et $n = \frac{3}{2}$.

---

[1]) Pour $n = 1$ l'expr. appr. (203) fournit le résultat $\frac{32}{5} = 6{,}4$; l'erreur est donc $-0{,}1168$, donc environ 46 fois plus grande que l'erreur de (211).

[2]) L'expr. appr. (203) donne pour $n = \frac{3}{2}$ le résultat $\frac{109}{30}\sqrt{3} = 6{,}293118$; l'erreur est donc $-0{,}009933$, ce qui est environ $9\frac{1}{2}$ fois plus grande que l'erreur de (211).

Pour $n = 2$ ($p_{2n} = 4\sqrt{2}$, $p_n = 4$) (211) fournit le résultat $\frac{4}{813}(1724\sqrt{2} - 1161) = 6{,}2834154$, dont l'erreur est $-0{,}0002301$; cette erreur, au lieu d'être 64 fois plus petite que celle pour $n = 1$ (ainsi que (212) l'exigerait), ne l'est que 11 fois environ. La formule (212) donne pour cette erreur la valeur $-0{,}0002809$, qui en valeur absolue est encore trop grande, il est vrai, mais peut néanmoins être considérée déjà comme une approximation utilisable de l'erreur.

Tandis que pour de grandes valeurs de n la limite supérieure (211) est à peine moins précise que (210), il n'en est pas du tout ainsi, d'après ce que nous venons de voir, pour de très petites valeurs de n; cela tient à cette circonstance que, tandis que (210) donne la même erreur pour $n = 1$ et $n = 2$, l'erreur de (211) pour $n = 1$ est environ 11 fois plus grande que celle pour $n = 2$. Si l'on compare les résultats obtenus avec ceux du n°. 108, on trouve que pour $n = 1$ l'erreur de (211) est environ 13 fois plus grande que celle de (210), alors que pour $n = 2$ elle n'est que 1,2 fois plus grande environ.

On obtient une approximation bien meilleure en posant $n = 3$ (comme au n°. 102). On se sert alors avec avantage de la forme que nous avons donnée à l'expr. appr. (211) dans la note 1 à la p. 154. Faisant usage des résultats déjà obtenus au n°. 102 [1]), on trouve:

$$4p_6 + 3p_3 - 0{,}08(p_6 - p_3) > 39{,}52414 \quad ,$$

$$\frac{14(p_6 - p_3)^2}{15[4p_6 + 3p_3 - 0{,}08(p_6 - p_3)]} < 0{,}01525\ 886 \ ,$$

$$\frac{1}{3}(4p_6 - p_3) + \frac{14(p_6 - p_3)^2}{15[4p_6 + 3p_3 - 0{,}08(p_6 - p_3)]} < 6{,}28320\ 806 \ .$$

L'erreur est

$$-0{,}00002\ 275 \ ,$$

tandis que (212) donne pour cette erreur la valeur $-0{,}00002\ 466$, qui en valeur absolue est encore toujours un peu trop forte.

---

[1]) Nous les écrirons maintenant comme suit:

$$\begin{aligned} v_3 &> 5{,}19615\ 242 \ , \\ v_6 - p_3 &< 0{,}80384\ 758 \ , \\ \frac{1}{3}(4p_6 - p_3) &< 6{,}26794\ 920 \ , \\ 14(p_6 - p_3)^2 &< 9{,}04639\ 4 \ , \\ 4p_6 + 3p_3 &> 39{,}58845 \ . \end{aligned}$$

Les expr. appr. (190) et (211) enferment donc déjà pour $n = 3$ la circonférence du cercle entre des limites étroites. En vertu de ce que nous avons trouvé au n°. 102, nous avons notamment:

$$6{,}2831832 < 2\pi < 6{,}2832081\,,$$

donc:

$$3{,}1415916 < \pi < 3{,}1416041\,. \qquad (213)$$

La différence entre ces deux limites est $\frac{1}{80000}$, tandis que la différence des deux limites d'Archimède $\left(3\frac{10}{71} \text{ et } 3\frac{1}{7}\right)$ est $\frac{1}{497}$. Il s'ensuit:

La relation (213), *qui résulte des expr. appr.* (190) *et* (211) *en y faisant* $n = 3$, *enferme le nombre* π *entre deux limites, qui sont au moins* 160 *fois plus rapprochées que les limites d'*Archimède.

111. Limite supérieure monotone permanente plus précise. Alors que, comme nous l'avons montré au n°. 109, l'expr. appr. (211) n'est pas beaucoup moins précise, pour de grandes valeurs de n, que (210), il n'en est plus ainsi pour de très petites valeurs de n, ainsi qu'il résulte des calculs du n°. 110. Ce défaut peut être corrigé en accordant à B une valeur qui est plus grande que $B_m = 3{,}28968\ 528$, mais en diffère beaucoup moins que 3,3. Prenons

$$B = \frac{352}{107} = 3{,}28971\ 963\ ^{1)}.$$

En prenant B non pas égal à B_m mais égal à $\frac{352}{107}$, on n'augmente même pas de $\frac{1}{22}\,\%$ l'erreur pour de grandes valeurs de n (puisque l'erreur est alors proportionnelle à $B - \frac{45}{14}$).

Or, en posant dans (196) $B = \frac{352}{107}$ on trouve:

L'expr. appr.

---

[1]) Ceci est la troisième trop grande réduite $\{3, 3, 2, 4, 1, 2\}$ du développement en fraction continue infinie de B_m. Voir note 1, p. 153.

$$\mathbf{p}_{2n} + \frac{1}{3}(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n) + \frac{\mathbf{214}\,(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n)^2}{\mathbf{901}\,\mathbf{p}_{2n} + \mathbf{704}\,\mathbf{p}_n}\ ^{1)} \qquad (214)$$

est une **limite supérieure** *monotone permanente du* **troisième ordre**, *qui est plus précise que* (211) *et, même pour des valeurs très petites de* n, *n'est pas beaucoup moins précise que* (210).

Cela ressort notamment du calcul suivant. Pour $n = 1$ (214) donne comme résultat $\frac{16984}{2703} = 6{,}2833888$, ce qui est trop élevé de 0,0002035. Comparant ceci avec ce qui a été trouvé au n°. 108, on voit que l'erreur ne l'emporte que de 4 % sur celle de l'expr. appr. (210). Pour $n = 2$ (214) fournira un résultat plus petit que 6,2833888 (puisque $G(1)$ est négatif) et plus grand que 6,2833811 (le résultat de (210) pour $n = 2$). L'erreur de (214) pour $n = 2$ sera donc comprise entre 0,0001958 et 0,0002035; elle différera donc moins que pour $n = 1$ de l'erreur de (210). Pour d'autres valeurs de n aussi l'erreur de (214) ne dépassera pas notablement celle de (210).

Si l'on prend $n = \frac{3}{2}\left(p_{2n} = 3\sqrt{3}, p_n = \frac{3}{2}\sqrt{3}\right)$, la formule (214) donne $\frac{4546}{1253}\sqrt{3} = 6{,}2840407$, ce qui est trop fort de 0,0008554, de sorte que l'erreur est au moins 4 fois plus grande que pour $n = 1$. L'expr. appr. (214) a donc un minimum de précision pour une valeur de n comprise entre 1 et 2.

Mais pour des valeurs plus grandes de n la faible supériorité de précision de (214) sur (211) ne compense pas la complication plus grande de (214) due aux coefficients plus grands.

112. Limites inférieures du troisième ordre. Si dans l'expr. appr.

---

[1]) En posant $B = \frac{102}{31}$ on obtient la *limite supérieure monotone permanente*

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{62}{3}\,\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{(87 p_{2n} + 68\, p_n)}.$$

Pour $n = 1$ ceci donne le résultat $\frac{1640}{261} = 6{,}2835249$, qui est trop fort de 0,0003396, de sorte que pour $n = 1$ l'erreur est environ $^7/_4$ fois celle de l'expr. appr. (210).

(196) on prend $B < \frac{45}{14}$, on trouve un résultat plus faible que pour $B = \frac{45}{14}$. Comme pour $B = \frac{45}{14}$ l'expr. appr. devient l'expr. (190), dont on a vu qu'elle est une limite inférieure permanente, on trouve:

L'expr. appr. (196) *est une limite inférieure permanente pour* $B \leqq \frac{45}{14}$.

Mais on ne saurait voir de cette façon si l'expr. appr. est monotone permanente. Il est cependant facile de montrer qu'elle l'est en réalité. Il suffit pour cela de prouver que $G(y)$ est toujours positif pour des valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1. Or, le dénominateur dans le second membre de (200) est toujours positif pour $B < \frac{45}{14}$, de sorte qu'il faut encore démontrer que (204) est postif. Mais pour $y = 0$ cette expression est égale à a, donc égale, en vertu de (198), à $\frac{1}{2}(33 - 4B)$ $(15 - 4B)$, de sorte qu'elle est positive si $B < \frac{45}{14}$. Pour $y = 1$ l'expr. (204) est égale à $a + b + c + d = \frac{27}{2}(45 - 14B)$, donc également positive pour $B < \frac{45}{14}$. Pour devenir négative entre $y = 0$ et $y = 1$, l'équation

$$a + by + cy^2 + dy^3 = 0$$

devrait donc avoir deux racines positives et présenter, conformément à la règle de Descartes, au moins deux variations de signe. Or, ceci est impossible, ainsi qu'il résulte de la considération des signes de b, c et d dans les divers cas; a est notamment toujours positif (voir les équations (198)). Ces cas sont:

$3 < B < \frac{45}{14}$. Alors c et d sont négatifs; donc une seule variation.

$B = 3$. Alors c et d sont nuls, tandis que b est positif; pas de variation de signe.

$-\frac{15}{4} < B < 3$. Alors b et c sont positifs; pas de variation ou une seule.

$B \leqq -\frac{15}{4}$. Alors b est positif, d negatif; une seule variation.

L'expression (204) ne saurait donc devenir négative entre $y = 0$ et $y = 1$ et ne le saurait pas davantage entre $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$ et $y = 1$.

D'après ce que nous avons trouvé au n°. 101 nous avons donc:

L'expr. appr. (196) *est une limite inférieure monotone permanente pour* $B \leqq \frac{45}{14}$.

§ 20. Expressions approximatives du troisième rang.

113. Premier pas vers la formation de l'expression approximative osculante. Au § 19, n°. 101, nous avons déjà déduit de l'ordre de l'expr. appr. osculante du second rang que *l'expr. appr. osculante du troisième rang est normale, donc du troisième degré.* Il résulte de là qu'*une expr. appr. du troisième rang et de degré supérieur au troisième est tout au plus du* 4me *ordre.*

Nous allons maintenant former l'expr. appr. osculante du troisième rang suivant la méthode décrite au § 17, n°. 87, en partant de l'expr. appr. osculante du second rang, donc de

$$\left\{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \frac{15}{14}(4\,p_{2n} + 3\,p_n)\right\}.$$

Il suffit pour cela d'effectuer au plus deux transformations, puisqu'on peut conclure à l'osculation lorsque l'ordre a passé de 4 à 6.

La première transformation consiste en ceci, que l'on forme l'expr. appr.

$$\left\{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \frac{15}{14}(4\,p_{2n} + 3\,p_n), \frac{p_{2n}}{C}\right\},$$

dans laquelle C est déterminé par (177), où $j = 2$ et $m = 4$. Comme d'ailleurs $Q_2 = \frac{15}{14}(4\,p_{2n} + 3\,p_n)$, donc $[Q_2]_1 = \frac{15}{2}$, et que (comme on l'a vu au n°. 101) $G(1) = \frac{34}{147}$, on trouve:

$$C = -\frac{5}{98}.$$

Nous obtenons ainsi l'expr. appr. suivante, d'ordre supérieur au quatrième:

$$\left\{ p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \frac{15}{14}(4\,p_{2n} + 3\,p_n), -\frac{98}{5}\,p_{2n} \right\} =$$

$$= p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{98}{5}\,\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{21\,(4\,p_{2n} + 3\,p_n) - \dfrac{(p_{2n} - p_n)^2}{p_{2n}}}. \quad (215)$$

Pour cette expr. appr. on a:

$$f(x) = 1 + \frac{1}{3}(1 - x) + \frac{98}{5}\,\frac{(1 - x)^2}{21\,(4 + 3\,x) - (1 - x)^2},$$

d'où l'on déduit:

$$\frac{f(y) - y\,f(2\,y^2 - 1)}{(1 - y)^2} = \frac{2}{3}(2 + y) + \frac{98}{5}\,\frac{1}{21\,(4 + 3\,y) - (1 - y)^2} -$$

$$- \frac{392}{5}\,\frac{y\,(1 + y)^2}{21\,(1 + 6\,y^2) - 4\,(1 - y^2)^2},$$

$$\frac{f(y) - y\,f(2\,y^2 - 1)}{(1 - y)^4} =$$

$$= \frac{2}{15}\,\frac{\left\{ \begin{array}{c} 441\,(47 + 32\,y + 6\,y^2) - 105\,(2 + y)\,(17 + 44\,y + \\ + 46\,y^2 + 12\,y^3) + 20\,(2 + y)\,(1 - y^2)^2 - 588\,(1 + y)^2\,(1 - y) \end{array} \right\}}{[21\,(4 + 3\,y) - (1 - y)^2]\,[21\,(1 + 6\,y^2) - 4\,(1 - y^2)^2]},$$

$$\frac{f(y) - y\,f(2\,y^2 - 1)}{(1 - y)^5} = \quad (216)$$

$$= \frac{2}{15}\,\frac{21\,(789 + 908\,y + 382\,y^2 + 60\,y^3) + 20\,(2 + y)\,(1 + y)^2\,(1 - y)}{[21\,(4 + 3\,y) - (1 - y)^2]\,[21\,(1 + 6\,y^2) - 4\,(1 - y^2)^2]}.$$

On voit par là que $f(y) - y\,f(2\,y^2 - 1)$ n'est pas divisible par une puissance de $1 - y$ supérieure à la 5me, d'où résulte que *l'expr. appr.* (215) *est du cinquième ordre et n'est donc pas osculante.*

On voit ensuite par (216) que $G(y)$, c. à d. $\dfrac{f(y) - y\,f(2\,y^2 - 1)}{(1 - y)^5}$, est positif pour toutes les valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1; il s'ensuit:

L'expr. appr. (215) *est une limite inférieure monotone permanente du* 5me *ordre.*

En posant $y = 1$ on tire de (216):

$$G(1) = \frac{1426}{5145},$$

ce qui fait déduire de (112) (§ 9, n°. 52):

L'erreur de l'expr. appr. (215) est à peu près égale à

$$\frac{23\,\pi^{11}}{1390878720\,n^{10}} = 0{,}004865\,n^{-10} \text{ environ } ^{1}).$$

114. Expression approximative osculante du troisième rang. Continuant de la même façon on trouve (en appliquant le premier précepte du n°. 87) pour l'expr. appr. osculante du troisième rang:

$$\left\{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \frac{15}{14}(4\,p_{2n} + 3\,p_n), -\frac{98}{5}p_{2n} + C(p_{2n} - p_n)\right\},$$

où C est encore une fois déterminée par (177), avec $j = 3$, $m = 5$, $G(1) = \frac{1426}{5145}$, $[Q_2]_1 = \frac{15}{2}$, $[Q_3]_1 = -\frac{98}{5}$. On trouve donc:

$$C = \frac{322}{55}.$$

Par conséquent:

L'expr. appr. osculante du troisième rang est:

$$\left\{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \frac{15}{14}(4p_{2n} + 3p_n), -\frac{98}{5}p_{2n} + \frac{322}{55}(p_{2n} - p_n)\right\} =$$

$$= \left\{p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \frac{15}{14}(4p_{2n} + 3p_n), -\frac{14}{55}(54\,p_{2n} + 23\,p_n)\right\} =$$

$$= \mathbf{p}_{2n} + \frac{1}{3}(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n) + \frac{14}{5}\,\frac{(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n)^2}{3(4\,\mathbf{p}_{2n} + 3\,\mathbf{p}_n) - \dfrac{11\,(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n)^2}{54\,\mathbf{p}_{2n} + 23\,\mathbf{p}_n}}\ ^{2}). \quad (217)$$

115. Expressions approximatives du cinquième ordre. Dans la suite de l'étude nous allons, pour embrasser en même temps toutes les expr. appr. du 5me ordre, mettre l'expr. appr. sous la forme plus générale:

---

[1]) Voir note 3, p. 131.

[2]) En vue du calcul numérique il y a quelque avantage à mettre l'expr appr. sous la forme suivante:

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{14}{5}\,\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{3(4\,p_{2n} + 3\,p_n) - \dfrac{(p_{2n} - p_n)^2}{4\,p_{2n} + 3\,p_n + \dfrac{10}{11}(p_{2n} - p_n)}}.$$

$$p_{2n}+\frac{1}{3}(p_{2n}-p_n)+\frac{98}{5}\frac{(p_{2n}-p_n)^2}{21(4p_{2n}+3p_n)-\dfrac{(p_{2n}-p_n)^2}{p_{2n}-B(p_{2n}-p_n)}}, \quad (218)$$

qui pour $B=\frac{23}{77}$ reproduit (217). *Pour une valeur de B, qui diffère de $\frac{23}{77}$, l'expr. appr.* (218) *est du 5me ordre.*

Pour (218) on a:

$$f(x)=1+\frac{1}{3}(1-x)+\frac{98}{5}\frac{(1-x)^2}{21(4+3x)-\dfrac{(1-x)^2}{1-B(1-x)}}=$$

$$=1+\frac{1}{3}(1-x)+\frac{98}{5}\frac{(1-x)^2[1-B(1-x)]}{21(4+3x)[1-B(1-x)]-(1-x)^2}.$$

Il s'ensuit:

$$\frac{f(y)-yf(2y^2-1)}{(1-y)^2}=$$

$$=\frac{2}{3}(2+y)+\frac{98}{5}\frac{1-B(1-y)}{21(4+3y)[1-B(1-y)]-(1-y)^2}-$$

$$-\frac{392}{5}\frac{y(1+y)^2[1-B(2-2y^2)]}{21(1+6y^2)[1-B(2-2y^2)]-4(1-y^2)^2}.$$

Si l'on réunit toutes les fractions dans le second membre de cette équation en une seule fraction, le numérateur devient du second degré en B. Ensuite, comme $f(y)-yf(2y^2-1)$ est divisible par $(1-y)^5$, on trouve:

$$\frac{f(y)-yf(2y^2-1)}{(1-y)^5}=$$

$$=\frac{2}{15}\frac{R(y)+S(y)B+T(y)B^2}{\{21(4+3y)[1-B(1-y)]-(1-y)^2\}\times\{21(1+6y^2)[1-B(2-2y^2)]-4(1-y^2)^2\}}, \quad (219)$$

où:

$$\left.\begin{aligned}R(y)&=21(789+908y+382y^2+60y^3)+20(2+y)(1+y)^2(1-y)\ ^{1)},\\ S(y)&=-21(2753+3440y+1112y^2-80y^3-64y^4),\\ T(y)&=882(1-y^2)(47+32y+6y^2).\end{aligned}\right\} \quad (220)$$

[1]) Ceci n'est évidemment pas autre chose que le numérateur dans la fraction au second membre de l'équation (216). Celle-ci se rapporte notamment à une expr. appr. pour laquelle $B=0$.

Il s'ensuit:

$$R(1) = 21 \,.\, 2139 \quad , \; S(1) = -21 \,.\, 7161 \quad , \; T(1) = 0 \,,$$

donc:

$$\lim_{y=1} \frac{f(y) - y f(2y^2 - 1)}{(1-y)^5} = \frac{62(23 - 77\,B)}{5145}, \tag{221}$$

d'où résulte:

L'expr. appr. (218) *est une limite inférieure pour* $B < \frac{23}{77}$, *une limite supérieure pour* $B > \frac{23}{77}$.

