

JOURNAL
DE
MATHÉMATIQUES

PURES ET APPLIQUÉES

FONDÉ EN 1836 ET PUBLIÉ JUSQU'EN 1874

PAR JOSEPH LIOUVILLE

J. BOUSSINESQ

**Recherches sur les principes de la Mécanique, sur la constitution
moléculaire des corps et sur une nouvelle théorie des gaz parfaits**

Journal de mathématiques pures et appliquées 2^e série, tome 18 (1873), p. 305-360.

http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1873_2_18_305_0

 gallica

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Gallica de la Bibliothèque nationale de France
<http://gallica.bnf.fr/>

et catalogué par Mathdoc
dans le cadre du pôle associé BnF/Mathdoc
<http://www.numdam.org/journals/JMPA>

Recherches sur les principes de la Mécanique, sur la constitution moléculaire des corps et sur une nouvelle théorie des gaz parfaits;

PAR M. J. BOUSSINESQ [*].

1. Les progrès des sciences physiques tendent à ne montrer, dans tous les faits accessibles à nos sens, que de simples mouvements de la matière, et l'on sait notamment que les circonstances qui accompagnent la propagation de la lumière et de la chaleur rayonnante d'une part, et, d'autre part, les phénomènes calorifiques offerts par les corps, ne peuvent s'expliquer qu'en admettant une agitation très-vive, bien qu'imperceptible, d'un fluide subtil appelé *éther*, répandu dans tout l'espace intra-stellaire, et aussi des particules les plus petites des corps eux-mêmes. De très-belles théories, concernant des classes plus ou moins restreintes de faits, ont été successivement émises depuis cinquante ans; mais je ne pense pas qu'il ait encore paru un travail où l'on explique à la fois, sans hypothèses contradictoires et avec assez de précision pour établir les lois mathématiques révélées par l'expérience, l'ensemble des phénomènes qui se rattachent aux mouvements perceptibles des corps, à leurs vibrations calorifiques, et enfin à la transmission, sous forme d'ondes, de la chaleur rayonnante et de la lumière. Essayer de donner cette explication générale, tel est le but des recherches que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, et dont le lecteur voudra bien, en vue de la difficulté du problème et de l'utilité du résultat à atteindre, me pardonner l'imperfection.

[*] Mémoire présenté à l'Académie des Sciences et des Lettres de Montpellier, le 8 juillet 1872.

2. Après avoir rappelé les notions de point matériel, de vitesse, d'accélération, et avoir montré que, dans un système indépendant de tout autre, les accélérations doivent varier seulement avec les positions relatives actuelles des diverses parties, je pose comme *postulatum* fondamental de la Mécanique la grande loi expérimentale de la conservation des forces vives ou de l'énergie. De ce principe se déduisent immédiatement les équations générales de la Dynamique réelle, équations dans lesquelles les forces ne paraissent que comme des produits d'une masse par une accélération, sans qu'on ait à s'occuper des rapports métaphysiques qu'elles peuvent avoir avec les puissances inconnues qui meuvent la matière, ou encore avec les phénomènes intérieurs appelés *sensations de traction, de compression, d'effort, etc.*, qui résultent en nous de déplacements moléculaires, volontaires ou non, opérés dans nos organes.

Je suis conduit à admettre que l'action d'un point sur un autre est dirigée suivant leur droite de jonction, égale et contraire à la réaction du second sur le premier, et a pour valeur la dérivée, par rapport à leur distance, d'une certaine fonction de toutes les distances mutuelles des points du système. Cette dérivée doit en général dépendre, non-seulement de la distance des deux points considérés, comme le voudrait une opinion très-répondue basée sur le désir de trouver simples les lois naturelles, mais encore des distances des points matériels voisins, s'il en existe. En d'autres termes, rien ne prouve que l'action de deux points ne puisse pas être influencée par la présence d'un certain nombre d'autres, et que l'on ne doive pas admettre comme possibles, en Mécanique moléculaire, des actions et réactions de présence. De telles influences n'ont rien d'in vraisemblable *a priori*, car il est très-naturel, par exemple, que la matière située entre deux atomes gêne leur action réciproque, et d'autant plus que sa densité est plus grande. Les faits se rattachant à la *gravitation* prouvent, il est vrai, que les attractions exercées à des distances perceptibles obéissent sensiblement aux lois plus simples de Newton; mais, d'après ce que tendent à montrer des raisons théoriques, cette simplification paraît provenir uniquement de ce que la grandeur relative des distances dont il s'agit permet de développer, par la série de Taylor, et de réduire même à leur partie linéaire certaines fonctions des inverses de leurs carrés. Les actions de

présence, ne s'exerçant ainsi qu'à des distances insensibles, ne rendent ni plus longue ni plus difficile la démonstration d'aucune des lois généralement admises au sujet des pressions, forces élastiques, énergie potentielle, etc., et rien, de ce côté, ne s'oppose à leur admission.

