

ARCHIVES
DU
MUSÉE TEYLER

SÉRIE III, VOL. I.



HAARLEM. — LES HÉRITIERS LOOSJES.

1912.

H. A. LORENTZ.

NOUVEAUX RÉSULTATS DANS LE DOMAINE
DES THÉORIES MOLÉCULAIRES.

(Conférence faite le 2 avril 1910.)

Conformément à un désir exprimé par le Conseil de la Société chimique néerlandaise, je vous parlerai de quelques nouveaux et aussi de quelques anciens résultats obtenus par les recherches physiques dans le domaine des théories moléculaires. On conçoit aisément que des chimistes s'intéressent vivement à ces théories. Dans leur propre domaine ils sont si habitués à penser à des molécules et des atomes, et ces conceptions s'y sont montrées si fécondes, si indispensables même, qu'ils ne peuvent que se réjouir de les voir confirmées par les physiciens. Une telle confirmation — plus éclatante qu'on n'avait osé l'espérer il y a cinquante ou même il y a dix ans — nous a été fournie par les recherches dont je me propose de vous donner un aperçu rapide.

Permettez-moi de commencer par déclarer qu'à mon avis le principal résultat de ces recherches est le suivant: il ne nous est plus possible de douter raisonnablement de l'existence réelle de molécules et d'atomes, c.-à-d. de fort petites particules de matière séparées les unes des autres. Il va de soi que nous devons user avec circonspection d'expressions telles que „l'exis-

tence réelle". Je m'en sers dans le même sens que lorsque nous parlons de l'existence réelle de cette table p. e. Quant aux considérations qui nous permettent de conclure à l'existence réelle des molécules, il est vrai qu'elles sont un peu moins simples que celles qui nous servent dans le cas de la table, mais pour quelqu'un qui les examine attentivement elles ne sont, me paraît-il, pas beaucoup moins concluantes. Le fait qu'il nous est impossible de *voir* une molécule est, toutes choses considérées, de peu d'importance: chacun de nous peut aisément nommer une foule d'objets de l'existence desquels il ne doute pas un instant, quoiqu'il ne puisse s'attendre à jamais les voir directement.

Avant que de commencer mon aperçu, je veux remarquer que nous aurons à parler non seulement de molécules, mais aussi d'atomes, d'ions et d'électrons, nous pouvons, quand cela nous paraîtra nécessaire, les comprendre tous sous le nom de „particules". De plus il sera bon de vous rappeler en peu de mots quelques idées fondamentales des théories moléculaires. Je vous rappelle en premier lieu le mouvement moléculaire des petites particules, mouvement qui donne lieu aux phénomènes de la chaleur, et le théorème suivant dont on a reconnu de plus en plus la validité générale: à une température déterminée toutes les particules, que se soient des molécules d'un gaz quelconque, d'un liquide ou d'un corps solide, les ions dans une solution électrolytique ou les électrons dans un métal, se meuvent avec une telle vitesse qu'elles ont toutes, en moyenne, la même énergie cinétique. La grandeur de cette énergie est proportionnelle à la température absolue T et peut donc être représentée par αT , où α est une constante universelle.

Dans un corps gazeux l'énergie cinétique correspondant au mouvement progressif des molécules détermine la pression d'après une équation bien simple. En effet, la pression par unité de surface est donnée par les deux tiers du nombre qui représente l'énergie cinétique par unité de volume. Connaissant la pression, nous pouvons donc aussi indiquer l'énergie totale des molécules.

Nous écrivons ici la formule qui exprime la loi relative à la pression, en supposant que nous ayons à faire à un molécule-gramme. Soit N le nombre des molécules qui s'y trouvent (donc p. e. le nombre des molécules dans deux grammes d'hydrogène), et supposons que le molécule-gramme occupe le volume v à la

température T . L'énergie cinétique totale est alors $N\alpha T$, et l'énergie cinétique par unité de volume

$$\frac{N\alpha T}{v}$$

La pression par unité de surface est donc

$$p = \frac{2}{3} \frac{N\alpha T}{v} \dots \dots \dots (1)$$

On peut dire aussi que chaque molécule qui se trouve dans l'unité de volume contribue à la pression la partie

$$q = \frac{2}{3} \alpha T.$$

D'autre part on peut pour un molécule-gramme écrire la loi de BOYLE-GAY LUSSAC dans la forme bien connue

$$p = \frac{RT}{v}, \dots \dots \dots (2)$$

dans laquelle R , la „constante des gaz”, a pour tous les gaz la même valeur. Dans le système C-G-S, on a

$$R = 83,2 \times 10^6.$$

En comparant (1) et (2) on voit que

$$R = \frac{2}{3} N\alpha \dots \dots \dots (3)$$

Pour les particules qui portent des charges électriques, il y a également deux constantes, qui ont, aussi bien que α et R , une signification universelle; l'une d'entre elles se rapporte de nouveau à une seule particule, l'autre au contraire à une quantité de matière avec laquelle on peut faire des expériences.

Vous savez que tous les ions électrolytiques monovalents ont des charges égales. Cette charge que je représenterai par e , peut être appelée „l'élément d'électricité”. Différentes recherches ont conduit à admettre que la charge des ions dans un gaz qui conduit à admettre que la charge des ions dans un gaz qui d'une façon ou d'une autre a été rendu conducteur a la même valeur, et que cela est vrai aussi pour la charge des électrons libres. Pour simplifier je ne parle pas ici des cas où il faut se représenter des particules dont la charge est un multiple de e .

Il en est de la charge électrique comme de l'énergie cinétique:

la grandeur de cette charge ne peut être indiquée immédiatement pour une seule particule, mais la charge totale de toutes les particules qui constituent un ion-gramme est connue. Nous représentons cette charge, donc p. e. celle d'un gramme d'ions d'hydrogène dans un électrolyte, par E . Sa grandeur exprimée dans les unités électrostatiques ordinaires, est

$$E = 290 \times 10^{12},$$

et on a apparemment

$$E = Ne \dots \dots \dots (4)$$

J'ai écrit ces simples formules, et je me servirai de quelques autres formules encore, parce que je désire surtout attirer votre attention sur ces résultats-là des théories moléculaires qui sont susceptibles d'une confirmation quantitative. Je pense devoir agir ainsi à cause de la grande importance d'une telle confirmation, bien que dans le peu de temps dont je dispose il ne puisse être question d'une déduction complète, mais tout au plus d'une brève indication de la méthode par laquelle les résultats théoriques ont été obtenus.

J'ai déjà dit que je ne parlerai pas exclusivement de recherches nouvelles. Aussi commencerai-je par quelques résultats obtenus il y a déjà longtemps.

En 1860 MAXWELL ¹⁾ dans ses considérations sur la théorie cinétique parvint au résultat remarquable que le coefficient du frottement intérieur d'un gaz, ainsi que celui de la conductibilité calorifique, doivent être indépendants de la densité; résultat qui a été confirmé dans de larges limites par les mesures de divers physiciens. De plus la théorie conduit à un rapport entre les deux coefficients qui permet de calculer l'un en partant de l'autre. Si w représente le coefficient du frottement intérieur, c la chaleur spécifique à volume constant et k le coefficient de conductibilité calorifique, on a

$$k = 1,60 wc,$$

où cependant le coefficient numérique est quelque peu incertain.

¹⁾ J. C. MAXWELL, Illustrations of the dynamical theory of gases, Phil. Mag. (4), 19, p. 19; 20, p. 21 (1860).

On voit par les nombres suivants que cette formule donne à peu près les valeurs exactes.

	<i>k</i> à 0°	
	calculé d'après <i>w</i>	mesuré
Air	0,0000455	0,0000513
Oxyde carbonique	450	499
Acide carbonique.	330	305

Qu'il me soit permis de vous rappeler en second lieu les ingénieuses études de NERNST ¹⁾, dans lesquelles il calcule, en partant de grandeurs d'une toute autre nature, le coefficient de diffusion de solutions diluées et par conséquent presque totalement ionisées. Sa formule peut être écrite sous la forme

$$d = \frac{2 \sigma_1 \sigma_2}{c(\sigma_1 + \sigma_2)} \cdot \frac{RT}{E^2}$$

où *R*, *T* et *E* ont les significations déjà indiquées, tandis que *c* est la concentration exprimée en molécules-grammes et que σ_1 et σ_2 représentent la conductibilité électrique pour autant qu'elle dépend des deux ions séparément. Comme ces deux grandeurs peuvent être mesurées, on peut calculer *d*, le coefficient de diffusion. Pour le chlorure de sodium à 18° C. p. e. on trouve de cette façon le nombre 1,12 dans les unités dont on s'est servi dans les expériences de diffusion, tandis que les mesures donnent 1,08. Pour le nitrate de sodium ces nombres sont 1,06 et 1,03 respectivement.