116. Examen plus approfondi de l'expression approximative osculante. On voit par (221) que l'expr. appr. (218) devient d'ordre supérieur au 5me (donc osculante) lorsque $B = \frac{23}{77}$, et par là on voit de nouveau que (217) est l'expr. appr. osculante du 3me rang. Pour cette expr. appr. le numérateur dans le second membre de (219) est divisible par $1 - y$ et on trouve, puisque le quotient n'est plus divisible par $1 - y$:

$$G(y) = \frac{f(y) - y f(2y^2 - 1)}{(1-y)^6} =$$

$$= \frac{5488\,(134 + 137\,y + 40\,y^2 + 4\,y^3)}{\begin{array}{l} 15\,[3\,(4 + 3\,y)(54 + 23\,y) - 11\,(1-y)^2] \times \\ \times [3\,(1 + 6\,y^2)(31 + 46\,y^2) - 44\,(1 - y^2)^2] \end{array}}, \tag{222}$$

$$G(1) = \frac{16}{363}\ ^{1)}.$$

Dans le second membre de (222) le dénominateur aussi bien que le numérateur sont positifs pour des valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1; on en conclut:

L'expr. appr. osculante (217) *du troisième rang est du* **sixième ordre** *et est une* **limite inférieure** *monotone permanente.*

---

[1]) On y arrive avec moins de calculs en comparant les développements en série pour l'expr. appr. (217) et pour 2π, mais alors on ne reconnaît évidemment pas la monotonie permanente.

On déduit encore de (112):

Pour des valeurs de n qui ne sont pas trop petites l'erreur de l'expr. appr. (217) *est à peu près égale à*:

$$\frac{\pi^{13}}{12177285120\, n^{12}} = 0{,}0002384\, n^{-12} \textit{ environ.} \qquad (223)$$

Mais pour de petites valeurs de n l'erreur est notablement plus grande que ce que donne cette formule. Ainsi, pour $n = 1$ l'expr. appr. (217) donne comme résultat $\frac{8576}{1365} = 6{,}2827839$, ce qui est trop faible de 0,0004014, tandis que la formule (223) donnerait pour l'erreur 0,0002384; l'erreur l'emporte donc de plus de 68 % sur la valeur donnée par (223).

Remarquons encore que le fait, que l'ordre (six) de l'expr. appr. osculante du troisième rang est le double de son degré (trois), a pour conséquence que la quatrième fonction indicatrice irremplaçable est linéaire, de sorte que *l'expr. appr. osculante du quatrième rang est normale* [1]).

117. Limite supérieure monotone permanente provisoire. Nous voulons maintenant déterminer dans l'expr. appr. (218) le nombre B de telle sorte que nous avons affaire à une limite supérieure monotone permanente, afin d'enfermer le nombre 2π entre la limite inférieure (217) et cette limite supérieure.

Nous avons déjà vu au n°. 115 que B doit être $> \frac{23}{77}$ pour que l'on

---

[1]) Ce qui précède contient toutes les données pour faire le premier pas dans la voie de la formation de l'expr. appr. du quatrième rang. Dans ce but nous formons notamment l'expression:

$$\left\{ p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n), \frac{15}{14}(4\, p_{2n} + 3\, p_n), -\frac{14}{55}(54\, p_{2n} + 23\, p_n), \frac{p_{2n}}{C} \right\},$$

où, en vertu de (177) $\left(\text{où } j = 3, m = 6, [Q_2]_1 = \frac{15}{2}, [Q_3]_1 = -\frac{98}{5}, G(1) = \frac{16}{363}\right)$:

$$C = \frac{5488}{23595}.$$

On voit déjà par là que les coefficients figurant dans l'expr. appr. osculante du quatrième rang sont assez grands, raison pour laquelle nous nous abstenons de les calculer.

ait affaire à une limite supérieure. Pour que cette limite soit monotone permanente, il faut que l'expression dans le second membre de (219) soit négatif pour toutes les valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ et 1. Pour ces valeurs de y le dénominateur de cette expression est toujours positif, à condition que l'on prenne $B < \frac{83}{84}$; pour de plus grandes valeurs de B le second facteur du dénominateur change de signe entre $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$ et $y = 1$ [1]). Il suffit donc de faire encore en sorte que le numérateur $R(y) + S(y)B + T(y)B^2$ dans le second membre de (219) soit toujours négatif. Ce numérateur peut s'écrire:

$$a + by + cy^2 + dy^3 + ey^4, \tag{224}$$

où:

$$\left.\begin{aligned}
a &= 16609 - 57813B + 41454B^2 = -(42B - 17)(977 - 987B), \\
b &= 24(797 - 3010B + 1176B^2) = -(168B - 215 + \sqrt{27097}) \times \\
&\qquad \times (-168B + 215 + \sqrt{27097}), \\
c &= 2(4001 - 11676B - 18081B^2), \\
d &= 48(25 + 35B - 588B^2) = -48(21B - 5)(28B + 5), \\
e &= 4(-5 + 336B - 1323B^2) = -4(63B - 1)(21B - 5),
\end{aligned}\right\} \tag{225}$$

d'où:

$$a + b + c + d + e = 1953(23 - 77B). \tag{226}$$

---

[1]) En posant, dans le dénominateur du second membre de (219), $1 - y = z$ dans le premier facteur et $2 - 2y^2 = z$ dans le second, ces deux facteurs deviennent:

$$21(7 - 3z)(1 - Bz) - z^2. \tag{α}$$

Dans le premier facteur z peut varier de 0 à $1 - \frac{1}{2}\sqrt{2}$, et dans le second de 0 à 1, de sorte que, si le second facteur est toujours positif, il en est de même du premier. Or, pour que l'expression (α) soit toujours positive pour des valeurs de z comprises entre 0 et 1, il faut dans tous les cas $B < 1$. S'il en est ainsi, l'expression (α) (toujours pour des valeurs de z comprises entre 0 et 1) a sa valeur minimum pour $z = 1$ (puisque $B > \frac{23}{77}$, donc positif), et elle est alors égale à $83 - 84B$; cette dernière expression est encore positive si $B < \frac{83}{84}$, mais alors seulement.

On voit par les équations (225) que, pour des valeurs de B comprises entre $\frac{23}{77}$ et $\frac{83}{84}$, les grandeurs c, d et e sont toujours négatives, tandis que a est négatif ou nul pour

$$\frac{23}{77} < \frac{17}{42} \leqq B \leqq \frac{83}{84}.$$

Mais pour ces valeurs de B, b aussi est négatif, de sorte que nous obtenons déjà le résultat que voici:

L'expr. appr. (218) *est, pour*

$$\frac{17}{42} \leqq B \leqq \frac{83}{84},$$

une limite supérieure monotone permanente.

Pour $B = \frac{83}{84}$ il se présente de nouveau le cas, que l'expr. appr. donne $+\infty$ comme résultat pour $n = 1$. Comme d'ailleurs l'expr. appr. est d'autant plus petite que B est plus petit, le résultat le plus précis que l'on puisse tirer de ce que nous venons de trouver, c'est (en prenant $B = \frac{17}{42}$):

L'expr. appr.

$$\mathbf{p}_{2n} + \frac{1}{3}(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n) + \frac{14}{15} \frac{(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n)^2}{4\,\mathbf{p}_{2n} + 3\,\mathbf{p}_n - \frac{2(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n)^2}{25\,\mathbf{p}_{2n} + 17\,\mathbf{p}_n}} \quad (227)$$ [1]

est une **limite supérieure** *monotone permanente du* **cinquième ordre.**

Remarquons que *pour* $n = 1$ *cette expr. appr. devient la limite supérieure* $\frac{44}{7}$ *d'*Archimède.

---

[1]) Pour les calculs numériques il y a quelque avantage à mettre l'expr. appr. sous la forme:

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{14}{5} \frac{(p_{2n} - p_n)^2}{3(4\,p_{2n} + 3\,p_n) - \frac{(p_{2n} - p_n)^2}{4\,p_{2n} + 3\,p_n + \frac{1}{6}(p_{2n} - p_n)}}$$

118. Autre limite supérieure monotone permanente. Comme l'erreur de l'expr. appr. (218) est proportionnelle à G (1), donc, en vertu de (221), proportionnelle à $B - \frac{23}{77}$, ce qui pour $B = \frac{17}{42}$ devient $\frac{49}{462}$ et pour $B = \frac{18}{42} = \frac{3}{7}$ devient $\frac{60}{462}$, pour de grandes valeurs de n l'erreur de l'expr. appr. n'est augmentée que de 22 % environ en mettant $B = \frac{3}{7}$ à la place de $\frac{17}{42}$; par là les coefficients deviennent plus petits. On trouve ainsi:

L'expr. appr.

$$\mathbf{p}_{2n} + \frac{1}{3}(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n) + \frac{14}{5} \frac{(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n)^2}{3(4\,\mathbf{p}_{2n} + 3\,\mathbf{p}_n) - \frac{(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n)^2}{4\,\mathbf{p}_{2n} + 3\,\mathbf{p}_n}} \tag{228}$$

est une **limite supérieure** *monotone permanente du* **cinquième ordre,** *qui est un peu plus simple que* (227) *et n'est pas beaucoup moins précise.*

Tel est encore le cas, bien que dans une mesure un peu plus faible, pour de petites valeurs de n. C'est ainsi que pour $n = 1$ l'expr. appr. (227) donne $\frac{44}{7} = 6{,}285714$ (trop fort de 0,002529) tandis que pour $n = 1$ (228) fournit $\frac{4432}{705} = 6{,}286525$ (trop fort de 0,003340); pour $n = 1$ l'erreur de (228) l'emporte donc de 32 % environ sur celle de (227).

Remarquons toutefois que l'avantage que (228), par sa plus grande simplicité, présente dans les calculs est bien faible, ainsi qu'on le reconnaît à la forme que nous avons donnée à l'expr. appr. (227) dans la note à la page précédente.

119. Condition nécessaire de monotonie permanente. Au n°. 117 nous avons trouvé que (218) est une limite supérieure monotone permanente lorsque la condition $\frac{17}{42} \leqq B \leqq \frac{83}{84}$ est satisfaite. Mais on peut donner à B des valeurs plus petites encore que $\frac{17}{42}$ sans que l'expr. appr. cesse d'être une limite supérieure monotone permanente.

Si $\frac{23}{77} < B < \frac{17}{42}$, a est positif, en vertu des équations (225), tandis que c, d et e sont encore négatifs. Par conséquent l'expression (224) présente une seule variation de signe et s'annulle donc, suivant la règle de Descartes, pour une seule valeur positive de y.

Comme il n'y a, ainsi que nous l'avons vu au n°. 117, aucun changement de signe pour $\frac{17}{42} \leqq B \leqq \frac{83}{84}$, l'expression (224) s'annulle au plus pour une seule valeur positive de y lorsque $\frac{23}{77} < B \leqq \frac{83}{84}$. Comme l'expression (224) est negative pour $y = 1$, en vertu de (226) $\left(\text{supposant toujours } \frac{23}{77} < B \leqq \frac{83}{84}\right)$, et égale notamment à $1953(23-77\,B)$, l'expression (224) ne pourra donc pas devenir positive entre $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$ et $y = 1$, si elle est négative ou nulle pour $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$. Comme le dénominateur dans le second membre de (219) est positif, la condition nécessaire et suffisante pour que (218) soit une limite supérieure monotone permanente est donc $\left(\text{outre la condition déjà trouvée } \frac{23}{77} < B \leqq \frac{83}{84}\right)$:

$$a + \frac{1}{2}c + \frac{1}{4}e + \frac{1}{2}\left(b + \frac{1}{2}d\right)\sqrt{2} \leqq 0.$$

Substituant là-dedans pour a, b, c, d et e leurs valeurs tirées de (225), on trouve:

$$20605 + 9864\sqrt{2} - (3293 + 1700\sqrt{2})(21\,B) + \\ + (50 + 16\sqrt{2})(21\,B)^2 \leqq 0,$$

ou bien, après multiplication par $\frac{25-8\sqrt{2}}{7}$:

$$51043 + 11680\sqrt{2} - (7875 + 2308\sqrt{2})(21\,B) + \\ + 142\,(21\,B)^2 \leqq 0. \qquad (229)$$

Le premier membre de cette inégalité s'annulle pour

$$B=\frac{1}{5964}\left\{7875+2308\sqrt{2}\pm\sqrt{43676929+29716760\sqrt{2}}\right\}. \quad (230)$$

La condition (229) est donc satisfaite si B est compris entre les deux nombres exprimés par le second membre de (230), et ne l'est que dans ce cas. Le plus grand de ces nombres est plus grand que $\frac{83}{84}$, tandis que le plus petit, que nous représenterons par B_m, est compris entre $\frac{23}{77}$ et $\frac{83}{84}$ [1]. Nous trouvons donc:

L'expr. appr. (218) *est une limite supérieure monotone permanente lorsque*

$$B_m \leqq B \leqq \frac{83}{84},$$

où

$$B_m=\frac{1}{5964}\left\{7875+2308\sqrt{2}-\sqrt{43676929+29716760\sqrt{2}}\right\}= \\ =0{,}31546\ 37202\ 5. \quad (231)$$

et elle ne l'est que dans ce cas.

Les remarques faites à la fin du n°. 107 s'appliquent également ici.

120. Limite supérieure monotone permanente la plus précise. Comme l'expr. appr. (218) est d'autant plus petite que B est plus petit, il résulte de ce que nous avons trouvé au n°. 119:

La **limite supérieure** *monotone permanente du troisième rang la plus précise est:*

$$\mathbf{p}_{2n}+\frac{1}{3}(\mathbf{p}_{2n}-\mathbf{p}\ )+\frac{98}{5}\,\frac{(\mathbf{p}_{2n}-\mathbf{p}_n)^2}{21(4\mathbf{p}_{2n}+3\mathbf{p}_n)-\dfrac{(\mathbf{p}_{2n}-\mathbf{p}_n)^2}{\mathbf{p}_{2n}-\mathbf{B}_m(\mathbf{p}_{2n}-\mathbf{p}_n)}}, \quad (232)$$

où B_m a la valeur indiquée par (231). *Cette expr. appr. est du* **cinquième ordre.**

---

[1]) Comme l'expr. appr. (218) est une limite supérieure monotone permanente lorsque B est compris entre $\frac{17}{42}$ et $\frac{83}{84}$, ainsi que nous l'avons déjà reconnu au n°. 117, Bm devra être compris entre $\frac{23}{77}$ et $\frac{17}{42}$, ce qui est confirmé par (231).

Nous pouvons évidemment dire de cette expr. appr. ce que nous avons remarqué au § 18, n°. 95, à propos de l'expr. appr. (186) et au § 19, n°. 108, à propos de l'expr. appr. (210).

Pour $n = 1$ l'expr. appr. (232) devient:

$$\frac{16}{3} + \cfrac{78,4}{84 - \cfrac{1}{1 - B_m}} = 6,28318\ 55344\ 5,$$

ce qui n'est trop fort que de 0,00000 02272 7. L'erreur est donc environ 1766 fois plus petite que celle de l'expr. appr. (217), qui est d'ordre plus élevé (sixième) et beaucoup plus précise pour de grandes valeurs de n (voir n°. 116).

Pour $n = 2$ l'expr. appr. (232) donne évidemment le même résultat que pour $n = 1$, tandis que d'après (223) l'erreur de (217) est pour $n = 2$ environ 0,00000 00582. Pour $n = 2$ l'expr. appr. (217) est donc déjà plus précise que (232) (environ 4 fois plus).

121. Limite supérieure monotone permanente plus simple. On peut, sans préjudice notable pour la précision, simplifier la limite supérieure (tout en conservant la monotonie permanente) en faisant dans (218) non pas $B = B_m$, mais B égal à un nombre rationnel un peu plus grand Nous choisirons

$$B = \frac{53}{168} = 0,31547\ 619\ ^{1)}.$$

Nous trouvons ainsi:

L'expr. appr.

---

[1]) Ceci est la troisième trop grande réduite $\{0, 3, 5, 1, 7, 1\}$ du développement en fraction continue infinie $\{0, 3, 5, 1, 7, 1, 1, 1, 20, 1, \ldots\ldots\}$ pour B_m. Les fractions suivantes sont donc plus grandes que B_m et s'en rapprochent de plus en plus:

$$\{0, 3\} = \frac{1}{3} = 0, 33333\ 333,$$

$$\left.\begin{matrix}\{0, 3, 6\} \\ \{0, 3, 5, 1\}\end{matrix}\right\} = \frac{6}{19} = 0, 31578\ 947,$$

$$\left.\begin{matrix}\{0, 3, 5, 1, 8\} \\ \{0, 3, 5, 1, 7, 1\}\end{matrix}\right\} = \frac{53}{168} = 0, 31547\ 619,$$

$$\left.\begin{matrix}\{0, 3, 5, 1, 7, 1, 2\} \\ \{0, 3, 5, 1, 7, 1, 1, 1\}\end{matrix}\right\} = \frac{153}{485} = 0, 31546\ 392.$$

$$\mathbf{p}_{2n} + \frac{1}{3}(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n) + \frac{14}{15}\frac{(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n)^2}{4\,\mathbf{p}_{2n} + 3\,\mathbf{p}_n - \dfrac{8\,(\mathbf{p}_{2n} - \mathbf{p}_n)^2}{115\,\mathbf{p}_{2n} + 53\,\mathbf{p}_n}}\ ) \qquad (233)$$

est une **limite supérieure** *monotone permanente du* **cinquième ordre,** *qui n'est qu'un petit peu moins précise que* (232).

Le fait que (233) n'est que très peu moins précis que (232) ressort de ceci, que pour de grandes valeurs de n l'erreur est proportionnelle à $G(1)$, donc, en vertu de (221), à $B - \frac{23}{77} = B - 0{,}29870\,130$. Or, $B_m - \frac{23}{77} = 0{,}01676\,242$ et $\frac{53}{168} - \frac{23}{77} = 0{,}01677\,489$, ce qui fait que pour des valeurs assez grandes de n l'expr. appr. (233) ne donne qu'une erreur d'environ $\frac{1}{14}$ % plus grande que celle de (232).

D'après (221) on a, pour l'expr. appr. (233):

$$G(1) = -\frac{961}{61740},$$

ce qui, mis en rapport avec (112), donne:

Pour des valeurs de n pas trop petites l'erreur de l'expr. appr. (233) *est à peu près égale à*

$$-\frac{31\,\pi^{11}}{33381089280\,n^{10}} = -0{,}0002732\,n^{-10}\ \textit{environ}\ ^{2)}. \qquad (234)$$

Ici encore il est nécessaire d'ajouter „pour des valeurs de n pas trop petites", car (comme on pouvait s'y attendre) pour des valeurs de n voisines de 1 l'erreur est beaucoup plus petite que l'indique (234).

122. Application de l'expression approximative (233). Si dans

---

[1]) Pour les calculs numériques il y a quelque avantage à mettre l'expr. appr. sous la forme:

$$p_{2n} + \frac{1}{3}(p_{2n} - p_n) + \frac{14}{15}\frac{(p_{2n} - p_n)^2}{4\,p_{2n} + 3\,p_n - \dfrac{(p_{2n} - p_n)^2}{3\,(4\,p_{2n} + 3\,p_n) + \frac{19}{8}(p_{2n} - p_n)}}$$

[2]) Voir la note 3, p. 131.

(233) on pose $n = 1$, on trouve comme limite supérieure pour la circonférence du cercle

$$\frac{710}{113} = 6{,}28318\ 58407\ 1,$$

donc comme limite supérieure pour π le nombre $\frac{355}{113}$. Donc:

L'expr. appr. (233) *fournit, pour* $n = 1$, *comme limite supérieure pour* π *le rapport* $\frac{355}{113}$ *de* METIUS [1]).

Pour $n = 1$ l'erreur de (233) est donc $-0{,}00000\ 05335$, tandis que (234) donne pour cette erreur une valeur 512 fois plus grande (savoir $-0{,}0002732$). On voit bien par là que *l'expr. appr.* (233) *fournit des résultats particulièrement précis non seulement pour de grandes valeurs de* n, *mais même pour des valeurs de* n *très petites.* Pour $n = 1$ l'expr. appr. (233) est plus de 752 fois plus précise que l'expr. appr. (217) du sixième ordre.