Après avoir établi, de ce nouveau point de vue, l'existence et les propriétés des quantités qui ont reçu les noms d'*énergie potentielle interne* et d'*énergie interne totale*, j'essaye d'exposer le mode probable d'action de l'éther, soit dans les mouvements vibratoires, lumineux ou autres, qui se font par ondes régulières et où les molécules pondérables se déplacent trop peu pour que leurs actions réciproques y jouent un rôle appréciable, soit au milieu de l'agitation bien plus compliquée dont la demi-force vive constitue la chaleur sensible possédée par un corps, et dans laquelle les molécules pondérables exécutent d'assez larges oscillations pour que leurs actions réciproques y dominant. Je m'occupe surtout ici des phénomènes qui se rattachent à ces derniers mouvements, ceux qui se font par ondes ayant été étudiés en détail et ramenés à un point de vue unique dans plusieurs Mémoires sur la lumière, insérés au *Journal de M. Liouville* [*].

La diversité des rôles alternativement joués par l'éther, qui possède incomparablement plus ou incomparablement moins de force vive que la matière pondérable, suivant qu'il s'agit d'un mouvement de la

[*] *Théorie nouvelle des ondes lumineuses, Étude sur les vibrations rectilignes et sur la diffraction dans les milieux isotropes et dans l'éther des cristaux*, addition au Mémoire intitulé: *Théorie nouvelle des ondes lumineuses* (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 2^e série, t. XIII, 1868); *Sur les lois qui régissent, à une première approximation, les ondes lumineuses propagées dans un milieu homogène et transparent d'une texture quelconque* (même journal, t. XVII, 1872). On peut voir aussi, aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. LXXIV, 24 juin 1872, p. 1573), un article *Sur la vitesse de la lumière dans les corps en mouvement*; au *Journal de Mathématiques* de 1868 (t. XIII), un Mémoire *Sur les ondes dans les milieux isotropes déformés*; aux §§ VIII et IX de la *Théorie des ondes liquides périodiques* (*Savants étrangers*, t. XX, 1872), des considérations et une étude analytique de la diffraction, applicables à l'optique; enfin, au tome XXV (4^e série, 1872) des *Annales de Chimie et de Physique*, un intéressant Mémoire de M. de Saint-Venant *Sur les diverses manières de présenter la théorie des ondes lumineuses*. On trouvera d'ailleurs, à la suite des Recherches actuelles, une exposition synthétique des principes de la même théorie.

première espèce ou d'un mouvement de la seconde, s'explique par l'extrême petitesse de sa densité. Cette petitesse excessive permet aussi : 1° d'expliquer l'énorme vitesse de propagation des ondes lumineuses sans qu'on ait besoin d'attribuer à l'éther une élasticité comparable à celle de la matière pondérable; et 2° de regarder comme négligeables, dans tous les phénomènes calorifiques, l'énergie possédée par cet agent ainsi que les actions de présence qu'il pourrait exercer sur l'énergie propre de la matière pondérable. Par suite, l'expression des quantités d'énergie interne ou de chaleur contenues dans un corps où règne une agitation d'une intensité supposée connue n'est pas rendue plus compliquée par l'intervention de l'éther; ce milieu ne peut pas, à cause de sa faible masse, en détenir des quantités sensibles et il ne fait que la transporter rapidement, par petites charges, d'un corps à l'autre du système, de manière à tendre à établir entre eux et avec lui-même une sorte d'équilibre dynamique appelé *équilibre des températures*. Un corps se trouve toujours à une certaine température qui caractérise son état calorifique, et qui est elle-même une quantité ayant ses variations d'un instant à l'autre, régies par une équation importante. C'est cette équation, présentée sous sa forme la plus simple, qu'on appelle *formule fondamentale de la Thermodynamique*. Je pense avoir apporté à sa démonstration une plus grande rigueur, en faisant voir que le travail des forces exercées sur la surface d'un corps ne se réduit pas à celui de leurs résultantes ou *pressions*, mais contient en outre une partie indépendante des mouvements perceptibles de la surface, dépendant au contraire des vibrations calorifiques, et qui représente précisément ce qu'on appelle la *chaleur cédée au corps*.