NERNST déduisit en outre de ses considérations théoriques la grandeur de la différence de potentiel qui s'établit entre deux solutions inégalement concentrées d'un même électrolyte, et PLANCK ²⁾ a étendu ce calcul aux différences de potentiel qui se produisent lorsque deux solutions diluées absolument quelconques sont en contact. Les valeurs calculées par ces deux physiciens sont de nouveau dans un accord très-satisfaisant avec le résultat des observations. Mais je ne veux pas m'y arrêter. Je préfère parler en peu de mots de l'importante théorie de

¹⁾ W. NERNST, Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper, Zeitschr. f. physik. Chemie, 2, p. 613 (1888).

²⁾ M. PLANCK, Ueber die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte, Ann. Phys. Chem. 40, p. 561 (1890).

DRUDE sur les électrons contenus dans les métaux ¹⁾. Dans cette théorie on rend compte tant de la conductibilité pour la chaleur (k) que de celle pour l'électricité (σ), en se basant sur l'hypothèse que le métal renferme des électrons libres qui prennent part au mouvement thermique. Elle explique le fait que le rapport des deux coefficients de conductibilité est à-peu-près le même pour tous les métaux et que chez chacun d'eux il dépend de la température d'une manière déterminée. DRUDE a su exprimer la valeur absolue de ce rapport en d'autres grandeurs connues, savoir la constante des gaz R et la charge E d'un ion-gramme dont nous avons parlé plus haut. Il trouva

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{3 R^2 T}{E^2},$$

d'où l'on tire pour 18° C.

$$\frac{k}{\sigma} = 72 \times 10^{-12},$$

tandis que l'expérience a donné pour l'argent

$$\frac{k}{\sigma} = 76 \times 10^{-12}.$$

Il faut, il est vrai, faire remarquer que la valeur du coefficient numérique dans la formule de DRUDE est quelque peu incertaine, et qu'en modifiant légèrement la théorie on obtient même le coefficient 2; mais l'accord, quant à l'ordre de grandeur, subsiste.

Pour bien juger la valeur de résultats tels que ceux que nous venons de considérer, on ne doit pas perdre de vue que si l'on ne tâchait pas de pénétrer sous la surface des phénomènes et de se faire ainsi une idée précise du mécanisme qui les produit, on n'arriverait jamais à comprendre les rapports qu'il y a entre le frottement intérieur, la conductibilité pour la chaleur et pour l'électricité, la diffusion et les différences de potentiel entre deux solutions. Même le simple fait que les métaux sont en même temps les meilleurs conducteurs pour la chaleur et pour l'électricité, reste inexplicable à moins qu'on n'admette, comme le fait la théorie des électrons, quelque chose qui joue un rôle

¹⁾ P. DRUDE, Zur Elektronentheorie der Metalle, Ann. Phys. 1, p. 566 (1900).

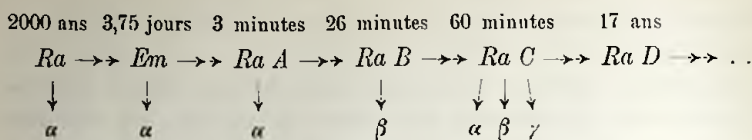
dans les phénomènes thermiques aussi bien que dans les phénomènes électriques.

Cependant, quelque forts que soient les arguments que les considérations précédentes fournissent en faveur des théories moléculaires, il est évident que ces théories seront encore bien mieux établies, si l'on réussit à déterminer le nombre des particules et la *grandeur* de chacune d'elles (ce dont il n'a pas été question jusqu'ici); bien entendu, si l'on réussit à atteindre ce but de *différentes façons* donnant des résultats concordants. A cause de l'importance de cette détermination, je vous parlerai dans tout ce qui suit, des méthodes suivant lesquelles on peut trouver le nombre N des molécules contenues dans un molécule-gramme.

La voie la plus directe pour obtenir ce nombre serait évidemment de *compter* le nombre des particules contenues dans une certaine quantité de matière. Nous pouvons dire à l'heure actuelle qu'on y est véritablement parvenu: RUTHERFORD ¹⁾ a trouvé, en comptant un certain nombre de particules, combien de particules α sont émises par une matière radio-active.

Vous savez qu'on distingue chez les substances radio-actives trois sortes de rayons: les rayons α consistant en atomes chargés positivement; ce sont des atomes d'hélium lancés avec des vitesses considérables; les rayons β consistant en électrons négatifs se mouvant plus rapidement encore; et les rayons γ que nous devons probablement considérer comme des perturbations électromagnétiques se propageant dans l'éther. Je suppose aussi que vous ayez tous pris connaissance de la théorie des transformations radio-actives due à RUTHERFORD et à SODDY, qui a jeté une vive clarté sur ces phénomènes compliqués. Une matière radio-active, en émettant ses rayons, se transforme en même temps en une autre substance. Si cette dernière émet également des rayons, elle est changée en une troisième substance; celle-ci peut de nouveau se transformer en une quatrième substance et ainsi de suite, de sorte qu'il existe des séries entières de transformations radio-actives. Le schéma suivant indique les premières étapes dans la transformation ou désintégration du radium.

¹⁾ E. RUTHERFORD and H. GEIGER, An electrical method of counting the number of α -particles from radio-active substances, Proc. Roy. Soc. London A 81, p. 141 (1908).



Un atome de radium se divise en une particule α et en un atome d'émanation du radium, substance gazeuse. Le produit suivant de la transformation est le radium *A*, qui se dépose sous forme d'une mince couche sur les objets en contact avec l'émanation. Adhérent ainsi à ces objets, ce produit se transforme ensuite en radium *B*, lequel à son tour est changé en radium *C* et en radium *D*. En continuant ainsi nous atteindrions après quelques nouvelles étapes le radium *F* identique au polonium découvert par M^{me} CURIE. Notre schéma indique également la nature des rayons émis par les différentes substances: il faut entendre cela dans ce sens que chaque atome émet en se transformant une particule α ou une particule β ou, dans le cas du radium *C*, une particule α et une particule β . Il s'ensuit que dans une transformation accompagnée d'une émission de rayons α , le poids atomique doit diminuer de 4, poids atomique de l'hélium. Je n'ai rien indiqué pour le radium *D*: on a trouvé un rayonnement sensible chez les produits suivants, mais non pas chez celui-ci.

Nous ne pouvons rien dire des circonstances qui déterminent la transformation ou la non-transformation des atomes individuels. Nous savons seulement qu'en une seconde une petite partie de tous les atomes qui existent au commencement de cette seconde sont transformés; cette partie est toujours et en toutes circonstances la même pour chaque substance radio-active, mais sa grandeur varie beaucoup d'une substance à une autre. Une substance radio-active se transforme beaucoup plus rapidement qu'une autre. On le voit dans notre schéma, qui indique le temps pendant lequel la moitié de chaque substance se transforme. Ce temps, qui fait connaître, peut-on dire, la „durée de la vie”, est de 2000 ans pour le radium, de quelques jours pour l'émanation, tandis que pour les trois produits suivants on le compte par minutes et que pour le radium *D* il est de nouveau de plusieurs années.

A cause de la lenteur avec laquelle le radium se transforme on peut considérer sa quantité comme constante pendant long-

temps. Or, il mérite d'être remarqué que si l'on part d'une quantité donnée de radium, p. e. sous forme de chlorure ou de bromure de radium, il s'établira après quelque temps un régime stable, dans lequel la quantité de chacun des produits successifs est également invariable, à l'exception du dernier produit non-radio-actif, dont la quantité augmente continuellement. Cet „état d'équilibre" est caractérisé par ceci: en un temps donné la quantité d'émanation qui se forme est égale à celle qui se transforme, et il en est ainsi pour chacun des produits suivants.