Pour $n = 1$ l'erreur de (232) est $-0{,}00000\ 02272\ 7$ (ainsi que nous l'avons vu au n°. 120), de sorte que l'erreur de (233) est presque 2,4 fois plus grande que celle de (232).

Pour $n = 2$ on peut prévoir un résultat de (233) plus grand que 6,28318 55344 5 (le résultat de (232) pour $n = 2$) et plus petit que 6,28318 58407 1 (le résultat de (233) pour $n = 1$). En réalité on trouve 6,28318 55346 7, c. à d. trop fort de 0,00000 02274 9 (tandis que l'erreur de (232) est encore $-0{,}00000\ 02272\ 7$), de sorte que l'erreur de (233) ne dépasse plus que de $\frac{1}{10}$ % celle de (232) [2]); (234) donne pour l'erreur $-0{,}00000\ 02668$, ce qui est trop fort de 17 %, de sorte que pour $n = 2$ l'erreur de l'expr. appr. (233) se comporte déjà à peu près suivant (234).

---

[1]) Ceci est la deuxième trop grande réduite $\{3, 7, 15, 1\} = \{3, 7, 16\}$ du développement en fraction continue infinie $\{3, 7, 15, 1, 292, 1, 1, \ldots\}$ pour le nombre π.

[2]) Pour $n = 2$ la relation entre les erreurs de (232) et (233) est déjà à peu près la même que pour de grandes valeurs de n, où l'erreur de (233) est plus grande de $\frac{1}{14}$ % que celle de (232).

Si dans (233) on pose $n = \frac{3}{2}\left(p_{2n} = 3\sqrt{3}, p_n = \frac{3}{2}\sqrt{3}\right)$, on trouve comme résultat

$$\frac{112637}{31050}\sqrt{3} = 6{,}28318\ 8625,$$

ce qui est trop fort de 0,00000 3318, de sorte que l'erreur est plus de 6 fois plus grande que pour $n = 1$ et presque 15 fois plus grande que pour $n = 2$; l'expr. appr. (233) présente donc un maximum d'erreur pour une certaine valeur de n, comprise entre 1 et 2. Remarquons encore que pour $n = \frac{3}{2}$ la formule (234) donne comme erreur —0,00000 4738, ce qui est trop fort de 43 %.

123. Calcul de π au moyen de (217) et (233), à l'aide des polygones inscrits à 3 et à 6 côtés. A l'aide de la limite inférieure (217) et de la limite supérieure (233) on peut enfermer π entre des limites étroites, déjà en donnant à n de petites valeurs. Nous prendrons $n = 3$ (la plus petite valeur de n pour laquelle p_n est le périmètre d'un polygone proprement dit), de sorte que nous calculerons la circonférence du cercle au moyen des périmètres des polygones réguliers inscrits à 3 et à 6 côtés. Pour le calcul de ces périmètres on ne doit extraire qu'une seule racine carrée, et 3 est la plus grande valeur de n pour laquelle cela se présente.

Dans les calculs suivants les nombres sont toujours arrondis (vers le haut ou vers le bas) de telle façon qu'il y a certitude absolue que nous trouvons pour la circonférence du cercle une limite inférieure et une limite supérieure. Par là la dernière décimale de la limite inférieure peut être trop petite de 1 ou 2 unités et celle de la limite supérieure trop grande de 1 ou 2 unités; mais cela n'a aucun inconvénient, parce que nous avons pris un nombre de décimales si grand, que cela ne représente pas encore $\frac{1}{10}$ % de l'écart entre les limites inférieure et supérieure et 2π. Comme tous les nombres qui entrent dans les formules n'ont pas la même influence sur le résultat final, tous ces nombres n'ont pas été arrondis à la même décimale, afin d'éviter des calculs superflus. Ensuite, pour l'expr. appr. (217) du 6me ordre nous avons toujours calculé une décimale de plus que pour l'expr. appr. (233) du 5me ordre. Remarquons

encore que *dans* (217) p_3 *doit toujours être arrondi vers le haut et dans* (233) *toujours vers le bas.*

Certains calculs sont les mêmes pour (217) et (233) et ne diffèrent que par la façon dont les nombres sont arrondis. Nous faisons suivre ici ces calculs communs, en indiquant toujours dans le premier membre des inégalités la façon dont les nombres ont été arrondis en vue de (217) et dans le dernier comment ils l'ont été en vue de (233).

$$
\begin{array}{lll}
 & p_6 & = 6 \quad , \\
5{,}19615\ 24227\ 067 > & p_3 = 3\sqrt{3} & > 5{,}19615\ 24227\ 06\ , \\
0{,}80384\ 75772\ 933 < & A = p_6 - p_3 & < 0{,}80384\ 75772\ 94\ , \\
6{,}26794\ 91924\ 311 < & B = \frac{1}{3}(4p_6 - p_3) & < 6{,}26794\ 91924\ 32\ , \\
0{,}64617\ 09275\ 20 < & A^2 & < 0{,}64617\ 09275\ 3\ , \\
39{,}58845\ 72682 > & C = 4p_6 + 3p_3 & > 39{,}58845\ 7268\ .
\end{array}
$$

La suite du calcul de la limite inférieure (217) est ainsi:

$$
\begin{array}{lll}
D = 54p_6 + 23p_3 & < 443{,}51150\ 6 & , \\
E = \dfrac{11\,A^2}{D} & > \quad 0{,}01602\ 63715 & , \\
F = 3\,C - E & < 118{,}74934\ 54331 & , \\
G = \dfrac{14\,A^2}{5\,F} & > \quad 0{,}01523\ 61142\ 746 & ,
\end{array}
$$

$$
\frac{1}{3}(4p_6 - p_3) + \frac{14}{5}\,\frac{(p_6 - p_3)^2}{3(4p_6 + 3p_3) - \dfrac{11(p_6 - p_3)^2}{54p_6 + 23p_3}} =
$$

$$
= B + G > \quad 6{,}28318\ 53067\ 057\ .
$$

Comme

$$
\pi = 3{,}14159\ \ 26535\ \ 898\,,
$$

ce résultat est trop faible de 0,00000 00004739, tandis que (223) donne pour l'erreur la valeur un peu plus petite 0,00000 00004 487.

La suite du calcul de la limite supérieure (233) est:

$$H = 115 p_6 + 53 p_3 > 965{,}3960 \quad ,$$
$$I = \frac{8 A^2}{H} < 0{,}00535\ 4661 \quad ,$$
$$K = C - I > 39{,}58310\ 2607 \quad ,$$
$$L = \frac{14 A^2}{15 K} < 0{,}01523\ 61191\ 01 \ ,$$

$$\frac{1}{3}(4p_6 - p_3) + \frac{14}{15} \frac{(p_6 - p_3)^2}{4p_6 + 3p_3 - \frac{8(p_6 - p_3)^2}{115 p_6 + 53 p_3}} =$$
$$= B + L < 6{,}28318\ 53115\ 33^{1)}.$$

Ce résultat est trop fort de 0,00000 00043 53, tandis que (234) donne comme valeur de l'erreur — 0,00000 00046 27, ce qui est donc en valeur absolue un peu trop grand.

Il résulte des limites que nous venons de trouver pour 2π que *le nombre π est compris entre les limites suivantes:*

$$3{,}14159\ 26533 < \pi < 3{,}14159\ 26558;$$

la différence entre ces limites est $\frac{1}{400000000}$, ce qui est 5000 fois plus petit que la différence des limites trouvées au § 19, n°. 110.

124. Limites inférieures du cinquième ordre. Pour $B = \frac{23}{77}$ l'expr. appr. (218) est une limite inférieure permanente, et elle devient plus petite lorsqu'on attribue à B une plus petite valeur. Il en résulte déjà immédiatement, que *l'expr. appr.* (218) *est une limite inférieure permanente pour* $B < \frac{23}{77}$.

Mais il est facile de montrer que cette limite inférieure est monotone permanente. Il faut prouver pour cela que $G(y)$, c. à d. le second membre de (219), est positif pour toutes les valeurs de y comprises entre $\frac{1}{2}\sqrt{2}$

---

[1]) Nous avons employé dans ces calculs les deux expr. appr. sous les formes primitives (217) et (233) et non sous les formes données dans les notes 2, p. 162 et 1, p. 172. Ici ces dernières formes ne donnent notamment aucune simplification, parce que p_6 est un nombre entier.

et 1. Or, pour $B < \frac{23}{77}$ le dénominateur de la fraction dans le second membre de (219) est toujours positif, de sorte qu'il faut encore démontrer la positivité du numérateur, donc de l'expression (224). Pour $y = 0$ cette expression est égale à a, donc positive pour $B < \frac{23}{77}$ en vertu de la première des équations (225), tandis que pour $y = 1$ cette expression est égale à $a + b + c + d + e$, donc positive aussi pour $B < \frac{23}{77}$ d'après (226). Mais l'expression (224) ne peut pas changer de signe entre $y = 0$ et $y = 1$, parce qu'elle devrait être alors nulle pour deux valeurs positives de y, ce qui est impossible en vertu de la règle de Descartes.

En effet, d'après les équations (225) a et b sont tous deux positifs pour $B < \frac{23}{77}$, et l'on a en outre à distinguer les cas suivants:

$\frac{5}{21} \leqq B < \frac{23}{77}$. Alors d et e sont tous deux négatifs ou tous deux nuls; il y a donc au plus une variation de signe.

$-\frac{5}{28} \leqq B < \frac{5}{21}$. Alors c est positif, d positif ou nul; donc au plus une variation de signe.

$B < -\frac{5}{28}$. Alors d et e sont tous deux négatifs; donc au plus une variation de signe.

Dans aucun de ces cas on n'a deux ou plusieurs variations de signe, de sorte qu'il ne saurait y avoir deux racines positives. L'expression (224) est donc toujours positive entre $y = 0$ et $y = 1$, donc aussi entre $y = \frac{1}{2}\sqrt{2}$ et $y = 1$. Il est prouvé par là:

L'expr. appr. (218) *est une limite inférieure monotone permanente pour* $B \leqq \frac{23}{77}$.

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE.

L'ÉTABLISSEMENT D'EXPRESSIONS APPROXIMATIVES POUR LA CIRCONFÉRENCE DU CERCLE À L'AIDE DE L'ÉQUATION DE GREGORY.

		Page
§ 1.	Notations	5
§ 2.	Relation de GREGORY entre p_n, p_{2n} et p_{4n}	8
§ 3.	Formules d'approximation de HUYGENS	14
§ 4.	Considérations générales sur des expressions d'approximation pour la circonférence du cercle	20
§ 5.	Unilatéralité et monotonie	24
§ 6.	Preuve, que 2π ne peut pas s'exprimer algébriquement au moyen de p_{2n} et p_n	28
§ 7.	Développement de 2π en série au moyen de p_{2n} et p_n	37
§ 8.	Ordre d'une expression approximative	47
§ 9.	Erreur d'une expression approximative d'un certain ordre	59
§ 10.	Développement d'une expression approximative rationnelle en fraction continue	68
§ 11.	Expressions approximatives rationnelles, qui peuvent être réduites à l'aide de l'équation de GREGORY	76
§ 12.	Comparaison de deux expressions approximatives	86
§ 13.	Comparaison de deux expressions approximatives rationnelles	90
§ 14.	Fonctions indicatrices remplaçables et irremplaçables d'une expression approximative rationnelle	99
§ 15.	Théorème relatif au relèvement de l'ordre d'une expression approximative	109
§ 16.	Formation d'expressions approximatives rationnelles d'ordre supérieur à partir d'expressions d'ordre inférieur	112
§ 17.	Formation d'expressions approximatives osculantes	121
§ 18.	Expressions approximatives de premier rang	129
§ 19.	Expressions approximatives de second rang	140
§ 20.	Expressions approximatives du troisième rang	160

REMARQUES SUR LES RAPPORTS ENTRE LA MÉTHODE DE GIBBS, CELLE DU VIRIEL ET CELLE DU CHEMIN MOYEN, DANS LA DÉDUCTION DE L'ÉQUATION D'ÉTAT

PAR

L. S. ORNSTEIN.

Dans la déduction de l'équation d'état à l'aide de la mécanique statistique on reconnaît qu'il est avantageux d'introduire une fonction ω qui, pour un système de n molécules de diamètre σ dans un volume V, peut être définie par l'intégrale triple

$$\int dx_1 \ldots dz_n = \omega^n V^n. \tag{1}$$

Dans cette intégration les coordonnées centrales $x_1 \ldots z_n$ peuvent parcourir toutes les parties de l'espace V^n où

$$(x_\varkappa - x_\lambda)^2 + (y_\varkappa - y_\lambda)^2 + (z_\varkappa - z_\lambda)^2 > \sigma^2. \tag{1a}$$

J'ai démontré dans ma thèse de doctorat [1]) qu'à l'aide de cette fonction on trouve pour la pression la valeur

$$p = r\,T\left(\mathrm{n} - \mathrm{n}^2 \frac{d \log \omega}{d\,\mathrm{n}}\right) - \alpha\,\mathrm{n}^2. \tag{2}$$

Dans cette expression n est le nombre de molécules par unité de volume et r est la constante des gaz par molécule. La fonction ω dépend de n et σ. Il résulte d'une simple considération de dimensions que ω doit être une fonction de $\mathrm{n}\sigma^3$. Dans ma thèse j'ai déterminé les trois premiers termes d'un développement en série pour cette fonction.

---

[1]) Cette thèse sera publiée sous peu dans ces *Archives*.

Il convient de remarquer que la même fonction joue un rôle lorsqu'on détermine la pression p par la méthode du viriel et qu'elle intervient aussi dans la théorie du chemin moyen. La surface totale des sphères de distance, qui est disponible pour un choc, et que CLAUSIUS a représentée par S, peut en effet être exprimée comme une fonction de ω. M. le prof. LORENTZ a attiré mon attention sur la nécessité de l'existence d'une pareille relation. Par la méthode du viriel on trouve comme équation d'état:

$$\frac{3}{2}pv - \frac{1}{4}nr\,T\sigma\frac{1}{v\omega}e^{-\mathrm{n}\frac{d\log\omega}{d\mathrm{n}}}S = \frac{3}{2}nr\,T,\ ^{1)} \qquad (3)$$

où il est fait abstraction des forces attractives.

Afin que l'équation (2) (où l'on doit également poser $\alpha = 0$) soit identique avec (3), il faut que

$$S = -6\frac{V}{\sigma}\mathrm{n}\frac{d\omega}{d\mathrm{n}}e^{\mathrm{n}\frac{d\log\omega}{d\mathrm{n}}}.$$

Or, il est aisé de démontrer directement cette relation.

Je représenterai l'intégrale dans (1) par $\chi(n, \sigma)$. Différentiant par rapport à σ, on obtient

$$\frac{\partial\chi(n, \sigma)}{\partial\sigma} = nV^n\omega^{n-1}\frac{\partial\omega}{\partial\sigma}$$

et si l'on songe que ω est une fonction de $\mathrm{n}\sigma^3$, on peut écrire

$$\frac{\partial\chi(n, \sigma)}{\partial\sigma} = n\,\chi(n, \sigma)\frac{3}{\sigma}\mathrm{n}\frac{d\log\omega}{d\mathrm{n}}.$$

Or, la dérivée peut également être exprimée au moyen de la surface libre. A cet effet nous déterminons la diminution de $\chi(n, \sigma)$, lorsque σ augmente de $\delta\sigma$. Afin de déterminer la variation $\delta\chi(n, \sigma)$ produite par la variation infiniment petite $\delta\sigma$, on peut se figurer ou bien que seul le diamètre de la première molécule s'accroît de $\delta\sigma$, ou bien que seul

---

[1]) Voir la déduction de cette équation dans ma thèse de doctorat.

le diamètre de la seconde molécule, ou de la troisième etc., subit ce changement. La variation de $\chi(n, \sigma)$ est alors la somme des accroissements que cette grandeur subirait dans ces divers cas; nous trouvons donc $\delta\chi(n, \sigma)$ en multipliant par n l'accroissement dans un de ces cas.

Supposons que seule la n^{me} molécule subisse l'acroissement en question. Nous devons alors faire augmenter de $\frac{1}{2}\delta\sigma$ les rayons des sphères décrites autour des $n - 1$ premières molécules; donc $q(n)$ varie de

$$-\frac{1}{2} S\delta\sigma$$

et, comme $\chi(n - 1, \sigma)$ ne change pas, la variation cherchée est

$$-\frac{1}{2}\chi(n - 1, \sigma) S\delta\sigma.$$

Il s'ensuit

$$\delta\chi(n, \sigma) = -\frac{1}{2} n \chi(n - 1, \sigma) S\delta\sigma,$$

donc

$$\frac{\delta\chi(n, \sigma)}{\delta\sigma} = -\frac{n}{2}\chi(n - 1, \sigma) S. \tag{5}$$

Par combinaison de (4) et (5) nous trouvons:

$$S = -\frac{\chi(n, \sigma)}{\chi(n - 1, \sigma)} \frac{6}{\sigma} \mathrm{n} \frac{d \log \omega}{d\mathrm{n}}.$$

Si l'on songe que, comme je l'ai montré dans ma dissertation,

$$\frac{\chi(n, \sigma)}{\chi(n - 1, \sigma)} = g(n) = V\omega . e^{\mathrm{n} \frac{d \log \omega}{d\mathrm{n}}}$$

on trouve

$$S = -\frac{6}{\sigma} \mathrm{n} \frac{d \log \omega}{d\mathrm{n}} g(n) = -\frac{6}{\sigma} V\mathrm{n} \frac{d\omega}{d\mathrm{n}} e^{\mathrm{n} \frac{d \log \omega}{d\mathrm{n}}}, \tag{6}$$

ce qui est exactement la valeur indiquée ci-dessus.

Clausius [1]) a montré que le chemin moyen est donné par la formule

$$l = \frac{4W}{S\sqrt{2}} = \frac{4g(n)}{S\sqrt{2}}, \tag{7}$$

dans laquelle W est le domaine que peut occuper le centre d'une molécule dans un système de n molécules; c'est donc la grandeur que nous avons représentée par $g(n)$.

Le chemin moyen l_0, que l'on obtient en faisant abstraction de l'intersection des sphères de distance et en posant donc $g(n) = V$, est égal à

$$l_0 = \frac{V}{n\pi\sigma^2\sqrt{2}} = \frac{1}{\mathrm{n}\pi\sigma^2\sqrt{2}}.$$

Si l'on introduit maintenant dans (7) pour $\frac{g(n)}{S}$ la valeur qui résulte de (6) et si l'on fait usage de l'expression abrégée de l_0, on trouve

$$l = \left(-\frac{2}{3}\pi\sigma^3\right) l_0 \frac{1}{\frac{d\log\omega}{d\mathrm{n}}}. \tag{8}$$

Cette expression peut servir à mettre l'équation d'état sous une autre forme. Substituant notamment à la place de $\frac{d\log\omega}{d\mathrm{n}}$ la valeur qui résulte de (8), on trouve

$$p = 2\,T\mathrm{n}\left(1 + \frac{2}{3}\pi\sigma^3\,\mathrm{n}\,\frac{l_0}{l}\right) = \varkappa\mathrm{n}^2.$$

Si l'on a affaire à une molécule-gramme du gaz, on a

$$p + \varkappa\mathrm{n}^2 = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{b}{V}\frac{l_0}{l}\right),$$

où b est la constante bien connue de van der Waals, et où l'on peut poser $\varkappa N^2 = a$, si N est le nombre de molécules par molécule-gramme. Kohnstamm [2]) a déduit une relation analogue, mais sans démontrer

[1]) R. Clausius. Die kinetische Theorie der Gase, pp. 46—83. Cette formule peut être déduite également à l'aide de la mécanique statistique.

[2]) Kohnstamm. *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 1904, pp. 948 et 961.

rigoureusement la relation qui existe entre le volume disponible et la surface libre. Le fait, qu'il existe entre ces grandeurs un rapport aussi intime, prouve que toute approximation que l'on obtient pour l'une des deux peut servir à trouver une nouvelle approximation pour l'autre. En même temps on voit à mon avis que la méthode de la mécanique statistique fournit le calcul le plus simple, puisqu'elle ramène tout le problème au calcul d'une seule fonction ω, qui fournit l'équation d'état par différentiation.