3. On sait que la matière pondérable peut affecter, suivant la température et la pression auxquelles on la soumet, les deux formes d'un *solide* ou d'un *fluide*, la seconde forme comprenant elle-même les deux états *liquide* et *gazeux*. Or des considérations plausibles permettent de prévoir et d'établir la plupart des lois qui conviennent à ces états et de celles qui régissent le passage des corps de l'un à l'autre, mais à la condition d'admettre les actions de présence dont il a été parlé plus haut. A l'aide d'une analyse très-simple, applicable en toute rigueur au cas d'un corps isotrope peu écarté de son état pri-

mitif d'équilibre stable, mais dont les résultats sont si naturels qu'une induction légitime permet de les étendre, en généralisant un peu leur forme, au cas d'un corps quelconque, je parviens, en effet, à reconnaître, dans l'expression de l'action réciproque de deux molécules, deux parties distinctes : l'une, fonction de leur distance primitive et de leur écartement, est la force, constituant la *solidité*, qui a été admise par Navier, Lamé et Clapeyron, dans leurs Mémoires sur l'élasticité des corps solides, et qui disparaît quand les limites d'élasticité sont dépassées; la seconde, fonction de la distance actuelle et de la densité actuelle, produit, par ses résultantes sur tout élément plan mené dans un corps, une pression normale simplement fonction de la température et de la densité; elle existe dans les solides, dont elle modifie généralement les forces élastiques normales, et subsiste seule dans les autres corps, qui sont par le fait même des fluides.

Le passage de l'état solide à l'état liquide par voie de fusion s'effectue quand le rapport, aux distances primitives des molécules très-voisines, de leurs écarts produits par l'agitation calorifique dépasse la très-petite valeur maximum au delà de laquelle la rupture a lieu; et la chaleur latente ou perte de chaleur sensible, observée, soit dans ce cas, soit quand on opère par voie de dissolution, provient de l'anéantissement des forces constituant la solidité, qui cessent de concourir à l'entretien des vibrations calorifiques. Il en est autrement lors du passage d'un corps à cet état de grande dilatation qu'on appelle état gazeux : l'accroissement considérable du volume suffit pour expliquer la grande augmentation que subit alors l'énergie potentielle interne.

On conçoit que l'action réciproque de deux molécules, dont l'expression paraît être, dans les fluides en général, une fonction compliquée de leur distance et de la densité, tende vers une forme simple, par rapport à la densité, à mesure que celle-ci devient plus petite, c'est-à-dire dans les gaz suffisamment éloignés de leurs points de condensation. Il est donc intéressant de chercher si les propriétés connues des gaz ne s'expliqueraient pas en supposant que l'action moléculaire y varie en raison inverse de la densité, ce qui est la manière la plus simple dont elle puisse vraisemblablement en dépendre. On verra dans le dernier paragraphe du Mémoire avec quelle facilité cette hypothèse conduit aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac sur la pression, de

M. Joule sur l'énergie interne des gaz, de M. Regnault sur la constance de leurs capacités calorifiques, de Delaroche et Bérard sur l'égalité des chaleurs spécifiques, rapportées à l'unité de volume, chez tous les gaz simples, etc.

4. La théorie de Daniel Bernoulli et de Krœnig, complétée par Clausius, non sans l'aide de plusieurs hypothèses accessoires, et dans laquelle les gaz sont considérés comme des amas de molécules disjointes, lancées dans tous les sens et se heurtant parfois les unes contre les autres, n'est donc pas la seule qui permette de rendre compte des propriétés connues de ces corps. J'espère que la théorie nouvelle paraîtra étayée sur des suppositions en moindre nombre et plus vraisemblables. D'ailleurs, dans celle de Bernoulli, l'hypothèse fondamentale, consistant à admettre que la distance moyenne des molécules les plus voisines est très-grande, chez les gaz, en comparaison du rayon d'activité des actions moléculaires, me paraît sujette à une grave difficulté. Dans l'acide carbonique, en effet (et l'on pourrait en dire autant de tous les gaz liquéfiables), la densité à l'état gazeux n'est que de 400 à 500 fois plus faible qu'à l'état liquide ou à l'état solide; d'où il suit que l'écartement des molécules n'y est que de 7 à 8 fois plus grand. Or il est bien difficile de ne pas admettre, spécialement dans l'explication des phénomènes capillaires, que les actions émanées d'une molécule d'un corps liquide ou solide s'étendent avec une intensité sensible à des distances pour le moins égales à 7 ou 8 fois celle des molécules contiguës. Donc, même à l'état gazeux, chaque molécule d'acide carbonique se trouve très-probablement dans la sphère d'action de ses voisines, et les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, qui s'y appliquent avec une certaine approximation, ne doivent pas être dues aux causes assignées par la théorie de Daniel Bernoulli.