On verra sans peine que le temps qui doit s'écouler avant que les quantités des différents produits qui correspondent à l'état d'équilibre se sont formées, dépend des vitesses de transformation. Quant à l'émanation et au radium *A*, *B* et *C*, l'équilibre est rapidement atteint, mais la quantité du radium *D* n'atteint sa grandeur définitive qu'après plusieurs années. Ce dernier corps se transforme si lentement que dans une expérience qui commence par le radium et qui ne dure pas plus longtemps qu'un an par exemple, on peut le considérer comme le produit final de la transformation, en négligeant les petites quantités des produits suivants qui s'accroissent fort lentement. Dans ces circonstances, à chaque atome de radium qui se transforme correspond une émission de quatre atomes d'hélium; en effet, pour un atome du radium qui se désagrège, un atome de l'émanation, un atome du radium *A*, etc. se désagrègent également.

On peut ensuite aisément se rendre compte de ce qui se passera si l'on ne commence pas par le radium, mais par un des produits de la désagrégation, après l'avoir séparé des produits précédents.

Dans les expériences de RUTHERFORD on se servait d'une plaque métallique de 0,5 c.m² environ; cette plaque avait été en contact durant quelques heures avec de l'émanation de radium. Quinze minutes après avoir été soustraite à l'influence de l'émanation, la plaque a perdu presque entièrement son radium *A*, de sorte que le rayonnement α de la lame est due à peu près uniquement au radium *C* qui s'y trouve et dont la quantité diminue assez lentement pour qu'il soit possible de faire des expériences avec la plaque.

Elle fut placée dans un long tube de verre à une distance de 350 c.m. d'une petite ouverture recouverte par une lame de

mica et ayant un diamètre de 1,23 m.m. Les particules α qui traversaient cette ouverture étaient seules observées dans l'expérience. Leur nombre, vu la petitesse du diamètre de l'ouverture et la grande distance de cette dernière au corps radio-actif, était assez petit pour rendre possible un dénombrement; pour qu'on pût l'effectuer, il suffisait que chaque particule α produisit séparément un effet observable. C'est ce qui avait lieu en effet. L'espace dans lequel les rayons pénétraient après avoir traversé l'ouverture, était rempli d'un gaz raréfié et contenait en outre deux électrodes métalliques, savoir un cylindre et un fil métallique suivant son axe; entre le cylindre et le fil il y avait une différence de potentiel de 1320 volts. Dans ces circonstances, une seule particule α peut, en pénétrant dans l'espace entre les électrodes, ioniser suffisamment le gaz pour y produire un mouvement d'électricité qui se fait connaître par un écart visible sur l'échelle de l'instrument servant à l'observation. Il suffit donc de compter ces écarts pendant un certain temps.

Du nombre ainsi trouvé des particules α qui pénètrent dans le cylindre (il y en avait de 3 à 6 par minute) on peut déduire par un simple calcul, en tenant compte du pouvoir de transmission, déterminé expérimentalement, de la lame de mica, quel a été le nombre des particules α émises dans tous les sens par le radium *C*.

Le résultat dépend évidemment de la plus ou moins grande quantité de matière radio-active qui se trouve sur la plaque. Or, RUTHERFORD possédait aussi une préparation qui lui servait d'étalon; c'était une solution de chlorure de radium contenant une quantité connue de radium et par conséquent aussi des quantités correspondantes des produits suivants de la désintégration. Si l'on remarque que, comme le schéma donné plus haut le fait voir, le radium *C* est parmi ces produits le premier qui émette des rayons γ , il est clair que RUTHERFORD pouvait déterminer le rapport entre les quantités de radium *C* de la solution-étalon et de la plaque métallique, en comparant entre elles les intensités des rayons γ provenant respectivement de l'étalon et de la plaque. Après avoir fait cela il pouvait déduire du nombre des particules α trouvé pour la plaque, en le multipliant par le rapport en question, le nombre des particules α émises par seconde par le radium *C* contenu dans la solution-étalon. Or, cette quantité de radium *C* est en équilibre avec

une quantité connue de radium; on peut donc trouver enfin le nombre des particules α émises par seconde par la quantité de radium C qui est en équilibre avec un gramme de radium. Le résultat trouvé par RUTHERFORD est

$$3,4 \times 10^{10},$$

et en partant de ce nombre on peut de deux manières différentes arriver au nombre de molécules dans le molécule-gramme, c.-à-d. le nombre N que nous désirons connaître.

On peut en premier lieu faire usage de la durée de la vie du radium telle qu'elle a été déterminée par BOLTWOOD ¹⁾. D'après ses expériences une partie du radium, exprimée par la fraction $1,09 \times 10^{-11}$, est transformée chaque seconde. On conclut de ce qui a été dit plus haut sur les transformations radio-actives qu'en une seconde le radium C qui est en équilibre avec le radium lui-même, émet un nombre de particules α égal à celui des atomes du radium qui se désagrègent. Par conséquent, $3,4 \times 10^{10}$ atomes parmi ceux que contient un gramme de radium se désagrègent et la masse totale de ces atomes doit être de $1,09 \times 10^{-11}$ grammes. Le nombre des atomes contenus dans un gramme de radium est donc exprimé par la fraction

$$\frac{3,4 \times 10^{10}}{1,09 \times 10^{-11}}$$

et l'on en déduit le nombre des atomes dans un atome-gramme, c.-à-d. le nombre cherché N , en multipliant cette fraction par le poids atomique du radium, c.-à-d. par 226,5. On obtient ainsi

$$N = 70,6 \times 10^{22}.$$

En second lieu, on peut baser le calcul, non pas sur la quantité du radium qui se désagrège mais sur celle de l'hélium produit. Le schéma auquel je vois ai renvoyé déjà plusieurs fois, fait voir qu'une quantité de radium avec les quantités correspondantes des premiers produits de transformation émet 4 fois plus de particules α que ne fait le radium C à lui seul. Par conséquent

$$4 \times 3,4 \times 10^{10} \text{ ou } 13,6 \times 10^{10}$$

¹⁾ B. B. BOLTWOOD, On the life of radium, Amer. Journ. of Science 25, p. 493 (1908).

particules α sont produites chaque seconde par un gramme de radium. Au lieu de particules α , on peut dire atomes d'hélium ou, comme l'hélium est mono-atomique, molécules d'hélium. Cela fait en un jour

$$60 \times 60 \times 24 \times 13,6 \times 10^{10} = 117 \times 10^{14}$$

molécules.

Or, DEWAR ¹⁾ a réussi à mesurer la quantité d'hélium produite en un jour par un gramme de radium; il a trouvé qu'à 0° et sous une pression de 76 c.m., cette quantité occuperait un volume de 0,37 m.m³. Un espace de cette grandeur doit donc contenir le nombre de molécules dont nous venons de faire mention et d'après la loi d'AVOGADRO ce résultat trouvé pour l'hélium peut être étendu à tout autre gaz. Comme on sait en outre qu'à 0° et sous une pression de 76 c.m. un molécule-gramme d'un gaz occupe un volume de 22400 c.m³, il faut, pour obtenir le nombre des molécules dans un molécule-gramme, multiplier le nombre 117×10^{14} par $\frac{22400}{0,00037}$. On obtient ainsi

$$N = 70,8 \times 10^{22}.$$

Après vous avoir communiqué ces résultats obtenus de la façon la plus directe, attendu que la méthode suivie revient à un dénombrement des particules contenues dans une quantité donnée de matière, nous pouvons passer à d'autres méthodes. Parmi celles-ci il y en a encore une qui se sert d'un dénombrement des particules. Si l'on parvient à déterminer la charge électrique totale d'un nombre connu de particules α , on connaît aussi la charge d'une seule particule, et par conséquent l'élément d'électricité e . Comme on connaît d'autre part la charge E d'un ion-gramme, on trouve par division le nombre d'ions contenus dans un ion-gramme, et c'est là le nombre cherché N . Comme on le voit, le dernier pas dans ce raisonnement est une application de la formule (4).