Groningue, décembre 1911.

HÉTÉROGÉNÉITÉS ACCIDENTELLES DANS LES MÉLANGES

PAR

L. S. ORNSTEIN.

La théorie des hétérogénéités accidentelles dans les mélanges ne diffère pas en principe de celle des hétérogénéités dans les corps simples. Je me servirai dans mon exposé des ensembles canoniques de GIBBS. [1])

1. Supposons que dans un volume v nous ayons un mélange de k substances, formé de n_1 molécules d'une espèce 1, $n_\varkappa$ molécules d'espèce $\varkappa$ et n_k molécules d'espèce k. Pour caractériser l'état des molécules on pourra se servir, outre des coordonnées et moments des centres de gravité, d'un certain nombre de coordonnées et moments internes. Imaginons un ensemble canonique formé de ces systèmes. Nous représenterons par $x_{11}, y_{11}, z_{11}, \ldots z_{1n_1}$ les coordonnées des centres de gravité des molécules de première espèce, et par $x_{\varkappa 1}, \ldots, z_{\varkappa n_\varkappa}$ celles des molécules d'espèce $\varkappa$.

Pour caractériser davantage le système nous introduirons les moments qui correspondent aux coordonnées que nous venons de nommer (coordonnées du centre de gravité et coordonnées internes). Soit $d\lambda_i$ un élément de l'étendue des phases des coordonnées et moments internes, et considérons l'intégrale

$$\int e^{-\varepsilon'/\Theta}\, dx_{11} \ldots dz_{knk}\, d\lambda_i,$$

où ε' est l'énergie totale, diminuée de l'énergie cinétique de translation des centres de gravité. L'intégration par rapport aux coordonnées du centre de gravité doit être étendue sur l'espace $v^{3\Sigma n_\varkappa}$ à $3(n_1 + \ldots n_\varkappa + n_k)$ dimensions, et aux coordonnées et moments internes nous devons donner

[1]) Je me bornerai à considérer ici une seule phase; la question de la coexistence de plusieurs phases ne présente pas de difficultés particulières, c'est là une question que j'ai déjà examinée dans ma dissertation.

toutes les valeurs possibles, sans qu'il y ait dissociation des molécules.

S'il existe dans le cas considéré une sphère d'action de répulsion, dans le genre de celle qu'on se figure pour des molécules rigides, parfaitement élastiques, cette sphère d'action se manifestera par ceci, que pour des configurations déterminées ε' devient infini, ce qui fera disparaître les parties de l'intégrale qui répondent à cette configuration. Tout comme dans le cas d'une substance simple et dans celui d'un mélange binaire [1]), on peut prouver ici que l'intégrale peut être ramenée à la forme:

$$\left\{\omega\,(\mathrm{n}_1 \ldots \mathrm{n}_\varkappa \ldots \mathrm{n}_k)\,.\,v^{\sum\limits_1^k n_\varkappa}\right\}$$

où $\mathrm{n}_\varkappa = \frac{n_\varkappa}{v}$, c. à d. le nombre de molécules d'espèce $\varkappa$ par unité de volume.

La fonction ω peut être déterminée lorsque la nature des molécules est spécifiée; mais pour notre but il est suffisant que nous sachions que l'intégrale peut être ramenée à la forme ci-dessus.

2. Imaginons maintenant que le volume V soit partagé en un grand nombre d'éléments de volume égaux $V_1, \ldots V_\lambda, \ldots V_l$, et demandons-nous quel est le nombre des systèmes dans un ensemble canonique, où l'élément V_λ contient respectivement $n_{1\lambda} \ldots n_{\varkappa\lambda} \ldots n_{k\lambda}$ des diverses molécules. Remarquons que

$$\sum_1^l n_{\varkappa\lambda} = n_\varkappa.$$

Ce nombre ζ de systèmes peut être représenté par la formule

$$\zeta = N e^{\frac{\Psi}{\Theta}} \prod_1^k \left\{ (2\,\pi\,\Theta\,m_\varkappa)^{\frac{3}{2} n_\varkappa}\; n_\varkappa! \prod_1^l \left\{ \frac{\omega_\lambda\,(\mathrm{n}_{1\lambda} \ldots \mathrm{n}_{\varkappa\lambda} \ldots \mathrm{n}_{k\lambda})\,V_\lambda}{n_{\varkappa\lambda}!} \right\}^{n_{\varkappa\lambda}} \right\}, \quad (1)$$

où $m_\varkappa$ représente la masse d'une molécule de $\varkappa^{\mathrm{e}}$ espèce. Nous pouvons nous demander pour quelles valeurs des nombres $n_{\varkappa\lambda}$ le nombre ζ est maximum. Nous trouvons ainsi les k conditions auxquelles les densités dans le système le plus fréquent sont soumises:

$$-\,log\,\mathrm{n}_{\varkappa\lambda} + \sum_1^l (\mathrm{n}_{\varkappa\lambda}) \frac{\partial\,log\,\omega_\lambda}{\partial\,\mathrm{n}_{\varkappa\lambda}} + log\,\omega_\lambda = f_\varkappa, \quad (2)$$

[1]) Voir *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 1908, p. 107.

où $\varkappa$ prend toutes les valeurs entières de 1 à k. On peut satisfaire à ces conditions par une répartition homogène de chacune des $\varkappa$ espèces dans le volume v. Ensuite, la seconde variation de ζ ou de $log\,\zeta$ doit être négative. Si l'on entend par $n_{\varkappa\lambda}$ les valeurs dans le système le plus fréquent, le nombre ξ_Δ de systèmes où ces nombres ont les valeurs $n_{\varkappa\lambda} + \tau_{\varkappa\lambda}$ peut être représenté par

$$\zeta_0 = \zeta e^{-Q}. \tag{2}$$

La grandeur Q est une fonction quadratique homogène des nombres $\tau_{\varkappa\lambda}$. Si on somme par rapport à toutes les valeurs possibles de ces nombres, donc de $-\infty$ à $+\infty$, on obtient $\Sigma\zeta_\Delta = N$, et on peut tirer de là Ψ.

On trouve ainsi

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \prod_1^k (2\pi\Theta m_\varkappa)^{\frac{3n_\varkappa}{2}} \left\{\frac{1}{n_k}\omega(n_1 \,.\,.\, n_\varkappa \,.\,.\, n_k)\right\}^{n_\varkappa}; \tag{4}$$

dans la déduction de Ψ, qui équivaut à l'énergie libre, on doit négliger un facteur qui est de l'ordre de l'unité. Mais la formule est rigoureuse et ce qui précède doit plutôt être considéré comme une vérification de l'équation (3). Car, si l'on songe que d'après la difinition de Gibbs

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \int e^{-\varepsilon'/\Theta} e^{\frac{m_\varkappa x_{11}^2 + \ldots}{2\Theta}} m_1 dx_{11} \ldots dx_{11} \ldots d\lambda_i$$

donc

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \prod_1^k (2\pi\Theta m_\varkappa)^{\frac{3}{2}n_\varkappa} \int e^{-\frac{\varepsilon'}{\Theta}} dx_{11} \ldots dy_\varkappa n_\varkappa,$$

on voit que d'après la définition de la fonction ω, la formule donnée pour Ψ est exacte.

Si les molécules $n_{1\lambda} \,.\,.\, n_{\varkappa\lambda} \,.\,.\, n_{k\lambda}$ qui se trouvent dans V_λ formaient un système isolé dans ce volume, l'énergie libre de ce système serait donnée par

$$e^{-\frac{\Psi_\lambda}{\Theta}} = \prod_1^k (2\pi\Theta m_\varkappa)^{\frac{3}{2}n_{\varkappa\lambda}} \cdot \left\{\omega(n_{1\lambda}\,..\,n_{\varkappa\lambda}\,..\,n_{k\lambda})\, V_\lambda\right\}^{n_{\varkappa\lambda}}.$$

On est amené ainsi à exprimer ζ à l'aide des grandeurs Ψ_λ.

Or, appliquant la formule de STIRLING, on peut mettre ζ sous la forme:

$$\zeta = N\, e^{\frac{\Psi}{\Theta}} \prod_1^k (2\pi\Theta m_\varkappa)^{\frac{3}{2}n_\varkappa} \cdot n_\varkappa^{n_\varkappa} \prod_1^l \left\{\frac{\omega_\lambda(n_{1\lambda}\ldots n_{k\lambda})V_\lambda}{n_{\varkappa\lambda}}\right\}^{n_{\varkappa\lambda}}.$$

Introduisant donc Ψ_λ, ζ devient

$$\zeta = N\, e^{\frac{\Psi}{\Theta}}\, n_1^{n_1} \,..\, n_\varkappa^{n_\varkappa} \,..\, n_k^{n_k} \prod_1^l \left\{ e^{-\frac{\Psi_\lambda}{\Theta}} \prod_1^k \frac{1}{n_{\varkappa\lambda}^{n_{\varkappa\lambda}}} \right\}.$$

Dans la suite de la discussion nous ne ferons pas usage de l'énergie libre Ψ_λ, mais d'une fonction ψ_λ [1]), qui est étroitement liée à elle et est définie par l'équation

$$e^{-\frac{\psi_\lambda}{\Theta}} = \prod_1^k \left(\frac{\omega_\lambda V_\lambda}{n_{\varkappa\lambda}}\right)^{n_{\varkappa\lambda}} = \prod_1^k \left(\frac{\omega_\lambda}{n_{\varkappa\lambda}}\right)^{n_{\varkappa\lambda}}.$$

Introduisant cette fonction il vient:

---

[1]) Donnons encore quelques explications sur l'introduction de la fonction ψ_λ. Nous comparerons l'énergie libre du système que nous avons considéré ci-dessus avec l'énergie libre du même système à l'état gazeux et occupant un volume tellement grand qu'on peut le considérer comme un gaz parfait. Or, il est aisé de montrer que l'énergie libre du mélange à l'état gazeux est égal à la somme des énergies libres des constituants, occupant chacun le volume où se trouve actuellement le mélange. On peut se figurer ensuite que le volume de chacune des substances (qui occupent maintenant le volume donné toutes seules) soit modifié au point, que le nombre de particules dans l'unité de v lume, qui doit être prise très grande, soit ν (à choisir arbitrairement) pour les k systèmes ainsi obtenus. Le volume occupé par le $\varkappa^e$ constituant est $\frac{n_{\varkappa\lambda}}{\nu}$. Dans cet état $\left(\frac{n_{\varkappa\lambda}}{\nu}\right)^{n_{\varkappa\lambda}}$ aura une grandeur telle que l'on peut poser $(\omega(v))^{n_{\varkappa\lambda}}$ égal à 1.

$$\zeta = N e^{\frac{\Psi}{\Theta}} n_1^{n_1} \ldots n_\varkappa^{n_\varkappa} \ldots n_k^{n_k} \prod_1^k (2\pi\Theta m_\varkappa)^{\frac{3}{2} n_\varkappa} \prod_1^l e^{-\frac{\psi_\lambda}{\Theta}}.$$

Pour un volume donné la fonction ψ est une fonction des densités $n_\varkappa$, car

$$-\frac{\psi}{\Theta} = \sum_1^k n_\varkappa \left\{ log\, \omega (n_1 \ldots n_\varkappa \ldots n_k) - log\, n_\varkappa \right\} =$$

$$V \sum_1^k \left\{ n_\varkappa\, log\, \omega (n_1 \ldots n_\varkappa \ldots n_k) - log\, n_\varkappa \right\}.$$

3. Nous allons maintenant nous servir de la forme, sous laquelle nous avons mis ζ, pour formuler la question de la probabilité des écarts, de telle façon que nous introduisions dans nos formules les écarts de densité. Nous devons examiner pour quelles valeurs des densités $log\, \zeta$

Nous trouvons ainsi comme énergie de chacun des constituants provenant de l'élément λ

$$e^{-\frac{\Psi'_{\varkappa\lambda}}{\Theta}} = (2\pi\Theta m_\varkappa)^{\frac{3}{2} n_{\varkappa\lambda}} \left(\frac{n_{\varkappa\lambda}}{\nu}\right)^{n_{\varkappa\lambda}}.$$

Et pour leur énergie libre totale nous trouvons

$$e^{-\frac{\Psi'_\lambda}{\Theta}} = e^{-\frac{\sum_1^k \Psi'_{\varkappa\lambda}}{\Theta}} = (2\pi\Theta m_\varkappa)^{\frac{3}{2} \sum_1^k n_{\varkappa\lambda}} \prod_1^k \left(\frac{n_{\varkappa\lambda}}{\nu}\right)^{n_{\varkappa\lambda}}.$$

Comme différence entre l'énergie libre dans l'état d'où nous sommes partis et celle dans l'état considéré on trouve:

$$e^{-\frac{\Psi - \sum \Psi'_\lambda}{\Theta}} = \prod_1^k \prod_1^l \left\{ \left\{ \frac{\omega(n_{1\lambda} \ldots n_{\varkappa\lambda} \ldots n_{k\lambda})}{n_{\varkappa\lambda}} \right\}^{n_{\varkappa\lambda}} \nu^{n_{\varkappa\lambda}} \right\} = e^{-\frac{\sum_1^l \psi_\lambda}{\Theta}} \nu^{\sum_1^k n_\varkappa};$$

la grandeur ν est une constante additive sans signification physique; mais $\Sigma\psi_\lambda$ est lié à la différence d'énergie libre avec l'état zéro que nous avons défini ci-dessus.

devient un maximum. Supposons que les $n_{\varkappa\lambda}$ représentent ces valeurs et soient $\rho_{\varkappa\lambda}$ les écarts des densités pour d'autres systèmes; alors

$$\sum_1^l \rho_{\varkappa\lambda} = 0.$$

Pour $\delta \log \zeta$ nous avons

$$\delta \log \zeta = -\frac{1}{\Theta}\left[\sum_1^l \sum_1^k \frac{\partial \psi_\lambda}{\partial n_{\varkappa\lambda}} \rho_{\varkappa\lambda} + \frac{1}{2}\sum_1^l \left\{ \frac{\partial^2 \psi_\lambda}{\partial n_{1\lambda}^2} \rho_{1\lambda}^2 + \ldots \right.\right.$$
$$\left.\left. \ldots + 2\frac{\partial \psi_\lambda}{\partial n_{1\lambda}\,\partial n_{2\lambda}} \rho_{1\lambda}\rho_{2\lambda} + \ldots \right\} \ldots \right] \qquad (1^a)$$

Comme conditions d'équilibre nous trouvons

$$\frac{\partial \psi_\lambda}{\partial n_{\varkappa\lambda}} = f_\varkappa \quad (\lambda \text{ de } 1 \text{ à } l). \qquad (7)$$

Ensuite

$$\frac{1}{2}\sum_1^l \left\{ \frac{\partial^2 \psi_\lambda}{\partial n_{1\lambda}^2} \rho_{1\lambda}^2 + \ldots 2\frac{\partial^2 \psi_\lambda}{\partial n_{1\lambda}\,\partial n_{2\lambda}} \rho_{1\lambda}\rho_{2\lambda} + \ldots \right\} > 0. \qquad (8)$$

Le premier membre de cette inégalité se compose de l termes, qui se rapportent chacun à un élément de volume v_λ. Or si l'on songe que $\psi_\lambda = \frac{v_\lambda}{v}\psi = \frac{1}{l}\psi$, on voit que l'on a

$$\frac{\partial^2 \psi_\lambda}{\partial n_{\varkappa\lambda}^2} = \frac{1}{l}\frac{\partial^2 \psi}{\partial n_\varkappa^2}$$

et

$$\frac{\partial^2 \psi_\lambda}{\partial n_{\varkappa\lambda}\,\partial n_{\varkappa'\lambda}} = \frac{1}{l}\frac{\partial^2 \psi}{\partial n_\varkappa\,\partial n_{\varkappa'}}. \qquad (9)$$

Les coefficients des l expressions sont donc les mêmes pour les termes correspondants. Pour trouver la condition à laquelle les coefficients de (8) doivent satisfaire, nous considérons le cas où

$$\rho_{1\lambda} = -\rho_{1\lambda'} \quad , \quad \rho_{\varkappa\lambda} = -\rho_{\varkappa\lambda'} \quad , \quad \rho_{k\lambda} = -\rho_{k\lambda'}$$

tandis que tous les autres ρ sont nuls; il faut alors

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1^2}\rho_{1\lambda}^2 + 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1\,\partial n_2}\rho_{1\lambda}\rho_{2\lambda} + \ldots > 0$$

(seul λ intervient) pour toutes les valeurs possibles de ρ.

La première condition pour qu'il en soit ainsi, c'est que le discriminant

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1{}^2} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1 \partial n_\varkappa} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1 \partial n_k} \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_\varkappa \partial n_1} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_\varkappa{}^2} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_\varkappa \partial n_k} \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_k \partial n_1} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_k \partial n_\varkappa} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_k{}^2} \end{vmatrix} < 0 \qquad (10)$$

Et il doit en être de même des déterminants qui résultent du discriminant par l'omission successive de la colonne de droite et de la rangée inférieure. Les conditions dans lesquelles le système est réellement maximum et par conséquent stable concordent avec les conditions de stabilité thermodynamiques bien connues.

4. Nous pouvons déterminer maintenant les valeurs moyennes des carrés des écarts $\rho^2{}_{\varkappa\lambda}$ et des produits $\rho_{\varkappa\lambda}\,\rho_{\varkappa'\lambda}$ [1]).

On reconnaît aisément que

$$\overline{\rho^2{}_{\varkappa\lambda}} = \overline{\rho^2{}_{\varkappa\lambda'}} \qquad (11)$$

et

$$\overline{\rho_{\varkappa\lambda}\,\rho_{\varkappa'\lambda}} = \overline{\rho_{\varkappa\lambda'}\,\rho_{\varkappa'\lambda'}} \qquad (11^a)$$

Pour déterminer $\overline{\rho^2{}_{11}}$ p. ex. on a

$$\overline{\rho^2{}_{11}} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdot\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \rho^2{}_{11} e^{-\frac{1}{2\Theta l}\sum_1^l \left\{\frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1{}^2}\rho^2{}_{1\lambda} + \cdot\cdot\, 2\,\frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1 \partial n_2}\rho_{1\lambda}\,\rho_{2\lambda}\,\cdot\cdot\right\}} d\rho_{11}\,\cdot\cdot\,d\rho_{kl}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \cdot\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2\Theta l}\sum_1^l \left\{\frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1{}^2}\rho^2{}_{1\lambda} + \cdot\cdot\, 2\,\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial n_1 \partial n^2}\rho_{1\lambda}\,\rho_{2\lambda}\right\}} d\rho_{11}\,\ldots\,d\rho_{kl}}$$

Mais $\Sigma\,\rho_{1\lambda} = 0$, etc.; pour tenir compte de ces relations dans la détermination de $\rho_{11}{}^2$, nous introduisons à la place de $\rho_{12}\ldots\rho_{1\bar{\lambda}}\ldots\rho_{1l}$ d'autres variables, savoir

[1]) Mathématiquement notre problème est un problème de probabilités corrélatives; mes formules sont d'accord avec celles que M. le prof. J. C. Kapteyn me communiqua à ce sujet, après que j'eus résolu ce problème.

$$\rho_{1\lambda} = \rho'_{1\lambda} - \frac{1}{l-1}\rho_{11} \qquad \lambda \text{ variant de } 2 \text{ à } l.$$

Alors

$$\sum_{\lambda=2}^{l} \rho'_{1\lambda} = 0.$$

Remplaçons de la même façon $\rho_{1\varkappa} \ldots \rho_{1k}$ par de nouvelles variables. L'exposant de l'intégrale devient ainsi

$$\frac{1}{2l\Theta}\left\{\rho^2_{11}\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1^2}\left(1+\frac{1}{l-1}\right)+\right.$$
$$\left.+\rho_{11}\rho_{21}\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1 \partial n_2}\left(1+\frac{1}{l-1}\right)\ldots\rho^2_{k1}\frac{\partial^2\psi}{\partial n_k^2}\left(1+\frac{1}{l-1}\right)+C\right\},$$

où C est une fonction quadratique de $\rho'_{1\lambda}$ (λ allant de 2 à l).