Cette méthode a été suivie par RUTHERFORD: il a mesuré la charge totale des particules α émises par une quantité de radium C pour laquelle il connaissait le nombre de ces particules. Il

¹⁾ J. DEWAR, The rate of production of helium from radium, Proc. Roy. Soc. London A 81, p. 280 (1908).

trouve ainsi pour la charge d'une seule particule α exprimée dans les unités électrostatiques ordinaires, le nombre

$$9,3 \times 10^{-10}.$$

Or, comme nous l'avons déjà dit, il est hors de doute que les particules α sont des atomes d'hélium. Comme il s'est montré que le rapport $\frac{e}{m}$ de la charge électrique à la masse a pour ces particules la moitié de la valeur qu'il a pour les ions d'hydrogène et que le poids atomique de l'hélium est égal à quatre fois celui de l'hydrogène, on doit admettre que la charge d'une particule α est deux fois plus grande que celle d'un ion d'hydrogène, donc aussi deux fois plus grande que l'élément d'électricité. La grandeur de cet élément est donc

$$e = 4,65 \times 10^{-10}$$

et la formule (4) donne

$$N = 62 \times 10^{22}.$$

Nous devons mentionner à ce propos les recherches de REGENER ¹⁾, qui a mesuré également la charge totale d'un nombre connu de particules α ; ses expériences se distinguent de celles de RUTHERFORD par ce qu'il a adopté une autre méthode de compter. REGENER a fait usage des scintillations connues qu'on aperçoit dans le spinthariscopes de CROOKES; il admet que chaque scintillation est produite par le choc d'une seule particule α contre la lame, hypothèse qui est justifiée par l'accord de son résultat avec celui d'autres déterminations du nombre N . La lame était taillée dans un crystal convenablement choisi, tel que le diamant ou le willémite; elle était si mince que lorsque les rayons α venaient frapper le côté inférieur de la lame, on pouvait apercevoir les scintillations de dessus, donc à travers la lame. On observait à l'aide d'un microscope en se servant d'un système d'immersion homogène, ce qui avait pour but d'admettre autant que possible la lumière des scintillations. Le corps radio-actif, une plaque recouverte de radium F (polonium), se trouvait à quelque distance en-dessous de la lame scintillante qui elle-même était attachée au côté inférieur d'une lame de

¹⁾ E. REGENER, Ueber Zählung der α -Teilchen durch die Scintillation und über die Grösse des elektrischen Elementarquantums, Sitz-Ber. Berlin, 1909, p. 948.

verre. Il n'est pas nécessaire d'insister sur la question de savoir comment le résultat du dénombrement des scintillations aperçues dans une partie déterminée du champ visuel fait connaître le nombre des particules émises chaque seconde dans toutes les directions par le corps radio-actif. Nous ne nous arrêterons pas non plus à la méthode d'après laquelle on mesurait la charge totale des particules. Il suffira d'écrire les résultats finaux de REGENER:

$$e = 4,79 \times 10^{-10}$$

et

$$N = 60,5 \times 10^{22}.$$

D'ailleurs l'idée de déterminer N d'après l'équation (4) en partant de E et de e a déjà été appliquée il y a longtemps par J. J. THOMSON ¹⁾. Je veux parler des expériences qui sont connues sans doute à beaucoup d'entre vous, dans lesquelles un gaz était ionisé à l'aide de rayons Röntgen, ou de rayons de radium (comme cela a été fait dans une répétition de l'expérience), et dans lesquelles on mesurait la charge totale des ions positifs (donc aussi celle des ions négatifs), ainsi que leur nombre. La charge totale pouvait être trouvée par la mesure du courant électrique qui traversait le gaz sous l'influence d'une différence de potentiel donnée. Quant à la détermination du nombre des particules chargées, elle était moins directe que chez RUTHERFORD et chez REGENER: elle reposait sur la „méthode du brouillard” inventée par C. T. R. WILSON. Le gaz était saturé de vapeur d'eau et après qu'il avait été exposé à l'action ionisante on lui fit subir une dilatation soudaine et par conséquent adiabatique de grandeur déterminée. Cette dilatation produit un brouillard qui, lorsqu'on laisse l'appareil en repos, *descend* lentement avec une vitesse qu'on peut mesurer assez exactement. On peut déduire du résultat la grandeur des gouttelettes d'eau, et par conséquent le poids de chacune d'elles. Comme en outre la quantité primitive de la vapeur d'eau est connue, et que les propriétés du gaz nous font connaître l'abaissement de la température produit par l'expansion et conséquemment la quantité totale de l'eau condensée, une division donne le nombre des gouttes. Ce

¹⁾ J. J. THOMSON, On the charge of electricity carried by a gaseous ion, Phil. Mag. (6) 5, p. 346 (1903).

nombre est égal à celui des particules chargées, vu que ce sont celles-ci qui servent de noyaux à la condensation. Il faut remarquer à ce propos que lorsque l'abaissement de la température est faible, la condensation de la vapeur ne se produit qu'autour des ions négatifs, mais que THOMSON s'est assuré de ce que dans les dilatations qu'il produisait tous les ions présents, positifs autant que négatifs, donnaient lieu à une formation de gouttes. La moitié du nombre des gouttes est donc égale au nombre des ions positifs, et si l'on divise ce nombre par leur charge totale, on trouve la charge d'un seul ion, laquelle, comme on a de bonnes raisons de le croire, est égale à l'élément d'électricité e .

Les valeurs obtenues par THOMSON sont

$$e = 3,4 \times 10^{-10},$$

$$N = 85 \times 10^{22}.$$

Permettez-moi encore de vous indiquer brièvement de quelle façon on peut trouver la grandeur des gouttes après avoir mesuré la vitesse de la chute du brouillard. On le fait en se basant sur un résultat théorique de STOKES, résultat qui mérite d'être signalé, d'autant plus que nous en aurons besoin encore une fois dans la suite. Il se rapporte à la résistance W éprouvée par une sphère qui se meut avec une petite vitesse u à travers un liquide ou un gaz. Cette résistance dépend du coefficient w du frottement intérieur du milieu; d'après le calcul de STOKES elle est donnée par

$$W = 6 \pi a w u,$$

où a est le rayon.

Comme on sait, la vitesse d'un petit corps qui tombe dans un milieu résistant atteint une grandeur limite qu'elle ne peut dépasser, déterminée par cette condition que le poids du petit corps ou, pour parler strictement, le poids apparent qu'on doit lui attribuer en ayant égard à la loi d'ARCHIMÈDE, est égal à la résistance. Par conséquent, si d représente le poids spécifique d'une goutte tombant dans un gaz et u sa vitesse finale, c.-à-d. la vitesse du brouillard dans les expériences décrites, on a, en négligeant la perte de poids dans l'air,

$$\frac{4}{3} \pi a^3 d = 6 \pi a w u,$$

équation qui permet de calculer le rayon a .

Nous pouvons passer maintenant à une toute autre méthode de déterminer le nombre N , qui est due à PERRIN ¹⁾ et qui a permis à ce physicien d'arriver à des résultats fort remarquables. Dans cette méthode la constante universelle α que nous avons introduite plus haut, joue un rôle analogue à celui de l'élément d'électricité e dans la méthode précédente.

On peut dire que la chose revient à déterminer l'énergie cinétique moyenne αT d'une seule particule; on connaît donc alors α d'où l'on déduit N par l'équation (3). En d'autres termes, on cherche à découvrir la grandeur de la contribution $q = \frac{2}{3} \alpha T$ que chaque particule qui se trouve dans l'unité de volume apporte en moyenne à la pression p . Si l'on y réussit, la fraction $\frac{p}{q}$ fait connaître ensuite le nombre de particules dans l'unité de volume, dont on déduit aisément le nombre cherché N .

Ce n'est pas de la pression d'un gaz cependant qu'il est question dans les recherches de PERRIN, mais de la „pression osmotique”. En outre, PERRIN a étendu cette notion qui, comme vous savez, avait été introduite primitivement par VAN 'T HOFF pour les solutions, à des émulsions, c.-à-d. à des systèmes composés de petites particules solides en suspension dans un fluide, qui dans le cas considéré était de l'eau. En effet, on a remarqué dans le dernier temps que des considérations analogues à celles qui servent pour les molécules d'une matière dissoute, sont applicables à des particules suspendues.

Je dois commencer par vous rappeler le mouvement remarquable que des particules en suspension montrent toujours et qui est connu sous le nom de mouvement brownien. Il n'est nullement douteux à l'heure actuelle que cette agitation est due au mouvement moléculaire du fluide: c'est, peut-on dire, le mouvement calorifique des particules en suspension, mouvement qui, s'il n'existait pas à un instant donné, serait bientôt produit par les chocs des molécules du fluide, de même que dans un mélange de deux gaz, où l'un d'eux aurait seul au commencement un mouvement moléculaire, l'autre y prendrait bientôt part. Les physiciens, en se basant sur cette analogie, sont un-

¹⁾ J. PERRIN, Mouvement brownien et réalité moléculaire, Ann. Chim. Phys. (8), 18, p. 5 (1909).

nimes à attribuer aux particules en suspension dans une émulsion la même énergie cinétique moyenne « T » qu'aux molécules d'un gaz et à se servir, pour l'explication de différents phénomènes, du mouvement brownien, d'une façon analogue à celle dont on se sert du mouvement moléculaire pour un corps gazeux.

Si une émulsion n'était pas soumise à la pesanteur, et si, au commencement, les particules n'étaient pas distribuées uniformément dans toute la masse du fluide, le mouvement brownien conduirait bientôt à une distribution uniforme: les particules se diffuseraient. Si la pesanteur existe, la distribution finale ne sera pas, il est vrai, uniforme, attendu que les particules, si elles sont plus lourdes que le fluide, seront plus nombreuses dans les couches inférieures, mais le mouvement brownien les empêchera cependant de s'y amonceler toutes. On peut comparer ce fluide chargé de particules à un gaz qui à cause du mouvement moléculaire peut s'étendre jusqu'à une hauteur quelconque, quoiqu'il y ait entre les deux cas cette différence — sur laquelle nous reviendrons encore — que dans l'émulsion, du moins si les particules sont sensiblement plus lourdes que le fluide, la „densité” diminue en général beaucoup plus rapidement vers le haut que dans le gaz.

C'est précisément cette influence de la pesanteur sur la distribution des particules suspendues que PERRIN a examinée. Par une méthode que nous devons passer sous silence, il réussit à obtenir des émulsions de gomme-gutte ou de mastic avec des particules égales et à-peu-près sphériques; le diamètre de ces particules variait dans différentes expériences de 0,3 à 1 μ (micron). Une couche de cette préparation, enfermée entre deux plaques de verre et ayant une épaisseur de 100 μ p. e. fut placée sous un microscope. En pointant le microscope tantôt sur une couche plus élevée, tantôt sur une couche plus basse de l'émulsion et en comptant chaque fois le nombre des particules qui apparaissaient dans une partie déterminée du champ visuel, on pouvait déterminer la distribution des particules. En effet, la profondeur du champ visuel était très petite en comparaison avec la hauteur de l'émulsion qu'on examinait; on ne voyait donc chaque fois que les particules situées dans une couche fort mince et l'on peut dire que les nombres obtenus avec différents ajustements du microscope, différant chaque fois de 25 μ p. e., font connaître

les rapports entre les nombres de particules qui se trouvent à différentes hauteurs, chaque fois par unité de volume. Avec le petit changement de hauteur que je viens d'indiquer de 25μ , il y a déjà un changement notable du nombre des particules par unité de volume.

La théorie du phénomène, est fort simple si l'on admet que la „pression osmotique” de l'émulsion — que l'on calcule de la même manière que la pression d'un gaz, c.-à-d. en multipliant par $q = \frac{2}{3} \alpha T$ le nombre de particules par unité de volume — est une force exercée par une couche de particules sur une autre, de sorte qu'on peut dire que les particules dans un certain volume de l'émulsion sont *supportées* par la différence des pressions osmotiques qui existent au-dessus et en-dessous de ce volume. C'est là la même manière d'envisager les choses dont NERNST s'est servi dans ses théories sur les solutions dont nous avons parlé.

Représentons-nous dans l'émulsion deux plans horizontaux à la très petite distance δ l'un de l'autre, et considérons un cylindre plat, dont les bases sont situées dans ces plans et sont égales à l'unité de surface. Si n est le nombre des particules par unité de volume auprès de la base inférieure et que n' ait la même signification pour la face opposée, on peut écrire nq et $n'q$ respectivement pour la pression osmotique à ces deux endroits. La différence $(n - n')q$ doit être égale au poids apparent des particules situées dans le cylindre. Supposons que ce poids, c.-à-d. le poids réel diminué du poids de l'eau déplacée, soit G pour une particule. La condition de l'équilibre est alors

$$(n - n')q = \frac{1}{2} (n + n') \delta G, \dots \dots \dots (5)$$

attendu que le volume du cylindre est δ et qu'on peut écrire $\frac{1}{2} (n + n')$ pour le nombre des particules que renferme l'unité de volume à l'intérieur de ce cylindre.

Il s'ensuit que

$$q = \frac{1}{2} \frac{n + n'}{n - n'} \delta G.$$

Le diamètre des particules, ainsi que leur poids spécifique, furent mesurés, de sorte que le poids apparent G put être calculé, et comme le facteur

$$\frac{n + n'}{n - n'}$$

est déterminé par le rapport de n et n' , rapport qui pouvait être déduit du résultat des dénombrements, on avait toutes les données nécessaires pour apprendre à connaître la valeur de g , et partant celles de α et de N .

Je ne m'arrêterai pas à tous les détails de ces recherches; je me contenterai de faire la remarque suivante, qui est peut-être utile pour en faire mieux ressortir l'idée fondamentale. Comme on peut aisément le voir d'après la formule que nous venons de déduire et comme d'ailleurs il a été confirmé par les mesures de PERRIN, la valeur de n diminue en progression géométrique lorsqu'on s'élève dans le fluide par des intervalles successifs égaux entre eux. Par conséquent, la valeur de n à une hauteur z au-dessus d'un plan horizontal fixe quelconque peut être représentée par

$$n = Ce^{-kz}, \dots \dots \dots (6)$$

où e est la base des logarithmes népériens, tandis que C et k sont des constantes. Le nombre n diminue d'autant plus rapidement vers en haut, que k est plus grand, et cette constante peut être déduite des observations si l'on parvient à déterminer expérimentalement la loi de la diminution.

Une formule de la forme (6) s'applique également à un corps gazeux soumis à la pesanteur, et k est alors proportionnel au poids moléculaire: dans l'état d'équilibre l'oxygène se trouve relativement en plus grande quantité dans les couches inférieures que l'hydrogène.

On peut comparer les particules de l'émulsion à de très grandes molécules gazeuses. Entre la valeur k pour l'émulsion, la valeur k' pour un gaz (de l'hydrogène p. e.), le poids apparent G d'une particule et le poids G' d'une molécule d'hydrogène, il y a la relation

$$k : k' = G : G'.$$

La constante k a été déterminée expérimentalement par PERRIN et k' peut être déduite des propriétés de l'hydrogène. On peut donc, connaissant le poids G' , calculer le poids G d'une molécule d'hydrogène, et alors il n'y a qu'un pas à la connaissance du nombre N .

Dans le mémoire de PERRIN on trouve un certain nombre de résultats peu différents les uns des autres obtenus dans diverses expériences et dont je ne mentionne que le nombre

$$N = 70,5 \times 10^{22}$$

fourni par une série d'expériences faites avec beaucoup de soin. L'accord de ce nombre avec ceux que j'ai cités antérieurement est fort satisfaisant, mais on peut se demander si la formule (5) est bien exacte: n'avons-nous pas raisonné un peu *trop* simplement en la déduisant?