Tenant compte des conditions $\Sigma\rho'_{1\lambda} = 0$ on peut maintenant intégrer par rapport aux variables $\rho'_{\varkappa\lambda}$, c. à d. par rapport aux éléments $2 \ldots \lambda \ldots l$; le résultat au numérateur disparaît vis-à-vis de celui au dénominateur. On trouve ainsi

$$\overline{\rho^2_{11}} = \frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\ldots\int_{-\infty}^{+\infty} \rho^2_{11} e^{-\frac{1}{2(l-1)\Theta}\left\{\rho^2_{11}\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1^2}+\ldots 2\rho_{11}\rho_{21}\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1\partial n_2}\right.} d\rho_{11}\ldots d\rho_{k1}}{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\ldots\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2(l-1)\Theta}\left\{\rho^2_{11}\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1^2}+\ldots 2\rho_{11}\rho_{21}\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1\partial n_2}\right.} d\rho_{11}\ldots d\rho_{k1}}.$$

Or, d'après un théorème connu (voir Gibbs. El Pr. in Stat. Mech., p. 205),

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\ldots\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2\Theta(l-1)}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1^2}\rho^2_{11}+\ldots 2\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1\partial n_2}\rho_{11}\rho_{21}\right.} d\rho_{11}\, d\rho_{\varkappa 1}\ldots d\rho_{k1} =$$
$$(2\pi(l-1)\Theta)^{\frac{k}{2}}\frac{1}{\Delta^{1/2}}, \tag{13}$$

où Δ est le déterminant défini par (10). Différentiant (13) logarithmiquement par rapport à $\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1^2}$ on trouve :

$$\overline{\rho^2_{11}} = (l-1)\,\Theta\,\frac{\Delta_{11}}{\Delta}$$

et en général :

$$\overline{\rho^2_{\varkappa\lambda}} = (l-1)\,\Theta\,\frac{\Delta_{\varkappa\lambda}}{\Delta} \tag{14}$$

en même temps que l'on trouve :

$$\overline{\rho_{\varkappa\lambda}\,\rho_{\varkappa'\lambda}} = (l-1)\,\Theta\,\frac{\Delta_{\varkappa\varkappa'}}{\Delta}. \tag{14a}$$

Les grandeurs $\Delta_{\varkappa\varkappa}$ et $\Delta_{\varkappa\varkappa'}$ représentent dans la notation ordinaire les mineurs de Δ.

Si l est grand par rapport à 1, on trouve, en remplaçant $l-1$ par l est ceci par $\frac{V}{V_\lambda}$ et songeant que $\Theta = \frac{RT}{N}$,

$$\overline{\rho_\varkappa{}^2} = \frac{RT}{N}\,\frac{V}{V_\lambda}\,\frac{\Delta_{\varkappa\varkappa}}{\Delta} \tag{15}$$

$$\overline{\rho_\varkappa\,\rho_{\varkappa'}} = \frac{RT}{N}\,\frac{V}{V_\lambda}\,\frac{\Delta_{\varkappa\varkappa'}}{\Delta} \tag{15a}$$

où $\rho_\varkappa$ et $\rho_{\varkappa'}$ sont employés pour indiquer $\rho_{\lambda\varkappa}$ et $\rho_{\lambda\varkappa'}$.

Ces équations peuvent être modifiées encore un peu en introduisant l'énergie libre $\bar{\psi}$ par unité de volume (à densité donnée); comme $\psi = V\bar{\psi}$, on obtient $\Delta = V^k\,\bar{\Delta}$ ($\bar{\Delta}$ se rapporte au déterminant (10) pour $\bar{\psi}$). $\Delta_{\varkappa\varkappa} = V^{k-1}\,\bar{\Delta}_{\varkappa\varkappa}$ etc. et l'on trouve

$$\overline{\rho^2_\varkappa} = \frac{1}{V_\lambda}\,\frac{RT}{N}\,\frac{\bar{\Delta}_{\varkappa\varkappa}}{\bar{\Delta}}$$

et

$$\overline{\rho_\varkappa\,\rho_{\varkappa'}} = \frac{1}{V_\lambda}\,\frac{RT}{N}\,\frac{\bar{\Delta}_{\varkappa\varkappa'}}{\bar{\Delta}}.$$

Songeant que $\tau_{\varkappa\lambda}$, l'écart de $n_{\varkappa\lambda}$, est $V_\lambda\,\rho_{\varkappa\lambda}$, on trouve :

$$\overline{\tau_{\varkappa\lambda}{}^2} = V_\lambda\,\frac{RT}{N}\,\frac{\bar{\Delta}_{\varkappa\varkappa}}{\bar{\Delta}}.$$

Pour le nombre ζ_Δ de systèmes anormaux on a

$$\zeta_\Delta = \zeta_0 e^{-\frac{1}{2\theta l}\sum_1^l \left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1^2}\rho_{1\lambda}^2 + \ldots 2\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1 \partial n_2}\rho_{1\lambda}\rho_{2\lambda}\ldots\right\}}.$$

La probabilité d'un système est proportionnelle à ζ_Δ et le logarithme de la probabilité ainsi définie est équivalent à l'entropie, comme je l'ai prouvé dans un travail précédent [1]). La différence d'entropie entre l'état stationnaire et l'état modifié est donc

$$-\frac{R}{2N\Theta l}\sum_1^l \left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1^2}\rho_{1\lambda}^2 + \ldots\right\}$$

ou

$$-\frac{1}{2Tl}\sum_1^l \left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1^2}\rho_{1\lambda}^2 + \ldots 2\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1 \partial n_2}\rho_{1\lambda}\rho_{2\lambda}\right\}.$$

Le travail nécessaire pour effectuer le passage est donc

$$-\frac{1}{2l}\sum_1^l \left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1^2}\rho_{1\lambda}^2 + \ldots 2\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1 \partial n_2}\rho_{1\lambda}\rho_{2\lambda}\ldots\right\}.$$

La valeur moyenne de ce travail est

$$-\frac{RT}{2N}l,$$

car, abstraction faite du signe

$$\frac{1}{2}\Sigma\left\{\overline{\rho_1^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1^2} + \overline{2\rho_1\rho_2}\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1 \partial n_2}\ldots\right\} =$$

$$\frac{RT}{2N}\frac{l}{\Delta}\Sigma\left\{\Delta_{11}\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1^2} + \ldots 2\Delta_{12}\frac{\partial^2\psi}{\partial n_1 \partial n_2}\ldots\right\} =$$

$$\frac{RT}{2N}l.$$

Si χ est l'une ou l'autre grandeur observable, qui dépend des densités $n_{1\lambda}\ldots n_{k\lambda}\ldots n_{l\lambda}$ dans les éléments V_λ, on peut indiquer aisément à l'aide de la formule trouvée la probabilité d'un système de valeurs $\chi_1\ldots\chi_\lambda\ldots\chi_l$ et les moyens carrés des écarts. On trouve pour χ_Δ (pour un moment je ne considère qu'un seul élément et j'omets l'indice)

[1]) Voir: Entropie et probabilité. Ces *Archives*, 3 (A), 2, 78. 1912.

$$\chi_\Delta - \chi_0 = \frac{\partial \chi}{\partial n_1} \rho_1 + \frac{\partial \chi}{\partial n_\varkappa} \rho_\varkappa + \frac{\partial \chi}{\partial n_\varkappa} \rho_\varkappa$$

donc

$$\overline{(\chi_\Delta - \chi_0)^2} = \overline{\xi^2} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial n_1}\right)^2 \overline{\rho_1^2} + 2 \frac{\partial \chi}{\partial n_1} \frac{\partial \chi}{\partial n_2} \overline{\rho_1 \rho_2} + \ldots$$

Ceci donne

$$\overline{(\chi_\Delta - \chi_0)^2} = \overline{\xi^2} = \frac{V}{V_\lambda} \frac{RT}{N} \frac{1}{\Delta} \left\{ \left(\frac{\partial \chi}{\partial n_1}\right)^2 \Delta_{11} + \ldots 2 \frac{\partial \chi}{\partial n_1} \frac{\partial \chi}{\partial n_2} \Delta_{12} \ldots \right\}$$

ce que l'on peut écrire:

$$\overline{\xi^2} = -\frac{1}{\Delta} \frac{RT}{N} \frac{V}{V_\lambda}; \tag{16}$$

Δ représente le déterminant

$$\Delta = \begin{vmatrix} 0 & \frac{\partial \chi}{\partial n_1} & \frac{\partial \chi}{\partial n_\varkappa} & \frac{\partial \chi}{\partial n_\varepsilon} \\ \frac{\partial \chi}{\partial n_1} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1^2} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1 \partial n_\varkappa} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1 \partial n_\varkappa} \\ \frac{\partial \chi}{\partial n_\varkappa} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1 \partial n_\varkappa} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n^2_\varkappa} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_\varkappa \partial n_\varkappa} \\ \frac{\partial \chi}{\partial n_\delta} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_1 \partial n_\varkappa} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_\varkappa \partial n_\varkappa} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial n_\varkappa^2} \end{vmatrix}$$

A l'aide des valeurs trouvées de ζ et par des transformations, qui ressemblent assez bien à celles que nous avons déjà effectuées, on peut déduire que la probabilité qu'un système présente des écarts de χ, $\xi_1 \ldots \xi_\lambda \ldots \xi_l$ compris entre ξ_λ et $\xi_\lambda + d\xi_\lambda$ est

$$W_{\xi}^{\xi + d\xi} = W_0 \, e^{+ \frac{\Delta}{2 l \Theta D} (\xi_1^2 + \xi_\lambda^2 + \xi_l^2)} d\xi_1 \ldots d\xi_\lambda \ldots d\xi_l.$$

Pour $\Theta \log \frac{W_\xi}{W_0}$ on trouve donc

$$\frac{\Delta}{2 l D} (\xi_1^2 + \ldots \xi_\lambda^2 + \ldots \xi_l^2).$$

La valeur moyenne de cette grandeur est

$$\overline{\Theta \log \frac{W_\xi}{W_0}} = \overline{\frac{R}{N} T \log \frac{W}{W_0}} = + \frac{\Delta}{2lD} \overline{l\xi^2} = - \frac{lRT}{2N}.$$

On voit d'après cela que $\overline{\Theta \log \frac{W_\xi}{W_{\xi 0}}} = \overline{\Theta \log \frac{W_\rho}{W_{\rho 0}}}$. La probabilité d'un état défini à l'aide de la grandeur χ est donc aussi d'accord avec l'entropie, du moins aussi longtemps qu'il s'agit des grandeurs moyennes, auxquelles la règle se rapporte. Au lieu des k densités partielles on peut donc se servir aussi de la simple fonction χ de ces grandeurs dans la définition de l'entropie d'un système anormal. Dans mon travail sur l'entropie et la probabilité, déjà cité, j'ai montré cela pour des paramètres quelconques observables. Le moyen travail d'écart ne dépendait pas là de la nature des paramètres, mais de leur nombre, et ici encore ce n'est pas la densité partielle dans les éléments qui intervient, mais uniquement le nombre des éléments qui peuvent être distingués par l'observation.

Groningue, avril 1912.

CONTRIBUTIONS À LA THÉORIE DES MÉLANGES BINAIRES

PAR

J. D. VAN DER WAALS. [1])

Dans une de mes „Contributions" [2]) je me suis occupé de déterminer les conditions d'existence d'un lieu géométrique des points d'intersection des deux courbes $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_v = 0$ et $\left(\frac{d^2\psi}{dv^2}\right)_x = 0$. J'avais été conduit à cet examen par une remarque, faite antérieurement, d'après laquelle la sortie, pour une certaine valeur de T, de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ avait pour conséquence, du moins en général, l'apparition d'un point de plissement double hétérogène et par suite la production d'un équilibre de trois phases. Aussi longtemps qu'à toutes les températures la première courbe reste dans le domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif, le point de plissement double n'apparaît pas et il n'est pas question d'une complication dans le pli transversal ordinaire; il n'y a pas de système de trois phases.

Mais ce problème n'a pas été alors traité jusqu'au bout. Absorbé par d'autres questions, j'ai continuellement remis à plus tard l'examen définitif du problème et j'ai également laissé de côté le simple aperçu que l'on peut donner de l'existence d'un système de trois phases et des conditions relatives aux propriétés des composants, qui déterminent l'existence d'un tel système.

Le cas que j'ai traité en détail est celui où les grandeurs auxiliaires ε_1 et ε_2 sont positives et où les points d'intersection des courbes susdites ont pour lieu géométrique une figure fermée. Il y a dans ce cas deux

---

[1]) Suite de la page 138 du tome II A de la 3e série de ces *Archives*.

[2]) Ces *Archives*, (2), 14, 389, 1909.

températures où $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ touche $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. A la plus basse des deux apparaissent les points de plissement qui primitivement se trouvaient encore dans la partie cachée (p. ex. le point P_{ab} de la fig. 52 [1].) Ce n'est qu'à une température un peu plus élevée que le système des trois phases fait son apparition (par exemple à la température du point Q_2 de la fig. 52). Pour la signification de la plus élevée de ces deux températures, je renverrai aux chapitres précédents.

Je n'ai pas traité le cas où les grandeurs ε_1 et ε_2 sont négatives. Il résulte clairement des équations trouvées antérieurement, (β), (β') et (γ) p. ex (p. 391 du t. 14) qu'il y a alors un certain lieu géométrique des points d'intersection des deux courbes en question. La valeur de x à laquelle ce lieu géométrique commence ou finit est donnée par:

$$\frac{b^2}{b^2 + x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2} = 1 - x(1-x)\frac{c}{a}$$

ou

$$x(1-x)\frac{c}{a} = \frac{x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{b^2 + x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2}.$$

Laissant de côté le facteur $x(1-x)$, qui n'a pas de signification pratique, cette condition devient

$$\frac{c}{a} = \frac{(n-1)^2}{1 + (n^2-1)x}.$$

Et le lieu géométrique existe de ce côté-là de cette valeur de x où

$$\frac{c}{a} > \frac{(n-1)^2}{1 + (n^2-1)x},$$

ou

$$\frac{a}{c} < \frac{1 + (n^2-1)x}{(n-1)^2}.$$

Ainsi que je l'ai déjà dit autrefois, dans toutes ces déductions je n'ai pas considéré le cas où

[1]) Voir p. 121 du tome II A.

$$1 < x\,(1 - x)\,\frac{c}{a}.$$

Ce cas est peu intéressant et peut être traité séparément. Or $\frac{a}{c}$ est représentable par une courbe, qui part de la valeur $\frac{a_1}{c}$ pour $x = 0$ pour aboutir à la valeur $\frac{a_2}{c}$ pour $x = 1$. Comme $\frac{d^2a}{dx^2} = 2c$ est positif, cette courbe tourne sa convexité vers le bas. Le second membre de la dernière inégalité peut être représenté par une ligne droite. Il y a donc certainement intersection de ces deux lignes, lorsque $\frac{a_2}{c} > \frac{n^2}{(n-1)^2}$ et $\frac{a_1}{c} < \frac{1}{(n-1)^2}$ ou inversement. Mais, comme nous avons posé $\frac{a_2}{c} = \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}$ et $\frac{a_1}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$, la première hypothèse suppose que ε_2 est positif et ε_1 négatif.

L'hypothèse contraire, qui a beaucoup plus de chances d'être réalisée lorsque n a une grande valeur, signifie que ε_2 est négatif et ε_1 positif. Dans les deux hypothèses l'équation β' ou γ, où l'on remplace le signe $>$ par $=$, a une racine positive pour $N = \frac{x}{1-x}$. Le lieu géométrique de l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ commence à cette valeur de N et est comprise, dans le dernier cas, c. à d. pour ε_2 négatif, entre cette valeur de N et $N = \infty$. Si le cas ε_1 négatif et ε_2 positif pouvait se présenter, ce lieu géométrique se trouverait entre $N = 0$ et la valeur de N pour laquelle les deux lignes s'entrecoupent, donc du côté du composant qui a la plus petite molécule. Mais l'équation x' apprend que pour $N = 0$ aussi bien que pour $N = \infty$ ou, ce qui revient au même, pour $x = 0$ ou $x = 1$, $v = b$ et que l'intersection des deux courbes commence déjà à $T = 0$. Cela signifie donc que le point P_{ab} de la fig. 52 n'apparaît pas à une valeur de T relativement élevée, ainsi que nous le jugions probable pour le mélange eau-éther, mais qu'il peut descendre jusqu'au zéro absolu de température, ainsi que nous le tenions pour probable dans le cas eau-mercure.

Si les deux grandeurs ε_1 et ε_2 sont négatives, la ligne droite se trouve au dessus de la courbe $\frac{a}{c}$ dans toute l'étendue, depuis $x = 0$ jusqu'à

$x = 1$, et le lieu géométrique des points d'intersections de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ occupe toute la largeur de la figure. C'est là encore un cas qui ne se présentera pas, mais que dans nos considérations ultérieures nous ne pouvons pourtant pas tenir pour impossible.

En résumé, nous pouvons donc poser, que si les composants d'un mélange binaire ont des propriétés telles, que les valeurs de ε_1 et ε_2, considérées comme des points, sont situées dans le quadrant où ε_1 et ε_2 sont positifs, le mélange ne pourra donner un système de trois phases qu'au-dessus d'une certaine valeur de T. Si les points, dont ε_1 et ε_2 sont les ordonnées, sont encore situés dans ce quadrant, mais dans la partie située au-dessous de la portion QRP de la parabole de la fig. 36, il y aura un système de trois phases au-dessus de la température T; mais pour les autres points de ce quadrant le système de trois phases fait complètement défaut. A mesure que les points indiqués par ε_1 et ε_2, encore situés au-dessous de la portion de parabole, se rapprochent de cette portion, les températures entre lesquelles il y a équilibre entre trois phases vont également en se rapprochant. Aux points de la branche QRP les deux températures des points P_{ab} et P_{cd} de la fig. 52 coïncident et alors il n'existe déjà plus en réalité de système de trois phases.

Si l'on ne considère que le point de vue mathématique, l'espace où ε_1 et ε_2 sont négatifs est plus de 3 fois plus grand que celui où ε_1 et ε_2 sont positifs et où la miscibilité est parfaite; quant à l'espace où ε_1 et ε_2 sont positifs, mais où il y a un système de trois phases entre deux températures données, il n'est qu'une portion minime du domaine de représentation tout entier. Mais il n'est pas permis de déduire de là, sans plus, la probabilité de l'existence de ces trois cas. La restriction établie par la condition, que a_1 et a_2 sont positifs, entraîne que ε_1 et ε_2 ne sauraient être inférieurs à — 1. Cela seul suffit déjà à restreindre considérablement le nombre de cas, où l'équilibre de trois phases existe déjà à $T = 0$. Mais encore le fait, que plusieurs possibilités mathématiques, au sujet de la valeur des grandeurs qui déterminent ε_1 et ε_2, ne sont pas réalisées dans la nature, fait disparaître des séries entières de points représentés par ε_1, ε_2. Ainsi par exemple, si pour une substance à molécule n fois plus grande une valeur $\frac{T_{c2}}{T_{c1}} > n$ n'existe pas, comme il est probable, du moins pour des substances que nous avons l'habitude de considérer

comme des liquides, tout l'ensemble des points, situés dans la fig. 37 au-dessous d'une ligne partant de O' sous un angle de 45° avec les axes, disparaîtra. D'autre part les très grandes valeurs de ε_1 et ε_2 disparaîtront aussi, sauf celles qui correspondent à de très grandes valeurs de n, et de même les très petites valeurs de $1 + \varepsilon_1$ et $1 + \varepsilon_2$, sauf celles qui correspondent à de très petites valeurs de $n - 1$.

Les grandeurs qui servent à déterminer ε_1 et ε_2 sont, par définition, a_1, a_2, n et encore l, parce que cette dernière grandeur figure dans $c = a_1 + a_2 - 2a_{12} = a_1 + a_2 - 2l\sqrt{a_1 a_2}$.