Si l'on a affaire à une masse gazeuse dont la densité n'est pas trop petite, on peut dire que ses parties, situées de part et d'autre d'un plan déterminé, exercent les unes sur les autres la pression représentée par l'équation

$$p = nq.$$

En effet, les molécules d'une couche entrent en collision avec celles de l'autre un peu de la même manière qu'elles pourraient entrer en collision avec une paroi fixe. On peut par conséquent dire en vérité que, dans l'état d'équilibre, le poids d'une couche horizontale de l'atmosphère est supporté par la différence des pressions qui agissent sur elle d'une part et de l'autre. Mais on ne peut guère dire la même chose quand le gaz est si raréfié que ses particules traversent presque librement tout l'espace disponible; dans ce cas il ne peut plus être question de collisions entre des particules appartenant à deux couches contigües. La même objection peut être faite à la déduction que j'ai donnée de la formule (5), car les particules des émulsions employées se trouvaient à de si grandes distances l'une de l'autre que des collisions mutuelles devaient être bien rares.

Heureusement une considération plus approfondie nous enseigne que l'équation reste vraie et que le raisonnement seul qui y conduit doit être un peu modifié. Pour le faire voir nous considérons la *quantité de mouvement* que les particules ont dans le sens vertical; c'est une grandeur que nous trouvons pour chaque particule en multipliant sa masse par la composante verticale de sa vitesse, et dont le signe positif ou négatif indiquera le sens de cette composante vers en bas ou vers en haut. Cela posé, nous pouvons considérer les particules qui à un moment donné se trouvent à l'intérieur du cylindre dont nous parlions

plus haut et prendre la somme algébrique de leurs quantités de mouvement. Cette somme, que nous pouvons appeler „la quantité de mouvement à l'intérieur du cylindre”, est constamment nulle, attendu que dans l'état d'équilibre l'ensemble des particules ne se meut ni de haut en bas, ni de bas en haut. La quantité de mouvement à l'intérieur du cylindre n'acquiert jamais une valeur positive ou négative, d'où il suit que les causes qui pourraient donner lieu à de pareils changements, se détruisent.

Or, si nous demandons quelles sont ici les causes en jeu, nous devons avoir égard en premier lieu à la pesanteur qui agit sur les particules et en second lieu à ce que, en vertu du mouvement brownien, un certain nombre de particules quittent le cylindre ou y entrent, soit par la base soit par la face opposée. Quant à la pesanteur, nous nous rappelons qu'une force produit par unité de temps une quantité de mouvement ayant la même direction et la même grandeur numérique que cette force. Comme l'ensemble du poids (apparent) des particules est représenté par l'expression

$$\frac{1}{2} (n + n') \delta G,$$

celle-ci représente aussi la quantité de mouvement positive produite par la pesanteur. Cette quantité de mouvement se trouverait réellement dans le cylindre si les particules considérées y demeuraient.

Il sera clair maintenant que si nous représentons par a et b les quantités de mouvement des particules qui, en une unité de temps, traversent la base du cylindre de haut en bas et de bas en haut respectivement, et par a' et b' les grandeurs correspondantes pour la face opposée, l'équation

$$a - b - a' + b' = \frac{1}{2} (n + n') \delta G \dots \dots \dots (7)$$

exprime la condition pour l'état stationnaire.

Remarquons ici que, comme la quantité de mouvement est positive pour les particules qui vont de haut en bas, et négative pour celles qui vont de bas en haut, les grandeurs a et a' ont le signe positif et les grandeurs b et b' le signe négatif. On peut calculer ces quatre grandeurs; je n'entrerai pas dans les détails, mais je me bornerai à dire qu'on trouve pour la base

$$a - b = nq, \dots \dots \dots (8)$$

où n et q ont la signification que nous venons de leur assigner, et de même pour la face supérieure

$$a' - b' = n' q. \dots \dots \dots (9)$$

Il en résulte que l'équation (7) se transforme dans l'équation (5) dont nous nous sommes déjà servis.

Non content des résultats que je vous ai communiqués, PERRIN s'est servi de ses émulsions pour trouver d'une autre façon encore le même nombre N . Pour vous faire connaître cette nouvelle méthode, je vous prie de vous représenter de nouveau le cylindre de fort petite hauteur δ dont nous venons de parler, mais de vous imaginer maintenant que la pesanteur n'agit pas. Nous admettrons néanmoins que la concentration de l'émulsion diminue de bas en haut, qu'elle est déterminée à la base par le nombre n et à la face supérieure par le nombre plus petit n' . Dans ces circonstances il n'y a évidemment pas d'équilibre. Le mouvement brownien donnera lieu à une *diffusion* dirigée de bas en haut, en d'autres termes: les particules posséderont, outre ce mouvement irrégulier qui a lieu également dans tous les sens, une vitesse commune dirigée de bas en haut. Nous voulons tâcher de calculer cette „vitesse de diffusion”, que nous représentons par la lettre s .

Suivant notre hypothèse la quantité totale de mouvement qui se trouve à l'intérieur du cylindre n'est plus nulle. Elle a une valeur qui, si m est la masse d'une particule, peut être représentée par

$$- \frac{1}{2} (n + n') \delta m s \dots \dots \dots (10)$$

J'ai multiplié ici la masse totale $\frac{1}{2} (n + n') \delta m$ des particules par la vitesse s et j'ai donné au produit le signe négatif parce que la vitesse s est dirigée de bas en haut.

Or, si la diffusion, comme cela peut réellement avoir lieu, était stationnaire, l'expression (10) aurait à chaque instant la même valeur. Mais dans d'autres cas aussi on peut négliger la variation de cette expression, pour cette raison que la vitesse de diffusion s est si petite que la quantité de mouvement (10) peut à chaque instant être négligée par rapport aux autres grandeurs considérées.

Nous pouvons donc dire cette fois encore que les différentes causes qui pourraient donner lieu à une variation de la quantité de mouvement contenue dans le cylindre se détruisent. Ces causes sont, comme dans le cas précédent, lorsque nous considérons l'influence de la pesanteur, d'abord une force verticale dirigée de haut en bas qui agit sur les particules contenues dans le cylindre, force que je représente provisoirement par K , et en second lieu les quantités de mouvement que nous avons désignées par a , b , a' et b' . Les différences $a - b$ et $a' - b'$ ont de nouveau les valeurs déterminées par les équations (8) et (9), et nous n'avons rien à changer à l'équation (5) si ce n'est que dans le second membre nous devons remplacer par K le poids apparent total des particules. Nous avons donc

$$(n - n') g = K.$$

Or, qu'est ce que la force K ? C'est évidemment la *résistance* que les particules éprouvent de la part de l'eau dans leur mouvement ascendant. Si nous représentons par a le rayon d'une particule, la résistance éprouvée par une seule particule qui monte avec une vitesse s , est suivant la formule de STOKES

$$6 \pi a w s,$$

où w représente le coefficient de viscosité de l'eau, et nous pouvons donc écrire

$$K = \frac{1}{2} (n + n') \delta. 6 \pi a w s = 3 \pi (n + n') \delta a w s.$$

L'équation finale

$$(n - n') g = 3 \pi (n + n') \delta a w s. \dots \dots \dots (11)$$

détermine la vitesse de diffusion s . Cependant elle peut servir aussi à nous faire connaître la valeur de g lorsque la grandeur de s a été mesurée pour une chute de concentration donnée, c.-à-d. pour des valeurs données de n et de n' .

Quoique l'on puisse dire en un certain sens que la nouvelle valeur trouvée par PERRIN pour le nombre N résulte de l'équation (11), il n'a pas cependant fait d'expériences directes au sujet de la vitesse de diffusion. Au lieu de la diffusion on peut étudier expérimentalement le mouvement brownien lui-même qui en est la cause.

Je ne veux pas dire par là que l'on doit tâcher de suivre une des particules suspendues de manière à apprendre à connaître en détail la trajectoire qu'elle parcourt. Il est évident que dans ce mouvement fourmillant pour ainsi dire il ne peut être question d'observations de ce genre. Tout ce qu'on peut faire c'est observer les positions occupées par les particules à différents moments séparés les uns des autres par des intervalles de temps déterminés, et mesurer les distances de ces positions.

Avec la manière ordinaire d'observer, dans laquelle l'émulsion se trouve dans une couche horizontale au-dessous du microscope, on ne voit que les déplacements dans un plan horizontal, déplacements qu'on peut décomposer suivant deux axes perpendiculaires entre eux tracés dans ce plan. Tirons l'un de ces axes de gauche à droite et figurons-nous que pour un grand nombre de particules l'on mesure l'écart de leur position primitive projeté sur cet axe, qu'ils ont atteint au bout d'un certain temps t . Cet écart, que j'appellerai x , a des valeurs qui varient considérablement d'une particule à une autre, mais nous pouvons en prendre la moyenne, ou plutôt (parce qu'une équation que nous écrirons plus loin devient de cette façon un peu plus simple) nous calculons pour chaque particule le carré de x et nous prenons la moyenne de tous les résultats obtenus. Cette moyenne, que je désignerai par $\overline{x^2}$, a une valeur entièrement déterminée, lorsque l'on a choisi un temps t et pourvu que le nombre des particules dont on a mesuré les déplacements soit suffisamment grand. Il est évident que le résultat sera d'autant plus grand qu'on considère un plus grand intervalle de temps et il mérite d'être remarqué que la théorie des mouvements irréguliers considérés ici nous apprend quelle est la relation entre la moyenne considérée et le temps t . La grandeur $\overline{x^2}$ paraît être proportionnelle au temps t , résultat qui a été confirmé par les observations et qui nous fait voir que l'expression

$$\frac{\overline{x^2}}{t} \dots \dots \dots (12)$$

est un nombre de grandeur déterminée qu'on peut trouver en observant attentivement le mouvement brownien.

Reste à savoir quelle est la relation entre ce nombre — tiré d'expériences dans lesquelles aucune diffusion n'a lieu — et la

vitesse de diffusion qui figure dans notre formule (11). Je puis vous expliquer en peu de mots qu'une relation de ce genre doit exister. En effet, connaissant la valeur de l'expression (12), on peut indiquer pour un laps de temps quelconque t l'écart moyen atteint par les particules dans la direction de droite à gauche ou de gauche à droite. Mais comme le mouvement brownien a lieu de la même manière dans tous les sens, on peut résoudre le même problème par rapport à un axe quelconque, par exemple par rapport à un axe vertical. Revenant au cas auquel se rapporte notre équation (11), nous pouvons donc indiquer quelles sont les distances parcourues en un temps donné par les particules dans le sens vertical, et partant jusqu'à quel point les différences de concentration qui existaient dans le sens vertical se sont effacées. On trouve de cette façon l'excès du nombre des particules qui ont traversé un plan horizontal de bas en haut sur celui des particules qui l'ont traversé de haut en bas, et aussi la vitesse moyenne s avec laquelle les particules sont montées.

Comme la grandeur s peut donc être calculée en fonction de l'expression (12), la même chose est vraie pour la grandeur q qu'on peut déduire de l'équation (11).

En développant tous les calculs on trouve

$$q = 3 \pi a w \frac{\overline{x^2}}{t} \dots \dots \dots (13)$$

et c'est là l'équation dont PERRIN s'est servi dans sa nouvelle détermination du nombre N . Le résultat était

$$N = 71,5 \times 10^{22},$$

et il est à peine nécessaire d'ajouter que la précision relativement haute de ce nombre repose sur cette circonstance que PERRIN a déduit la moyenne $\overline{x^2}$ d'un grand nombre de valeurs de x , ce qui est possible parce qu'il n'est nullement nécessaire de mesurer les grandeurs x pour *un même* intervalle de temps t , mais qu'on peut considérer les mêmes particules *successivement*, chaque fois durant un temps t égal.

Je dois vous dire encore que la formule (13) a été établie pour la première fois par EINSTEIN¹⁾ à l'aide d'un raisonnement

¹⁾ A. EINSTEIN, Zur Theorie der Brown'schen Bewegung, Ann. Phys. 19, p. 371 (1906).

qui, quoiqu'au fonds identique à celui qui précède, avait cependant une forme bien différente. La manière dont EINSTEIN envisage le problème a l'avantage d'être applicable aussi aux mouvements rotatoires irréguliers que les particules en suspension exécutent continuellement et qu'on peut appeler le mouvement brownien rotatoire. A l'aide d'une formule qui ressemble beaucoup à l'équation (13) on peut calculer q , et par conséquent N , d'après les grandeurs des angles dont on a vu tourner différentes particules en un temps déterminé. Cette formule aussi a été vérifiée par PERRIN. En se servant de particules assez grandes pour qu'on pût distinguer avec le microscope de petites irrégularités sur leurs surfaces et mesurer ainsi leur rotation, il a trouvé

$$N = 65 \times 10^{22}.$$

Je puis terminer ici mon aperçu des recherches de PERRIN. Mais je n'ai pas encore tout dit des méthodes de déterminer le nombre N qui reposent sur la connaissance de α et sur l'équation (3). PLANCK¹⁾ a fait voir que la valeur de la constante universelle α et de tout ce qui en dépend peut être déterminée aussi à l'aide des phénomènes de la chaleur rayonnante. Figurons-nous un espace fermé dont les parois, composées d'une matière quelconque, sont maintenues à la température T et qui est vide d'air, qui ne contient donc que de l'éther. Ce milieu est alors traversé en tous sens par des rayons émis par les parois et qui, après avoir été réfléchis un certain nombre de fois, en sont de nouveau absorbés. Ces rayons ont des longueurs d'onde de toutes les grandeurs, de sorte que, si l'on compare les rayons de chaque longueur d'onde avec un ton déterminé, on pourrait parler d'un bruit confus.

KIRCHHOFF, à qui l'on doit les idées fondamentales de la théorie de ces phénomènes, fit voir que pour une température déterminée l'intensité du rayonnement et la manière dont elle est distribuée sur les différentes longueurs d'onde, sont indépendantes de la nature des parois environnantes: la nature du rayonnement n'est pas déterminée par les propriétés particulières d'un corps mais par des grandeurs propres à la matière en général.

¹⁾ M. PLANCK, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig, 1906.

Un examen plus approfondi a fait voir que deux grandeurs qui dépendent l'une et l'autre de la température, peuvent servir à caractériser le rayonnement. L'une d'elles est une certaine longueur d'onde que j'appellerai λ ; c'est la longueur d'onde qui prédomine: les rayons qui possèdent cette longueur d'onde ont une intensité plus grande que tous les autres. La deuxième grandeur est la quantité d'énergie A qui se trouve dans l'unité de volume de l'éther, la „densité de l'énergie du rayonnement”, comme on peut dire.

D'après une loi trouvée par W. WIEN, λ est inversement proportionnel à la température; c'est l'expression précise de la règle bien connue que les rayons de petite longueur d'onde prédominent de plus en plus à mesure que la température s'élève. D'un autre côté, BOLTZMANN a démontré que la grandeur A est proportionnelle à la quatrième puissance de la température. Les deux lois nous permettent de conclure que l'expression

$$\lambda^3 A$$

est proportionnelle à T . Cette expression représente la quantité d'énergie dans un cube dont le côté est égal à λ .

Comme les rayons sont produits d'une façon ou d'une autre par les mouvements invisibles qui ont lieu à l'intérieur des corps, on peut présumer que leur intensité est déterminée par celle de ces mouvements. PLANCK a réussi à faire voir la nature de ce rapport; à l'aide de certaines hypothèses sur lesquelles je ne puis insister il a démontré que la quantité d'énergie rayonnante qui se trouve dans le cube de volume λ^3 est une fraction déterminée de l'énergie cinétique moyenne d'une molécule. D'après PLANCK on a

$$\lambda^3 A = 0,89 \alpha T.$$

Comme les expériences sur le rayonnement nous ont fait connaître λ aussi bien que A , cette équation peut servir à la détermination de α , donc aussi à celle de N . On trouve pour ce dernier nombre

$$N = 77 \times 10^{22}.$$

C'est la dernière valeur de N parmi celles qui sont passablement exactes que je devais vous présenter. La petitesse des différences entre les *neuf* valeurs obtenues par des méthodes

fort différentes l'une de l'autre vous aura sans doute donné l'impression qu'en parlant dans le commencement de mon discours de l'existence réelle des molécules, je n'ai pas employé une expression trop forte et qu'on peut espérer une concordance plus complète encore si l'on parvient à atteindre une plus grande exactitude dans quelques observations et à entrer mieux qu'on n'a pu le faire jusqu'ici dans quelques détails des phénomènes.