Or, j'ai donné dans la fig. 37 une construction, permettant de reconnaître d'un seul coup d'oeil, n et l étant donnés et pour des valeurs données de $\frac{a_2}{a_1}$ et $n\frac{T_{k2}}{T_{k1}}$, à quel cas on a affaire, au cas d'une miscibilité parfaite ou à l'un des deux cas de miscibilité imparfaite. A côté de la parabole de la fig. 36 nous avons encore à construire la courbe du 2^d^ degré:

$$4n^2 l^2 (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2) = (2n + \varepsilon_1 + n^2 \varepsilon_2)^2. \qquad (1)$$

tandis que l'équation de la parabole est:

$$4n^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 = \left\{(n-1)^2 - (\varepsilon_1 + n^2 \varepsilon_2)\right\}^2 \qquad (2)$$

La courbe du 2^d^ degré, représentée par (1), est une parabole, une ellipse ou une hyperbole, suivant que $l = 1$, < 1 ou > 1.

Comme il est aisé de répondre à toutes les questions, sans calculs compliqués, dans le cas où $l = 1$, je commencerai par considérer ce cas-là.

La parabole représentée par (1) est alors tout à fait identique à celle représentée par (2); seulement, les points de la première parabole s'obtiennent en déplaçant ceux de la 2de dans un sens négatif, tant dans le sens horizontal que vertical, d'une quantité $= + 1$. Dans la fig. 37 j'ai dessiné une ellipse, ce qui correspond à $l < 1$; mais on pourra aisément imaginer que cette ellipse se transforme en une parabole, et dans ces conditions la branche, qui maintenant est dessinée un peu à gauche de O, passera par ce point, ainsi que l'indique la ligne pointillée de la fig. 36.

Si dans la fig. 37 on trace à partir du point O' une droite vers un point quelconque de la courbe dessinée dans cette figure, $n^2 \frac{1 + \varepsilon_2}{1 + \varepsilon_1} = n^2 \cot g\, \Phi$ représente la valeur de $\frac{a_2}{a_1} = n\frac{T_{k2}}{T_{k1}}$. Si l'on fait tourner cette droite

autour du point O', on représente successivement toutes les valeurs de $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$, depuis ∞ jusqu'à 0. Nous n'avons donc qu'à nous demander où se trouve le point où une telle droite coupe la courbe de la fig. 37, pour savoir si, n et l étant donnés, ainsi que la valeur de $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ déterminée par la direction de la droite, le système binaire offrira une miscibilité complète ou incomplète.

Aussi longtemps que pour $l = 1$ la valeur de Φ est plus petite que 45°, les points d'intersection de la droite et de la courbe sont dans un domaine où ε_1 et ε_2 sont négatifs, et pour $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} > n$ il y a donc déjà miscibilité partielle au zéro absolu. Mais si la droite continue à tourner vers le haut, ce qui fait descendre $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ au-dessous de n, l'extrémité de la droite pénètre dans la région où ε_1 et ε_2 sont positifs, et il y a encore miscibilité partielle, mais celle-ci ne commence qu' au-dessus de $T = 0$. Cela continue ainsi jusqu' au point, où la courbe de la fig. 37 coupe la parabole de la fig. 36. A la valeur de $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ appartenant à ce point, les points P_{ab} et P_{cd} de la fig. 52 coïncident, et lorsque la droite continue à tourner, de sorte que $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ diminue, il n'y a plus de point de plissement de 2e espèce et la miscibilité est complète. Plus loin, lorsque $tg\,\Phi = n$, on rencontre l'égalité de T_{k_2} et T_{k_1}. Lorsque $tg\,\Phi = n^2$ on a $T_{k_2} = \frac{T_{c_1}}{n}$; alors la direction de la droite coïncide avec celle de l'axe de la parabole de la fig. 36, et dans le cas où $l = 1$ elle coïncide avec celle de la fig. 37. En ce moment ε_1 et ε_2 sont infiniment grands, et le cas ne pourrait se présenter physiquement que si l'on avait $n = \infty$. Plus loin encore la droite couperait l'axe ε_1 et l'on aurait $\varepsilon_2 = 0$. En ce moment la parabole de la fig. 37 coupe l'axe ε_1 en un point où $\varepsilon_1 = 4n(n-1)$ et l'on a donc $\frac{n^2(1+\varepsilon)}{1+\varepsilon_1} = \frac{n^2}{1+4n^2-4n} = \frac{n^2}{(2n-1)^2}$; nous trouvons ainsi pour $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ une valeur égale à $\frac{n}{(2n-1)^2}$. Si la droite continue à tourner la miscibilité complète cesse de nouveau

et dans le cas où $l=1$ et pour $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} < \frac{n}{(2n-1)^2}$ il y a de nouveau un système de trois phases à partir de $T=0$. Mais le cas où une substance à molécule n fois plus petite aura une température critique satisfaisant à l'inégalité ci-dessus ne se présentera guère.

Maintenant qu'il s'agit de l'intersection de deux paraboles indentiques à axes parallèles, on peut aisément calculer la situation du point d'intersection, donc aussi la valeur de $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ pour laquelle la miscibilité complète commence.

Admettant encore pour l une valeur quelconque, pour que le raisonnement suivant soit général, nous trouvons pour la détermination des points d'intersection de (1) et (2) l'équation suivante:

$$4n^2(1-l^2)(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2) = (n-1)^4 + 2(n^2-1)(\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2). \quad (3)$$

Cette équation s'obtient en retranchant de l'identité

$$4n^2(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2) - 4n^2\varepsilon_1\varepsilon_2 = 4n^2 + 4n^2\varepsilon_1 + 4n^2\varepsilon_2$$

la différence de (1) et (2).

Si $l=1$ nous trouvons $\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2 = -\frac{(n-1)^3}{2(n+1)}$. Comme on a:

$$n-1 = \sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2}$$

pour la branche de la parabole de la fig. 36, située au-dessous de la ligne PQ, $\sqrt{\varepsilon_1} - n\sqrt{\varepsilon_2}$ sera égal à $-\frac{(n-1)^2}{2(n+1)}$, ou

$$2\sqrt{\varepsilon_1} = (n-1)\left\{1 - \frac{n-1}{2(n+1)}\right\}$$

et

$$2n\sqrt{\varepsilon_2} = (n-1)\left\{1 + \frac{(n-1)}{2(n+1)}\right\}$$

ou encore

$$\sqrt{\varepsilon_1} = (n-1)\frac{(n+3)}{4(n+1)}$$

et

$$n\sqrt{\varepsilon_2} = (n-1)\frac{(3n+1)}{4(n+1)}$$

De là on peut déduire ε_1 et $n^2\varepsilon_2$, donc aussi $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$.

La valeur ainsi déterminée de $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ a une forme compliquée et elle dépend de n de la façon suivante:

$$\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} = \frac{n + \frac{(n-1)^2}{16(n+1)^2} \frac{(3n+1)^2}{n}}{1 + \frac{(n-1)^2}{16(n+1)^2}(n+3)^2}.$$

Cette valeur est plus petite que n. A mesure que n augmente elle devient une fraction de n de plus en plus petite et pour n un peu plus grand que 20 elle est égale à 1; si n devient plus grand encore, elle descend même au-dessous de 1.

Lorsque l diffère de la valeur 1 le calcul de $\frac{a_2}{a_1}$ ou $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$, pour la limite où la miscibilité complète commence, ne peut plus bien s'effectuer. On rencontre alors cette difficulté que, pour calculer les points d'intersection de deux courbes du 2d degré on doit résoudre une équation du 4me degré. Je n'ai presque pas besoin de dire que dans ce cas on dispose encore de la méthode par construction graphique pour determiner les points d'intersection par approximation.

Cependant il reste facile de déterminer la valeur de $\frac{a_2}{a_1}$ pour les limites de miscibilité imparfaite à partir de $T = 0$. Car il suffit alors de déterminer les points d'intersection avec les axes.

Prenons pour commencer le cas $l < 1$, où la courbe de la fig. 37 est une ellipse. Il ne peut y avoir alors intersection qu' avec l'axe ε_1, et notamment pour des valeurs de ε_1 comprises entre 0 et $4n(n-1)$. La manière dont ces valeurs de ε_1 dépendent de l et n s'obtient en résolvant (1), après y avoir posé $\varepsilon_2 = 0$, c. à d. l'equation

$$4l^2 n^2 (1 + \varepsilon_1) = (2n + \varepsilon_1)^2.$$

On obtient ainsi

$$\varepsilon_1 = 2n(l^2 n - 1) \pm 2nl\sqrt{l^2 n^2 - (2n-1)}. \qquad (4$$

Si $l^2 < \frac{2n-1}{n^2}$ ou $1 - l^2 > \frac{(n-1)^2}{n^2}$, l'ellipse ne coupe plus la région où ε_2 est positif. A une valeur de $l^2 < \frac{2n-1}{n^2}$ la miscibilité parfaite n'est plus possible, quelle que soit la valeur de $\frac{a_2}{a_1}$ ou $n \frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$. Mais pour une valeur de l^2 comprise entre 1 et $\frac{2n-1}{n^2}$ une partie de l'ellipse tombe dans la région où ε_2 est positif. Si cette partie de l'ellipse était située au-dessus de la branche QP de la parabole de la fig. 36, elle ferait connaitre deux valeurs de $\frac{a_2}{a_1}$ entre lesquelles il y aurait miscibilité complète. Et si cette partie de l'ellipse restait toute entière au-dessous de la branche QP, la miscibilité parfaite serait impossible, mais on trouverait deux valeurs de $\frac{a_2}{a_1}$ entre lesquelles il y aurait miscibilité imparfaite, à partir d'une température supérieure à $T = 0$ et jusqu' à une certaine température, comme le représente la fig. 52.

Mais il se peut encore se présenter un troisième et un quatrième cas, où la partie considérée de l'ellipse coupe une ou deux fois la branche PQ de la parabole de la fig. 36. Les valeurs de l et n déterminent quel est celui des 4 cas qui se présentent. Toujours la partie de l'ellipse située au-dessus de la branche PQ indiquera une miscibilité complète, et inversement.

Passons maintenant à l'examen de la façon dont les 4 cas cités dépendent de l et n; d'après ce qui précède nous savons qu'il faut $l^2 > \frac{2n-1}{n_2}$.

Lorsque l^2 est précisément égal à $\frac{2n-1}{n^2}$, les deux parties découpées par l'ellipse sur l'axe ε_1 sont égales, en vertu de (4), et notamment égales à $2(n-1)$. Pour que le premier des 4 cas cités puisse se présenter, il faut donc que cette valeur soit plus grande que celle qui correspond à OQ dans la fig. 36. Donc

$$2(n-1) > (n-1)^2$$

ou

$$3 > n.$$

Ce n'est que quand l^2 est devenu un peu plus grand que $\frac{2n-1}{n^2}$ qu'une

partie de l'ellipse fait son apparition dans le quadrant positif, et lorsque l^2 est devenu égal à la valeur de l^2 résultant de (1), où l'on pose $\varepsilon_2 = 0$ et $\varepsilon_1 = (n-1)^2$, savoir

$$l^2 = \frac{(n^2+1)^2}{4n^2[1+(n-1)^2]}, \tag{5}$$

que le troisième cas se présente et que la branche QP est coupée une fois.

Pour $n = 2$ il n'y a pas grande différence entre ces deux valeurs de l^2. La première est $\frac{24}{32}$, la seconde $\frac{35}{32}$. Par contre, si $n > 3$, où la valeur minimum de l^2 est de nouveau $\frac{2n-1}{n^2}$, pour une valeur de l^2 un peu plus grande c'est le second cas qui se présente. On peut de nouveau faire croître l^2 au point, que la valeur de (5) est atteinte et le troisième cas peut donc se présenter de nouveau. Mais en outre on peut choisir la valeur de l de telle sorte que QP n'est pas seulement coupé une fois, mais même deux fois; alors l^2 doit être supérieur à $\frac{2n-1}{n^2}$, mais rester en-dessous de (5). Entre quelles limites de l^2 cette double intersection aura-t-elle lieu? C'est là une chose qu'il n'est pas facile de déterminer. Il faudrait pour cela pouvoir indiquer de nouveau le lieu géométrique des points d'intersection d'une ellipse et d'une parabole. Il est regrettable que cela ne soit pas aisé, parce que la possibilité de la double intersection est décisive pour la possibilité de la miscibilité parfaite pour les valeurs choisies de l et n. Comme cas transitoire nous avons à examiner quelle doit être, pour la valeur choisie de n, la valeur de l^2 qui fait toucher l'ellipse à la parabole.

La question à résoudre pourrait encore être posée ainsi: La valeur de n étant donneé, où se trouve le point où, sur la branche de la parabole de la fig. 36, et entre Q et R, la valeur de l^2 est un minimum; et quelle est cette valeur minimum? Entre cette valeur minimum et la valeur de (5), la parabole est coupée deux fois par l'ellipse. Il est clair que nous ne pouvons pas introduire a priori la restriction (entre Q et R) dans notre solution, et qu' à proprement parler nous devons poser un problème plus général, savoir: chercher les points où, si l'on suit la parabole de la fig. 36, la valeur de l^2 devient minimum ou maximum. Pour les points situés à l'infini cette valeur est égale à l'infini, ainsi qu'il résulte de l'équation

(1), si l'on y néglige la valeur de n et l'unité vis-à-vis des valeurs infiniment grandes de ε_1 et $n^2\varepsilon_2$, et que l'on pose ensuite $\varepsilon_1 = n^2\varepsilon_2$. Si l'on suit la branche de gauche de la parabole, en descendant de l'infini, l^2 commence par la valeur 1 et revient à cette même valeur au point R. Dans l'intervalle il atteint une valeur minimum, qui pour $n < 3$ est encore au-dessus de Q_1 mais se trouve entre Q et R lorsque $n < 3$. Sur la branche de droite il y a une valeur maximum de l^2, notamment au-delà du point P. Nous allons pourtant donner une réponse à la question, et il semblera que cette réponse ne s'applique qu' à la partie de la parabole comprise entre Q et P, parce que le minimum de l^2, qui se rencontre sur cette portion de la parabole, a seul une signification directe. Nous nous servirons à cet effet de l'équation (3), qui ne s'applique qu' aux points communs à l'ellipse et à la parabole. En faisant usage de la relation

$$\sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2} = n - 1$$

relative à la portion PRQ de la parabole, on peut mettre (3) sous la forme

$$4\,(1-l^2)\,(1+\varepsilon_1)\,(n^2+n^2\varepsilon_2) = (n-1)^4 + 2\,(n-1)^2\,(n+1)\,(\sqrt{\varepsilon_1} - n\sqrt{\varepsilon_2})$$

ou

$$4\,(1-l^2)\,(1+\varepsilon_1)\,(n^2+n^2\varepsilon_2) = (n-1)^4 + 2\,(n-1)^2\,(n+1)\,(n-1-2n\sqrt{\varepsilon_2})$$

ou encore

$$4\,(1-l^2)\,(1+\varepsilon_1)\,(n^2+n^2\varepsilon_2) = (n-1)^3\,(3n+1) - 4\,(n-1)^2\,(n+1)\,n\sqrt{\varepsilon_2}.$$

Remplaçant encore ε_1 par l'expression $[(n-1) - n\sqrt{\varepsilon_2}]^2$, on obtient une équation du 4e degré pour déterminer $n\sqrt{\varepsilon_2}$. Posant $n\sqrt{\varepsilon_2} = x$, cette équation s'écrit

$$\left\{[n^2+n^2\,(n-1)^2] - \frac{(n-1)^3\,(3n+1)}{4\,(1-l^2)}\right\} - 2x\left\{n^2\,(n-1) - \frac{2(n-1)^2\,(n+1)}{4\,(1-l^2)}\right\} +$$
$$+ x^2\,\{(n^2+1) + (n-1)^2\} - 2\,(n-1)\,x^3 + x^4 = 0. \qquad (6)$$

Si l'on représente cette équation par une courbe, la seconde dérivée est toujours positive et peut donc avoir tout au plus deux racines réelles. Si le terme connu est négatif, il ne peut y avoir qu' une seule valeur positive de $n\sqrt{\varepsilon_2}$, et nous nous trouvons dans le cas que nous avons

considéré comme le 3e. Si, au contraire, le terme connu est positif, et qu'en outre le coefficient de x est négatif, c'est le 4e cas qui peut se présenter. Le passage d'une valeur positive à une valeur négative se produit au moment où $1 - l^2$ prend la valeur qui correspond au point Q de la fig. 36. L'équation (6) devient ainsi:

$$-2x\frac{n^2(n^2+1)(n-3)}{(n-1)(3n+1)} + x^2\{n^2+1+(n-1)^2\} - 2(n-1)x^3 + x^4 = 0 \quad (7)$$

Il y a alors une racine $x = 0$ et, aussi longtemps que $n > 3$, une seconde racine encore, qui est positive. Lorsque $n = 3$, il y a encore une seconde racine $= 3$, et l'ellipse touche à la parabole de la fig. 36 au point Q. Avec $n < 3$ il y aurait encore une racine négative et cette racine se rapporterait au point d'intersection de l'ellipse avec la branche de la parabole au-dessus du point Q, mais pour le moment cette intersection est sans importance. Mais si $n > 3$ il y a en dehors de $x = 0$ une racine positive encore, qui fait connaître l'intersection de l'ellipse avec la branche PR de la parabole.

Posant $n = 4$, l'équation (7) devient numériquement

$$-14 + 26x - 6x^2 + x^3 = 0,$$

et il y a alors une racine entre 0 et 1, voisine de 0,6. Pour $n = 5$ l'équation (7) devient:

$$-40\,{}^5/_8 + 42x - 8x^2 + x^3 = 0$$

et il y a alors une racine peu différente de 1.

Dans tous les cas x doit avoir une valeur plus petite que celle qui correspond au point R.

Pour une valeur de n et ε_2 comprise entre 0 et la racine positive de (7) et pour les valeurs correspondantes de ε_1 et $\frac{a_2}{a_1}$, il y aura, avec la valeur choisie de $1 - l^2$, encore miscibilité complète.

Si l'on prend l^2 plus petit, ou $1 - l^2$ plus grand, le terme connu de (7) devient positif, et il est possible que (7) ait deux racines positives, la première un peu plus grande que 0, la seconde un peu plus petite que la valeur que nous venons de calculer. On peut faire diminuer l^2 au point que ces deux racines deviennent égales. Alors la miscibilité complète cesse. L'ellipse ne coupe plus la branche QP de la parabole, mais

la touche. Le point où se fait le contact est alors le point de la branche QP de la parabole où l^2 est minimum.

Si nous exprimons (3) en x et que nous différentions logarithmiquement par rapport à l et x, n restant constant, qu'ensuite nous posions $dl^2 = 0$, nous éliminons $1 - l^2$ et nous obtenons une équation pour déterminer la valeur de x, à l'endroit où, pour la valeur donnée de n, la valeur de l^2 est maximum ou minimum. Nous trouvons ainsi, après quelques réductions:

$$2\left\{[(n-1)-x](n^2+x^2)-x[1+(n-1-x)^2]\right\}\left\{(n-1)\frac{(3n+1)}{4(n+1)}-x\right\}-$$
$$-(n^2+x^2)[1+(n-1-x)^2]=0$$

ou

$$\frac{n^2(n-3)(n^2+1)}{2(n+1)}-x\frac{(n-1)(3n+1)}{2(n+1)}\left\{n^2+1+(n-1^2\right\}+$$
$$+x^2\left\{3(n-1)^2\frac{(3n+1)}{2(n+1)}+n^2+1+(x-1)^2\right\}-$$
$$-x^3\left\{2(n-1)\frac{(3n+1)}{2(n+1)}+4(n-1)\right\}+3x^4=0.$$

Cette équation aussi peuta voir tout au plus deux racines réelles, puisque la dérivée seconde est toujours positive. Il y a toujours une racine dont la valeur est plus grande que le x qui correspond au point R, car pour $x=(n-1)\frac{3n+1}{4(n+1)}$ la valeur est négative, alors qu'on peut toujours faire x assez grand pour que la valeur soit positive. Cette valeur appartient au maximum de l^2; elle nous intéresse peu. Mais il faut qu'il y ait aussi une seconde racine, du moins aussi longtemps que le terme connu est positif. Et c'est cette deuxième racine positive que nous cherchons. Cette racine est nulle lorsque $n=3$, à quoi nous avons déjà conclu ci dessus. Si $n<3$, cette racine est négative, ce qui signifie que le minimum de l^2 se trouve sur la parabole de la fig. 36 au-dessus du point Q.