Je terminerai en faisant mention de deux évaluations du nombre N que j'ai gardées jusqu'à la fin parce qu'il est impossible de les faire rentrer dans une des catégories précédentes. Elles reposent l'une et l'autre sur une combinaison ingénieuse de deux données fournies par l'expérience.

Lorsque VAN DER WAAALS ¹⁾, il y a un grand nombre d'années, avait introduit dans l'équation d'état des gaz les nouveaux termes bien connus, dont l'un dépend du volume total des molécules, et qu'il avait fait voir comment on peut déduire ces termes de la forme des isothermes et comment on peut par conséquent arriver à la connaissance du volume moléculaire, il observa en même temps qu'on peut aller encore un peu plus loin si l'on fait usage en outre de la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux chocs, ou bien du coefficient de viscosité w , d'où l'on peut déduire cette distance moyenne. En effet, lorsqu'on considère les molécules d'un gaz comme des sphères élastiques, on a

$$w = \frac{0,22 u d}{n \pi \sigma^2}.$$

Dans cette formule, où le coefficient qui figure au numérateur est quelque peu incertain, n représente le nombre des molécules dans l'unité de volume, u la vitesse moyenne de leur mouvement calorique, σ le diamètre d'une molécule et d la densité du gaz. Comme les grandeurs u et d sont connues, on peut, lorsque le coefficient w a été mesuré, déterminer le dénominateur $n \pi \sigma^2$ et il est évident que, si l'on connaît de plus le volume total $\frac{1}{6} n \pi \sigma^3$ des molécules contenues dans l'unité de volume, les grandeurs σ et n , et par conséquent N , peuvent être trouvées. On peut dire que la viscosité nous fait connaître la surface totale

¹⁾ J. D. VAN DER WAAALS, Over de continuïteit van den gas- en vloeistof-toestand, Leiden, 1873.

des molécules; or, si pour un système de sphères égales on connaît la somme des surfaces d'une part et le volume total d'autre part, c'est un problème fort simple que de déterminer le nombre de ces sphères.

Appliquée à différents gaz cette théorie fournit des valeurs variant de

$$N = 45 \times 10^{22}$$

à

$$N = 62 \times 10^{22}.$$

Dans la deuxième méthode à laquelle j'ai fait allusion, on se base sur les propriétés optiques des gaz: on combine l'indice de réfraction μ avec l'éparpillement de la lumière produit par les molécules (qui est semblable à celui que produit la poussière flottant dans l'air) ou plutôt avec l'affaiblissement que subit un faisceau de lumière par suite de cet éparpillement.

Lorsque le faisceau parcourt la distance x , l'intensité diminue dans le rapport $1 : e^{-hx}$, où h représente un coefficient qui détermine le degré de l'affaiblissement et que j'appellerai le „coefficient d'extinction”. Pour de très petites valeurs de x on peut remplacer l'expression exponentielle par

$$1 - hx,$$

de sorte que l'intensité primitive I est diminuée de hxI lorsque la lumière a parcouru la très petite distance x .

Il s'agit de calculer de quelle manière les constantes optiques μ et h dépendent de la structure moléculaire du gaz. On résout ce problème en se servant de la théorie électromagnétique de la lumière, suivant laquelle il existe dans un faisceau de lumière des forces électriques alternant rapidement, ce qui donne lieu à des mouvements de va-et-vient de l'électricité contenue dans les molécules des corps traversés par les rayons. Nous nous figurons que de petites particules chargées, les électrons, qui se trouvent à l'intérieur des molécules, sont mises en vibration par la lumière. De cette façon la vitesse de propagation devient quelque peu différente de celle qui, dans l'absence des molécules, existerait dans l'éther seul, et l'indice de réfraction μ s'écarte donc de l'unité; d'autre part chaque molécule devient un centre de vibrations d'où une partie de l'énergie incidente est dispersée de tous les côtés.

Il suffit pour notre but d'admettre que chaque molécule ren-

ferme un seul électron mobile. Si e est la charge de cet électron et δ son déplacement à partir de la position d'équilibre, nous disons que la molécule a un moment électrique

$$m = e \delta.$$

C'est ce moment électrique qui détermine la grandeur de μ aussi bien que celle de h . En effet, on peut admettre que la grandeur de ce moment est proportionnelle à celle de la force électrique E qui existe dans le faisceau de lumière, de sorte qu'on a

$$m = p E,$$

où p est un nombre déterminé pour chaque espèce de molécules. L'influence des molécules sur l'indice de réfraction est proportionnelle d'une part au nombre p , d'autre part au nombre des molécules par unité de volume que nous représenterons par n . On peut donc écrire

$$\mu - 1 = \alpha n p, \dots \dots \dots (14)$$

où α est un coefficient qu'un calcul plus approfondi peut faire connaître.

Quant à l'éparpillement, nous faisons observer que le moment m d'une particule change continuellement de grandeur et de direction, en même temps que la force E (l'électron est tantôt d'un côté, tantôt de l'autre de sa position d'équilibre), et que l'amplitude des vibrations dont la molécule est le centre, est proportionnelle à la valeur maxima du moment. L'énergie émise pendant l'unité de temps par la molécule est proportionnelle au carré de l'amplitude, donc aussi au carré de ce maximum. Elle peut donc être représentée par

$$\beta p^2 E_1^2, \dots \dots \dots (15)$$

où E_1 indique la valeur maxima que la force électrique alternante prend en un point du faisceau lumineux, tandis que β est un nouveau coefficient.

Considérons maintenant un faisceau de rayons parallèles se propageant dans un espace cylindrique dont la section normale est égale à l'unité de surface. Construisons deux sections normales à une petite distance x l'une de l'autre et soit I l'intensité du faisceau là où il traverse la première section. Nous la

mesurons par la quantité d'énergie qui traverse ce plan par unité de temps, quantité qui peut être supposée proportionnelle à \mathbf{E}_1^2 , de sorte qu'en introduisant un troisième coefficient γ , nous pouvons écrire

$$I = \gamma \mathbf{E}_1^2 \dots \dots \dots (16)$$

Il est clair que la diminution de I entre les deux sections doit être égale à la quantité d'énergie qui est dispersée dans l'unité de temps par toutes les molécules situées dans la partie x du cylindre qui se trouve entre ces plans. Ce nombre est nx et chaque molécule donne lieu à un éparpillement qu'on peut représenter par l'expression (15); je fais remarquer à ce propos que pour toutes ces molécules on peut attribuer à la force électrique \mathbf{E}_1 la même grandeur (attendu que la diminution de cette force lorsqu'on parcourt la longueur x est très petite) et que des considérations plus profondes justifient la simple addition que nous avons faite des quantités d'énergie émises par les différentes molécules. Nous trouvons donc pour la diminution de I

$$\beta n x p^2 \mathbf{E}_1^2,$$

ou, en tenant compte de l'équation (16),

$$\frac{\beta}{\gamma} n x p^2 I.$$

Comme nous avons écrit hxI pour cette diminution, il faut que le coefficient d'extinction ait la valeur

$$h = \frac{\beta}{\gamma} n p^2.$$

Comme cette équation renferme le produit np^2 , tandis que l'équation (14) contient le produit np , on peut, lorsque les grandeurs μ et h sont connues, calculer p et n . On trouve alors

$$n = \frac{\beta}{\alpha^2 \gamma} \cdot \frac{(\mu - 1)^2}{h}.$$

Reste à substituer la valeur de $\frac{\beta}{\alpha^2 \gamma}$. Cela a été fait par RAYLEIGH¹⁾, qui par ses recherches a été conduit à la formule

¹⁾ J. W. RAYLEIGH, On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky, Phil. Mag. (5) 47, p. 375 (1899).

$$n = \frac{32}{3} \frac{\pi^3}{\lambda^4} \frac{(\mu - 1)^2}{h},$$

où λ représente la longueur d'onde. En se servant des valeurs de μ et de h pour l'air et pour la lumière jaune on en a tiré

$$N = 90 \times 10^{22}.$$

Cependant, comme la valeur de h déduite du degré de transparence de l'atmosphère ne peut pas être considérée comme bien exacte, il ne faut pas attacher trop d'importance à cette dernière détermination du nombre cherché.