J'ai déterminé la valeur de x pour $n=4$ et $n=5$. Pour $n=4$ l'équation devient:

$$27{,}2-101{,}4\,x+61{,}1\,x^2-19{,}8\,x^3+3x^4=0.$$

La racine est à peu près égale à $\frac{1}{3}$ et se trouve ainsi à peu près à la

moitié de la valeur que nous avons trouvée pour le point d'intersection, savoir 0,6; mais cette valeur avait été trouvée en prenant approximativement la valeur correspondante de $1-l^2$.

Si nous voulions déterminer non $x = n\sqrt{\varepsilon_2}$ mais $\sqrt{\varepsilon_2}$ même, nous aurions à diviser les coefficients successifs par n^4, n^3, etc. A mesure que n augmente l'équation tend alors vers

$$\frac{1}{2} - 3\,(x') + \frac{13}{2}(x')^2 - 7\,(x')^3 + 3\,(x')^4 = 0.$$

Cette équation peut s'écrire:

$$3\,(1-x')\left(\frac{1}{3}-x'\right)\left\{\left(x'-\frac{1}{2}\right)^2+\frac{1}{4}\right\} = 0.$$

A mesure que n croît, la valeur de $\sqrt{\varepsilon_2}$, pour le minimum de l^2, s'approche donc de $\frac{1}{3}$, tandis que celle qui correspond au maximum tend vers 1, c.a.d. vers la valeur au point P de la parabole de la fig. 36.

Comme la valeur de $\sqrt{\varepsilon_2}$ pour le point R se rapproche de $\frac{3}{4}$, le point R restera toujours compris entre le maximum et le minimum de l^2. Les valeurs de l^2 correspondant à $x' = \frac{1}{3}$ et $x' = 1$ sont 0 et ∞.

Avant de terminer la description de ces ellipses, je désire encore citer comme exemple le cas, déjà souvent traité par nous, de l'eau et de l'éther. Nous commencerons par déterminer ε_1 et ε_2 en posant $n = 5$. Pour déterminer ε_1 nous devons connaître

$$\frac{a_1}{c} = \frac{1}{1 + \frac{a_2}{a_1} - 2l\sqrt{\frac{a_2}{a_1}}}.$$

La grandeur $\frac{a_2}{a_1} = n\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ est connue et le choix de l n'est pas douteux. Pour $l^2 = \frac{2n-1}{n^2}$ le mélange se trouverait à la limite des domaines où la miscibilité incomplète commence déjà à $T = 0$. Or, nous avons conclu que cette inconstance est peu probable pour le mélange en question et nous devons donc supposer que $l > 0{,}6$. Mais l ne peut pas être beaucoup

plus grand que cette limite, car déjà pour $l = \frac{2}{3}$ le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ se trouve dans la région de miscibilité parfaite. Posons donc $l = 0{,}61$; alors $\varepsilon_1 = 6$ et $\varepsilon_2 = 0{,}008$ ou $n^2\varepsilon_2 - 0{,}2$. Avec ces valeurs nous pouvons calculer les limites de x, entre lesquelles se trouve le lieu géométrique des points d'intersection de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, et nous trouvons $x_2 = 0{,}98$ et $x_1 = 0{,}383$. Le lieu géométrique des points d'intersection se trouve donc presque complètement du côté de l'éther. On aurait déjà pu faire cette conclusion, en remarquant que $x_1 x_2 = \frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}$; car il résulte inmédiatement de là que $\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} = (1 - x_1)(1 - x_2)$. La seconde relation se déduit de la première en remplacent n par $\frac{1}{n}$, ε_1 par ε_2 et x par $1 - x$.

A l'aide de ces relations ou trouve :

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{\frac{n^2}{(n-1^2)} + (1 - x_1)(1 - x_2)}{\frac{1}{(n-1)^2} + x_1 x_2}.$$

De sorte que $x_1 x_2$ est très grand par rapport à $(1 - x_1)(1 - x_2)$.

Mais, bien que les nombres communiqués soient exacts en principe, il y a néanmoins une circonstance qui prouve, qu'ils doivent être soumis jusqu'à un certain point à une révision. Si pour le lieu géométrique compris entre $x = 0{,}98$ et $x = 0{,}383$ on examine comment se fait l'intersection des deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, on reconnaît qu'à la température la plus élevée, lorsque les deux courbes se touchent, $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ doit encore exister, parce que pour $n = 5$, ou plus exactement pour $n = 5{,}5$, cette courbe disparaît à une valeur de x qui est plus petite que $x = 0{,}383$. Si l'on dessine donc la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ à la température du contact, cette courbe se trouve nécessairement dans le domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif; et alors elle disparaîtrait aussi dans ce do-

maine, ce qui n'est pas permis pour cette haute valeur de n. Ceci nous force à considérer la valeur de $x = 0{,}383$ comme trop élevée. Mais dans le calcul de cette valeur nous avions posé $n = 5$, et avec $n = 5{,}5$ nous obtenons pour l'eau et l'éther une valeur plus élevée de $\frac{a_2}{a_1}$ et une plus faible pour x.

Je suis ramené ainsi à une proposition que j'ai émise plus d'une fois, savoir que la disparition de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est positif, serait caractéristique d'un système de trois phases. Il est vrai que je n'ai jamais pu en donner la preuve complète. Je suis évidemment convaincu de l'exactitude de l'application de cette proposition dans notre cas, mais je ne suis pas certain si elle est exacte dans tous les cas possibles. Nous pouvons nous en servir ici pour déduire la valeur de l de

$$\frac{cx_g(1 - x_g)}{a} > \frac{4y_g^2}{1 + y_g}.$$

Remplaçant $\frac{4y_g^2}{1 + y_g}$ par le symbole k^2, nous trouvons

$$2l < \sqrt{\frac{a_1}{a_2}}\left\{1 - \frac{k^2}{1 + k^2}\frac{1}{x_g}\right\} + \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}\left\{1 - \frac{k^2}{1 + k^2}\frac{1}{1 - x_g}\right\}$$

d'où $l < 0{,}64$.

En outre, nous ne devons pas perdre de vue qu'en énonçant la proposition: „l'existence d'un système de trois phases est déterminée par la disparition de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ dans le domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est positif ou dans celui où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif", je n'ai pas en vue ce que j'appellerai encore une fois la possibilité mathématique d'un système de trois phases. Celle-ci existe évidemment pour toutes les valeurs de n et l. Mais je compte revenir encore là dessus. Il faudra peut-être examiner si, lorsque n est petit, tout naturellement les grandes valeurs de l ne seront pas seules à se présenter, et s'il est bien permis de choisir arbitrairement toutes les valeurs de a_1 et a_2.

J'ai donc montré à diverses reprises que toutes les possibilités mathématiques de miscibilité partielle ne se réalisent pas réellement. Nous

avons vu en effet que pour toutes les valeurs de n et l la miscibilité partielle est mathématiquement possible, mais pour de petites valeurs de n cette miscibilité partielle a rarement été observée. Il me semble donc que, si l'on veut trouver des règles décisives pour l'existence d'une miscibilité parfaite ou imparfaite, il faut nécessairement trouver d'abord une règle pour déterminer la grandeur l dans la formule $a_{12}{}^2 = l a_1 a_2$. Mais pour cela il faudra qu'on se forme d'abord une idée exacte de ce qu'est la cause de l'attraction des molécules, donc aussi de la cause de sa grandeur pour une substance donnée. Bien que la connaissance des propriétés des diverses possibilités mathématiques, entre autres dans leurs relations avec la température, ne soit pas suffisante, et ne soit même pas ce qu'il y ait de plus important à étudier, cette connaissance est néanmoins nécessaire. Voilà pourquoi je commencerai par communiquer à ce sujet quelques résultats.

La formule

$$\frac{(v-b)^2}{x\,(1-x)} + \left(\frac{db}{dx}\right)^2 = \frac{c}{a}\,v^2$$

fait connaître, moyennant des suppositions simplificatrices, il est vrai, la projection sur le plan v,x de l'intersection des deux courbes $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ aux diverses températures. Nous pourrions évidemment donner aussi deux projections analogues de cette intersection sur les plans v,T et x,T, et ces projections seraient également des courbes fermées. Mais ces projections ne pourraient pas être représentées par des équations simples et nous n'essaierons pas de trouver ces équations. Chacune d'elles donnerait un minimum et un maximum de T, et le minimum et le maximum de v et x seraient les mêmes qu'en projection v,x. Si l'on se figure trois axes, un axe x, un axe v et un axe T, il y a donc une courbe fermée dans l'expace, et l'équation différentielle de cette courbe est donnée par une relation entre dv, dx et dT, qui se déduit de la relation qui existe en même temps entre ces trois différentielles pour les deux fonctions $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Ces deux relations sont:

$$\frac{d^3\psi}{dT\,dv^2}\,dT + \frac{d^3\psi}{dv^3}\,dv + \frac{d^3\psi}{dx\,dv^2}\,dx = 0$$

et

$$\frac{d^3\psi}{dT\,dx^2}\,dT + \frac{d^3\psi}{dv\,dx^2}\,dv + \frac{d^3\psi}{dx^3}\,dx = 0.$$

Si l'on tient compte de ce que $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ pour tous les points de cette intersection, on peut écrire encore:

$$-\frac{2a}{v^3}\frac{dT}{T} + \frac{d^2p}{dv^2}\,dv + \frac{d^2p}{dx\,dv}\,dx = 0$$

$$+\frac{2c}{v}\frac{dT}{T} - \frac{d^2p}{dx^2}\,dv + \frac{d^3\psi}{dx^3}\,dx = 0.$$

Comme relation entre dT, dv et dx on trouve ainsi

$$\frac{\frac{dT}{T}}{\begin{vmatrix} \frac{d^2p}{dv^2} & \frac{d^2p}{dx\,dv} \\ -\frac{d^2p}{dx^2} & \frac{d^3\psi}{dx^3} \end{vmatrix}} = \frac{dv}{\begin{vmatrix} \frac{d^2p}{dx\,dv} & -\frac{2a}{v^3} \\ \frac{d^3\psi}{dx^3} & \frac{2c}{v} \end{vmatrix}} = \frac{dx}{\begin{vmatrix} -\frac{2a}{v^3} & \frac{d^2p}{dv^2} \\ \frac{2c}{v} & -\frac{d^2p}{dx^2} \end{vmatrix}}$$

ou

$$\frac{\frac{dT}{T}}{\frac{d^2p}{dv^2}\frac{d^3\psi}{dx^3} + \frac{d^2p}{dx\,dv}\frac{d^2p}{dx^2}} = \frac{dv}{\frac{2a}{v^3}\frac{d^3\psi}{dx^3} + \frac{2a}{v}\frac{d^2p}{dx\,dv}} = \frac{dx}{\frac{2a}{v^3}\frac{d^2p}{dx^2} - 2\frac{c}{v}\frac{d^2p}{dv^2}} \quad . \; . \; (1)$$

Si le dénominateur de $\frac{dT}{T}$ est nul, T est minimum ou maximum; si le dénominateur de dv est nul, c'est v qui est maximum ou minimum et si le dénominateur de dx est nul, ce sont les valeurs limites de x qui sont maximum et minimum.

Le dénominateur de $\frac{dT}{T}$ peut s'écrire encore:

$$\frac{d^2p}{dv^2}\frac{d^2p}{dx^2}\left[\left(\frac{dv}{dx}\right)_T - \left(\frac{dv}{dx}\right)_T\right],$$

si nous représentons par $\left(\frac{dv}{dx}\right)'_T$ la tangente de l'angle que la tangente

à la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ fait avec l'axe des x, et par $\left(\frac{dv}{dx}\right)_T$ la même grandeur pour la courbe $-\left(\frac{dp}{dv}\right) = 0$. Lorsque T est minimum ou maximum les deux courbes se touchent et le lieu géométrique des points d'intersection est aussi tangent à ces courbes en un tel point. Si l'on dessine les trois courbes en projection v, x pour une valeur minimum de T, $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se trouve, dans le voisinage du point de contact, un peu au-dessus de $v - b$ et sa courbure $\frac{d^2p}{dv^2}$ est positive. La seconde courbe, $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, a également une courbure positive très faible, mais un peu plus forte cependant que celle de la première courbe; enfin le lieu géométrique des points d'intersection a une courbure positive encore plus prononcée. Mais à la valeur maximum de T la situation relative de ces trois courbes est autre et plusieurs cas peuvent se présenter.

En premier lieu la situation relative de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ peut être restée la même, de même que le signe de la courbure, et il n'y a de différence que dans la situation du lieu géométrique des points d'intersection, qui a alors la même tangente que les deux premières courbes, mais est courbée en sens inverse. En second lieu la courbure de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ au point de contact peut être de signe contraire à celle de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et de même signe que celle du lieu géométrique des points d'intersection. Il faut alors qu'au moment du contact la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ soit toute entière à l'intérieur de ce lieu géométrique et qu' à des températures plus élevées elle ait complètement disparu du domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est positif, alors que dans le premier cas cité cette disparition se fait dans le domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif.

Cette dernière remarque s'applique aussi bien lorsque le second constituant du mélange, celui qui a la plus grande molécule, a le T_k le plus élevé, que lorsque T_{k_2} est plus petit que T_{k_1}, comme c'est le cas

pour le système eau-éther. Mais dans tous les cas le dénominateur de $\frac{dT}{T}$ dans (1) commence par avoir à T_{min} la valeur 0 et aboutit à la même valeur à T_{max}. Si $\frac{d^2p}{dx^2}$ et $\frac{d^2p}{dv^2}$ ne pouvaient pas s'annuler, la différence des valeurs de $\left(\frac{dv}{dx}\right)_T$ pour les deux courbes $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ devrait donc aussi commencer par 0 à T_{min} et finir par 0 à T_{max}. Il faut donc que du côté du lieu géométrique des intersections, où cette différence est positive, cette différence passe par un maximum, et qu'elle passe par un minimum du côté où elle est négative. Or, cette différence est positive du côté du constituant ayant la plus grande molécule et inversement. Mais, même si $\frac{d^2p}{dv^2}$ et $\frac{d^2p}{dx^2}$ pouvaient s'annuler, la même remarque s'appliquerait encore au dénominateur de $\frac{dT}{T}$, c. à d. que ce dénominateur est toujours positif à droite entre T_{min} et T_{max} et inversement. Mais il nous faudra encore revenir sur la valeur du dénominateur de $\frac{dT}{T}$, parce que la question de savoir si $\frac{d^2p}{dx^2}$ et $\frac{d^2p}{dv^2}$ peuvent s'annuler n'est pas sans importance.

Après cette remarque sur l'allure de la valeur du dénominateur de $\frac{dT}{T}$, nous allons faire encore une remarque sur l'allure des valeurs des deux autres dénominateurs dans l'équation (1). D'abord le dénominateur de dx. Si ce dénominateur est égal à 0, x est minimum ou maximum. Si donc on examine quelle est la valeur de ce dénominateur sur le lieu géométrique des points d'intersection, on trouve que sur la branche inférieure comme sur la branche supérieure cette valeur commence et finit par 0. Mais sur la branche supérieure elle est négative et sur la branche inférieure elle est positive. C'est ce que l'on peut vérifier en examinant le signe de $T\ \frac{dx}{dT}$.

Le dénominateur de dv est nul, lorsque v passe par un minimum ou un maximum. Aussi bien sur la branche de droite du lieu géométrique des intersections de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ que sur la branche de gauche,

la valeur de ce dénominateur commence par 0 au volume minimum et finit par 0 au volume maximum.

Du côté droit cette valeur est toujours positive et inversement. On peut le vérifier ou bien en examinant le signe de $T\frac{dv}{dT}$, ou bien en examinant celui de $\frac{dv}{dx}$ sur le lieu géométrique des points d'intersection.

Nous aurons à montrer maintenant que des valeurs de ces dénominateurs on déduit effectivement les signes que nous venons d'indiquer ci-dessus. Il faut pour cela que nous connaissions les valeurs de $\frac{d^2p}{dv^2}$, $\frac{d^2p}{dxdv}$, $\frac{d^2p}{dx^2}$ et $\frac{d\psi^3}{dx^3}$, en tenant compte de ce qu'il s'agit de points où $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$.

Nous trouvons pour ces dérivées les valeurs suivantes:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d^2p}{dv^2} &= \frac{2a}{v^4}\,\frac{3\,b-v}{v-b} \\
\frac{d^2p}{dx\,dv} &= -\frac{4a}{v^3}\left\{\frac{\frac{db}{dx}}{v-b} - \frac{1}{2}\,\frac{\frac{da}{dx}}{a}\right\} \\
\frac{d^2p}{dx^2} &= \frac{4a}{v^2}\left\{\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{v(v-b)} - \frac{c}{2a}\right\} \\
\frac{d^3\psi}{dx^3} &= \frac{2a}{v^3}\,(v-b)^2\left\{\frac{2\left(\frac{db}{dx}\right)^3}{(v-b)^3} - \frac{1-2x}{x^2(1-x)^2}\right\}
\end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Si nous introduisons ces valeurs, le dénominateur de $\frac{dT}{T}$ prend la forme compliquée que voici

$$\frac{4a^2}{v^4(v-b)}\left\{-6\left(\frac{\frac{db}{dx}}{v}\right)^3 + 2\,\frac{\frac{da}{dx}}{a}\left(\frac{\frac{db}{dx}}{v}\right)^2 + 2\,\frac{c}{a}\left(\frac{\frac{db}{dx}}{v}\right) - \right.$$

$$\left. - \frac{c\,\frac{da}{dx}}{a^2}\,\frac{v-b}{v} - \frac{3b-v}{v}\left(\frac{v-b}{v}\right)^2\frac{1-2x}{x^2(1-x)^2}\right\}$$

La condition pour que le dénominateur de $\frac{dT}{T}$ soit nul peut s'écrire sous forme d'une équation du 3e degré en v, laquelle, combinée avec l'équation du second degré en v qui se rapporte à l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, fournit une relation en x pour déterminer les points où le dénominateur s'annulle. Mais cette relation en x est tellement compliquée, que nous ne pouvons pas en faire usage. Nous y reviendrons d'ailleurs plus tard.

Le dénominateur de dx est égal à 0 lorsque $\frac{a}{v^2}\frac{d^2p}{dx^2} = c\frac{d^2p}{dv^2}$. Or, $\frac{d^2p}{dv^2}$ est positif aussi longtemps que $v < 3b$. Et bien qu'il ne soit pas impossible qu'aux valeurs limites pour x la condition $v = 3b$, ou même $v > 3b$, puisse se présenter, ce cas est des plus exceptionnels. Comme aux valeurs limites de x la valeur de $\frac{v}{b}$ est $\frac{1}{1 - x(1-x)\frac{c}{a}}$, il faut que pour $v > 3b$ la valeur de $x(1-x)\frac{c}{a} > \frac{2}{3}$. Provisoirement nous n'admettrons pas ce cas, mais nous supposerons que $\frac{d^2p}{dv^2}$ est positif pour les valeurs limites de x.

Il résulte alors immédiatement de là, que $\frac{d^2p}{dx^2}$ aussi est positif pour les valeurs limites de x. Des valeurs données pour $\frac{d^2p}{dv^2}$ et $\frac{d^3p}{dx^3}$ il suit

$$\frac{4a^2}{v^4}\left\{\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{v(v-b)} - \frac{c}{2a}\right\} = c\frac{2a}{v^4}\frac{3b-v}{v-b}$$

ou

$$\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{v(v-b)} - \frac{c}{2a} = \frac{c}{2a}\frac{3b-v}{v-b}$$

ou

$$\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{v(v-b)} = \frac{c}{2a}\frac{2b}{v-b}$$

ou encore

$$\left(\frac{db}{dx}\right)^2 = \frac{c}{a}\, bv.$$

Si nous substituons cette valeur de $\left(\frac{db}{dx}\right)^2$ dans l'équation de la courbe des intersections, nous retrouvons

$$v = \frac{b}{1 - x\,(1 - x)\,\frac{c}{a}}.$$

Voici comment on peut voir que réellement le cas où $\frac{d^2p}{dv^2} \lesseqgtr 0$ aux valeurs limites de x est très exceptionnel.

Ecrivons:

$$\frac{a}{cx(1-x)} = \frac{a_1}{c}\,\frac{1-x}{x} + \frac{a_2}{c}\,\frac{x}{1-x} + \left(\frac{a_1}{c} + \frac{a_2}{c} - 1\right)$$

ou

$$\frac{a}{cx(1-x)} = \frac{a_1}{c}\,\frac{1}{x} + \frac{a_2}{c}\,\frac{1}{1-x} - 1$$

ou

$$\frac{a}{cx(1-x)} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}\,\frac{1}{x} + \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}\,\frac{1}{1-x} - 1\,.$$

Aux valeurs limites de x:

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\,\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\,\frac{1}{1-x} - 1 = 0\,,$$

et pour ces valeurs de x on a donc:

$$\frac{a}{cx(1-x)} = \frac{1}{(n-1)^2}\,\frac{1}{x} + \frac{n^2}{(n-1)^2}\,\frac{1}{1-x}.$$

Pour des valeurs de x voisines de 0 ou 1 cette valeur serait très grande. Pour le système eau-éther on trouve, avec $n = 5\frac{1}{2}$ et x environ 0,36 une valeur à peu près egale à 2,3, et pour $x = 0{,}98$ on trouve une très grande valeur, de sorte que l'inverse n'est certainement pas plus grand que $\frac{2}{3}$. Si une des valeurs limites de x était par hasard égale

à la valeur de x, pour laquelle $\frac{1}{x} + \frac{n^2}{1-x}$ atteint sa valeur minimum, $\frac{a}{cx(1-x)}$ serait égal à $\left(\frac{n+1}{n-1}\right)^2$, et afin que cette valeur fût plus petite que $\frac{3}{2}$, il faudrait que n fût plus grand que 10, pour une coïncidence fortuite des deux valeurs nommées de x.

Le dénominateur de dx est positif aussi longtemps que $\left(\frac{db}{dx}\right)^2$ est plus grand que $\frac{c}{a}\,bv$. Si l'on introduit cette condition dans l'équation de courbe d'intersection, on trouve:

$$\frac{v}{b} < \frac{1}{1-x(1-x)\,\frac{c}{a}}.$$

Le dénominateur de dx est donc positif sur toute la branche inférieure de la courbe d'intersection, et inversement, ainsi que nous l'avions prédit ci-dessus d'après la valeur de $T\frac{dx}{dT}$. Mais inversement ceci montre aussi que nous avons eu raison de faire changer le dénominateur de $\frac{dT}{T}$ de signe au point où les deux courbes $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sont tangentes l'une à l'autre.

Le dénominateur de dv est égal à 0 lorsque $\frac{a}{v^2}\frac{d^3\psi}{dx^3} = -c\,\frac{d^2p}{dx\,dv}$. Après quelque réduction de cette relation, lorsqu'on introduit pour $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ et $-\frac{d^2p}{dx\,dv}$ la valeur donnée ci-dessus, on obtient évidemment la même équation que celle à laquelle on arrive, en différentiant $\frac{(v-b)^2}{x(1-x)} + \left(\frac{db}{dx}\right)^2 = \frac{c}{a}\,v^2$ par rapport à x et égalant à 0 la forme ainsi obtenue. J'ai déjà traité en détail [1]) l'équation que l'on obtient ainsi et je renvoie donc à cet examen antérieur; mais je désire faire une remarque, qui

[1]) Ces *Archives*, (2), 14, 408, 1909.

n'est pas dépourvue d'intérêt. Il s'agit de la discussion de l'équation

$$n = \frac{1 \pm \sqrt{\left\{A + (1-x)\frac{dA}{dx}\right\}}}{1 - \sqrt{\left\{A - x\frac{dA}{dx}\right\}}}.$$

Dans cette équation (l. c. p. 411) on doit prendre dans le numérateur le signe + lorsque la valeur de v est $< b_2$ et inversement. J'ai reconnu que ceci peut encore signifier, que l'on doit prendre le signe + au numérateur pour déterminer la valeur minimum de v, et le signe — pour la détermination de la valeur maximum de v.

Pour déterminer la valeur de x qui correspond au volume minimum, on peut mettre l'équation précédente sous la forme:

$$n = \frac{1 + \frac{x(1-x)c}{a}\sqrt{\frac{a_1}{cx^2} - 1}}{1 - \frac{x(1-x)c}{a}\sqrt{\frac{a^2}{c(1-x)^2} - 1}}$$

ou

$$(n-1)\frac{a}{cx(1-x)} = n\sqrt{\frac{a_2}{c(1-x)^2} - 1} + \sqrt{\frac{a_1}{cx^2} - 1},$$

et pour déterminer celle qui correspond au volume minimum on a la même équation, sauf qu'on doit mettre le signe — entre les deux radicaux.

Pour faire une vérification sur un système, qui ne différait pas fort du système eau-éther, j'ai calculé les diverses grandeurs dans cette formule et de là j'ai déduit les deux valeurs de $\frac{v}{b_1}$ correspondant à chaque valeur de x. Pour les valeurs limites de $x = 0{,}3$ et $0{,}97$ on déduit de $x_1 x_2 = \frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}$ et $(1-x_1)(1-x_2) = \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}$, pour $n = \frac{11}{2}$, les valeurs $\varepsilon_1 = 5{,}893$, $\varepsilon_2 = 0{,}0141$ et $n^2\varepsilon_2 = 0{,}426$.

La valeur de $\frac{a}{cx(1-x)} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}$ est ainsi:

x	$\frac{a}{cx(1-x)}$
0,3	2,294
0,4	2,374
0,5	2,709
0,6	3,352
0,7	4,533
0,8	7,021
0,9	14,517

De l'équation

$$\left(\frac{v}{b_1}\right)^2\left[1-n(1-x)\frac{c}{a}\right]-2\left(\frac{v}{b_1}\right)[1+(n-1)x]+[1+(n^2-1)x]=0$$

on déduit alors, pour les valeurs suivantes de x, les valeurs correspondantes de $\frac{v}{b_1}$ et $\frac{b}{b_1}$

x	$\frac{v}{b_1}$	$\frac{b}{b_1}$
0,3	4,46	2,35
0,4	7 et 3	2,8
0,5	7,6 et 3,4	3,25
0,6	6,4 et 4,2	3,7

On voit par ce tableau que le volume minimum se présentera vers $x = 0{,}4$, et le volume maximum vers $x = 0{,}5$. Calculant encore $\sqrt{\frac{a_2}{c(1-x)^2}-1}$ et $\sqrt{\frac{a_1}{cx^2}-1}$, on trouve:

x	$\sqrt{\frac{a_2}{c(1-x)^2}-1}$	$\sqrt{\frac{a_1}{cx^2}-1}$
0,3	1,465	1,67
0,4	1,8006	1,0625
0,5	2,238	0,5981
0,6	2,923	*imaginaire*

Si l'on ajoute au n-uple d'un nombre de la deuxième colonne un nombre correspondant de la troisième colonne, et que l'on divise la

somme par $n-1$, on trouve, en commençant par $x = 0,3$, successivement les valeurs 2,162, 2,437 et 2,87. Nous pourrions conclure de là que la valeur minimum de v est placée un peu avant $x = 0,4$. Avec le signe — on trouve successivement 1,42, 1,9645 et 2,602; le volume maximum vient donc un peu au-dessus de $x = 0,5$.

Mais la conclusion, d'après cet exemple, que le volume maximum est toujours plus grand que b_2 et que le volume minimum est toujours plus petit, serait tout aussi prématurée que celle que j'ai tirée antérieurement [1]), que le volume maximum et le volume minimum sont toujours plus petits que b_2. Il est probable que l'on pourra trouver des cas où tous deux sont plus petits que b_2, et peut-être aussi des cas où ils sont mêmes tous deux plus grands.

Si les deux volumes sont plus petits que b_2, l'équation

$$(n-1)\frac{a}{cx(1-x)} = n\sqrt{\frac{a_2}{c(1-x)^2} - 1} + \sqrt{\frac{a_1}{cx^2} - 1}$$

doit être satisfaite pour deux valeurs de x, et pour toutes deux avec le signe +; s'ils pouvaient être tous deux plus grands que b_2, deux valeurs de x devraient satisfaire à l'équation avec le signe — entre les deux radicaux. Pour pouvoir examiner à quelles conditions les systèmes binaires doivent satisfaire, afin qu'un de ces trois cas se présente, il est bon d'étudier les propriétés des trois fonctions qui figurent dans cette équation.

La première fonction $\frac{a}{cx(1-x)}$ est infinie pour $x = 0$ et $x = 1$, et passe par un minimum pour une certaine valeur de x.

$$\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} - 1$$

donne comme valeur de x correspondant au minimum

$$\frac{x}{1-x} = \frac{\sqrt{(1+\varepsilon_1)}}{n\sqrt{(1+\varepsilon_2)}}$$

ou $x = 0,325$. Le minimum lui-même est donné par

$$\frac{[\sqrt{1+\varepsilon_1} + \sqrt{1+\varepsilon_2}]^2}{(n-1)^2} - 1,$$

[1]) l.c. p. 411.

d'où l'on calcule la valeur 2,265. Ces valeurs numériques ne sont évidemment valables que pour le système eau-éther. Dans le petit tableau de la page 26 le premier nombre appartient donc encore à la branche descendante. Le premier terme du second membre, savoir $\sqrt{\frac{a_2}{c(1-x)^2}-1}$, commence par avoir pour $x = 0$ la valeur $\sqrt{\frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}-1}$ et il finit par avoir pour $x = 1$ une valeur infinie. Il croît continûment et ne devient jamais imaginaire. La troisième grandeur, savoir $\sqrt{\frac{a_1}{cx^2}-1} = \sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2x^2}-1}$, devient, lorsque $\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} < 1$, nulle pour $x = \sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}}$. Elle commence par être infinie, décroît toujours et nous supposerons qu'elle finit par s'annuler; au point où elle s'annulle elle décroît avec une rapidité infinie.

Mettons l'équation qui doit être satisfaite sous la forme suivante:

$$\frac{a_1}{c}\frac{1}{x}+\frac{a_2}{c}\frac{1}{1-x}(1-x)-x=$$

$$=\frac{n}{(x-1)}\frac{1}{\sqrt{(1-x)}}\sqrt{\frac{a^2}{c(1-x)}-(1-x)}\pm\frac{1}{(n-1)}\frac{1}{\sqrt{x}}\sqrt{\frac{a_1}{cx}-x};$$

pour décider quel est celui des trois cas relatifs à la valeur du maximum ou du minimum de volume que nous pouvons nous attendre à trouver, nous pouvons nous demander en premier lieu, si pour la valeur de x qui annulle le troisième terme le premier membre est plus grand ou plus petit que le second.

Pour cette valeur de x le premier membre devient égal à $\frac{a_2}{c}\frac{1}{1-x}-(1-x)$ et le second membre $\frac{n}{n-1}\sqrt{\frac{a_2}{c(1-x)}-(1-x)}$ et nous avons donc à nous demander si

$$\sqrt{\left\{\frac{a_2}{c(1-x)}-(1-x)\right\}} \gtrless \frac{n}{n-1}\frac{1}{v}(1-x)$$

ou

$$\frac{c_2}{c}\frac{1}{1-x}-(1-x)\gtrless\frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}$$

ou

$$\frac{n^2}{(n-1)^2}(1+\varepsilon_2)-(1-x)^2\gtrless\frac{n^2}{(n-1)^2}$$

ou

$$\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\gtrless(1-x)^2$$

ou

$$\frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}\gtrless 1-\frac{\sqrt{(1+\varepsilon_1)}}{n-1}$$

ou

$$n\sqrt{\varepsilon_2}\gtrless(n-1)-\sqrt{1+\varepsilon_1}.$$

Pour le système eau-éther, il faut prendre le signe $<$, parce que ε_2 est si petit, et cela signifie que pour la valeur nommée de x on a

$$\frac{a}{cx(1-x)}<\frac{n}{n-1}\sqrt{\frac{a}{c(1-x)^2}-1}.$$

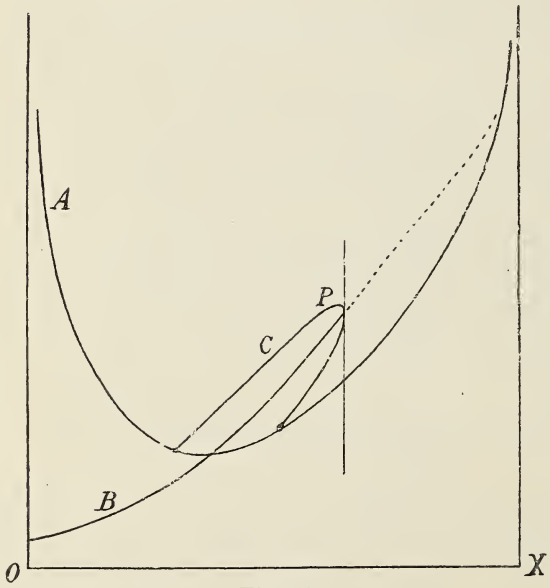


Fig. 53.

Si l'on représente ce résultat graphiquement, comme il a été fait dans la fig. 53, le point P de la courbe B se trouve à l'intérieur de la courbe A, et les ordonnées de B doivent être augmentées et diminuées d'une certaine quantité, de façon à obtenir la troisième courbe C, qui coupe A. Le point où la courbe B elle-même coupe A doit alors correspondre à une valeur de x, comprise entre celles pour lesquelles le volume est maximum ou minimum; ceci est absolument d'accord avec nos résul-

tats précédents, concernant le système en question. Et lorsque le point P est situé à l'intérieur de A ou lorsque $n\sqrt{\varepsilon_2} < (n-1) - \sqrt{1+\varepsilon_2}$, le volume maximum sera plus grand que b_2 et le volume minimum plus petit que b_2.

Mais d'autres cas sont possibles, où

$$n\sqrt{\varepsilon_2} > n - 1 - \sqrt{1+\varepsilon_1}$$

et alors le résultat est différent. Le point P se trouve à l'extérieur de A. Nous pourrions d'abord penser, que B n'avait pas encore coupé la courbe A avant le point P, et alors l'intersection avec A, notamment en deux points, ne peut-être obtenue qu'en augmentant les ordonnées de B d'une certaine quantité. Alors le maximum et le minimum sont plus petits que b_2, et ce cas me paraissait autrefois le seul possible [1]). On pourrait peut-être penser aussi que le point P est bien au-dessous de A, mais qu'avant cela la courbe B avait coupé deux fois la courbe A; et on pourrait même se demander, si l'intersection avec A ne pourrait pas être obtenue aussi bien par augmentation que par diminition des ordonnées de B de celles de C. Il y aurait alors 4 points d'intersection. Mais les valeurs extrêmes de x devraient être rejetées comme extérieures au lieu géométrique des intersections de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Si je crois devoir faire un examen approfondi de cette question, peu intéressante en apparence, c'est que je désire acquérir plus de certitude concernant les mélanges d'hydrocarbures et d'alcools. Y-a-t-il moyen d'imaginer des systèmes qui rendent compte des phénomènes, sans qu'il soit nécessaire de les attribuer à une anomalie inconnue des alcools? Le cas $v > b_2$ pour les deux volumes maximum et minimum se présenterait-il par hasard dans ces systèmes?

Pour les systèmes où pour les deux volumes maximum et minimum les deux radicaux dans le second membre sont reliés par le même signe, il faut donc que l'on ait

$$n\sqrt{\varepsilon_2} > (n-1) - \sqrt{1+\varepsilon_1}$$

et en même temps il faut aussi que $n\sqrt{\varepsilon_2} < (n-1) - \sqrt{\varepsilon_2}$. Il devra

[1]) L.c.p. 411.

donc exister une notable différence entre ε_1 et $1+\varepsilon_1$, ou bien ε_1 ne devra pas être beaucoup plus grand que 1, comme c'est le cas pour le système eau-éther. Il devra être plutôt plus petit que 1. D'autre part ε_2 ne devra pas être petit, comme pour le système eau-éther. Si l'on fait descendre d'une quantité égale à l'unité, dans la direction de l'axe ε_1, la parabole de la fig. 36, il faut que le point ε_1, ε_2 soit à l'intérieur de la nouvelle parabole, mais au-dessous de la parabole primitive. Ce n'est qu'à partir de valeurs de n plus grandes que 2 que cette nouvelle condition limite l'endroit où l'on peut choisir le point ε_1, ε_2. Mais en prenant $n < 2$ on ne saurait plus satisfaire à l'équation, que nous avons employée pour déterminer l'x du point P. Cette valeur, égale à $\frac{\sqrt{1+\varepsilon_2}}{n-1}$, serait alors plus grande que 1 et il ne serait plus possible d'indiquer un pareil point entre $x = 0$ et $x = 1$. Mais cette difficulté n'est qu'apparente. Rien ne nous oblige à limiter la discussion de l'équation

$$\frac{a}{cx(1-x)} = \frac{n}{n-1}\sqrt{\frac{a_2}{c(1-x)^2} - 1} \pm \frac{1}{n-1}\sqrt{\frac{a_1}{cx^2} - 1}$$

à des valeurs de x comprises entre 0 et 1. Seulement, si nous trouvions $x > 1$, nous devrions rejeter un tel point comme étant sans signification physique dans notre question. Si cependant quelqu'un avait des objections à faire contre l'introduction de $x > 1$, nous pourrions borner nos considérations à des valeurs de $x < 1$, mais tellement voisines de 1, que $\frac{1}{1-x}$ l'emporte rait en grandeur de beaucoup sur tous les autres termes. On constate alors que la valeur du premier membre, dans tous les cas où ε_2 est positif, l'emporte sur celle du premier terme du second membre. Alors les deux valeurs en question sont

$$\frac{a_2}{c(1-x)} \text{ et } \frac{n}{n-1}\sqrt{\frac{a_2}{c(1-x)^2}}.$$

En divisant les deux grandeurs par les mêmes facteurs, on trouve qu'aussi longtemps que $1 + \varepsilon_2 > 1$ la courbe A se trouve au-dessus de la courbe B.

La conclusion, que si

$$n\sqrt{\varepsilon_2} > n - 1 - \sqrt{1+\varepsilon_2}$$

les volumes maximum et minimum sont situés d'un même côté d'une droite $v = b_2$, pourrait être obtenue d'une façon plus simple encore.

Si dans

$$\frac{(v-b)^2}{x(1-x)} + (b_2 - b_1)^2 = \frac{c}{a} v^2$$

on remplace v par b_2 et que l'on cherche les valeurs de x pour lesquelles cette égalité est satisfaite, on obtient l'équation

$$x^2 - x\left\{1 + \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} - \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\} + \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} = 0.$$

La valeur $v = b_2$ est donc impossible si

$$1 - \sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}} < \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}.$$

D'après la remarque faite ci-dessus, cette condition est satisfaite pour $n < 2$. Selon toute probabilité cela signifie que toutes les valeurs de v sont plus petites que b_2. Alors le cas où toutes les valeurs seraient plus grandes que b_2 ne pourrait pas se présenter pour de petites valeurs de n; et l'anomalie de l'alcool consisterait en ceci, que ce liquide se comporte comme s'il était constitué par de très grosses molécules.

Aussi ne suis-je pas encore parvenu à trouver un système, où la courbe B coupe deux fois la courbe A de telle façon, qu'il est rendu compte aussi des phénomènes de démixtion lorsque n n'est pas grand. Mais provisoirement je compte poursuivre l'étude faite dans cette dernière contribution.

1470

SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01305 3301