D'ailleurs, l'observation des bulles d'air énergiquement retenues contre les parois d'un vase paraît prouver, ou bien que les actions émanées d'un point de ces parois s'exercent, à travers des distances sensibles, sur un grand nombre de molécules gazeuses, et alors on n'a aucun droit de supposer incomparablement plus petit le rayon d'activité des actions moléculaires du gaz lui-même, ou bien, ce qui est la seule hypothèse vraisemblable, que le rayon d'activité des actions moléculaires

lares n'a partout qu'une longueur imperceptible, et que les particules gazeuses restées adhérentes au vase y ont été retenues par leurs propres actions, à l'exception d'une couche extrêmement mince sur laquelle s'exerce directement l'attraction de la paroi.

§ I.

POINTS MATÉRIELS, VITESSES ET ACCÉLÉRATIONS.

5. Je considérerai un système fini de corps, assez éloigné de tout autre système pour qu'on puisse l'en supposer indépendant, et je concevrai qu'on l'ait divisé en éléments matériels assez petits pour que chacun d'eux ne subisse jamais de décomposition dans aucun phénomène connu. J'assimilerai ces éléments, ou *atomes*, à des points matériels : ce qui revient à supposer leurs dimensions très-petites par rapport aux distances auxquelles ils paraissent agir les uns sur les autres.

Soient : $M_1, M_2, \dots, M_p, \dots, M_n$ ces points; $(x_1, y_1, z_1), \dots, (x_2, y_2, z_2), \dots, (x_p, y_p, z_p), \dots, (x_n, y_n, z_n)$ leurs coordonnées à l'époque t par rapport à un système d'axes rectangulaires fixes des x, y, z ; $r_{p,q}$ leurs distances mutuelles, définissant leurs positions relatives, et dont la formule générale est

$$(1) \quad r_{p,q} = +\sqrt{(x_q - x_p)^2 + (y_q - y_p)^2 + (z_q - z_p)^2};$$

enfin $\alpha_{p,q}, \beta_{p,q}, \gamma_{p,q}$ les angles que cette droite $r_{p,q}$, parcourue en allant de M_p à M_q , fait avec les axes des x, y, z , et dont les cosinus sont

$$(2) \quad \cos \alpha_{p,q} = \frac{x_q - x_p}{r_{p,q}}, \quad \cos \beta_{p,q} = \frac{y_q - y_p}{r_{p,q}}, \quad \cos \gamma_{p,q} = \frac{z_q - z_p}{r_{p,q}}.$$

Le mouvement du point M à l'époque t sera caractérisé par les accroissements que recevront à cette époque, durant un instant dt , ses trois coordonnées x, y, z , ou bien, afin de ne pas introduire d'infiniment petits dans les calculs, par les rapports à dt de ces accroissements, c'est-à-dire par les trois dérivées $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$. Ces trois dérivées,

qui ne sont autre chose que les augmentations, par unité de temps, des coordonnées considérées, s'appellent les trois vitesses du point suivant les axes, et l'on appelle sa *vitesse* réelle une ligne égale au rapport à dt de l'élément correspondant ds de sa trajectoire, menée, à partir de la position actuelle du point, dans la direction de cet élément. Le mouvement actuel est complètement représenté, en grandeur et en direction, par cette ligne, dont l'expression est

$$(3) \quad V \text{ ou } \frac{ds}{dt} = + \sqrt{\frac{dx^2}{dt^2} + \frac{dy^2}{dt^2} + \frac{dz^2}{dt^2}}.$$

L'état de mouvement du point se modifiant en général d'un moment à l'autre, ces changements, pendant un instant dt , sont définis par les rapports à dt des accroissements que reçoivent, durant cet instant, les trois composantes $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$, $\frac{dz}{dt}$, de sa vitesse. Ces trois rapports s'appellent les accélérations du point suivant les axes, et l'on appelle son *accélération* totale la diagonale du parallélépipède rectangle construit sur trois arêtes égales à ces accélérations et respectivement parallèles aux axes. Cette diagonale multipliée par dt représente, en grandeur et en direction, le second côté, infiniment petit, d'un triangle, dont le premier côté est la vitesse du point à l'époque t et le troisième sa vitesse à l'époque $t + dt$. L'accélération totale est donc, comme la vitesse totale, indépendante du choix des axes.

6. Dans le système matériel considéré, assez éloigné de tout autre pour pouvoir en être supposé indépendant, les phénomènes s'enchaînent de manière que l'état actuel, sous le double rapport de la situation et du mouvement, détermine celui qui aura lieu au bout d'un instant dt , celui-ci le suivant, et ainsi de suite à l'infini. C'est ce que l'on exprime en disant que *les phénomènes sont régis par des lois*. Par conséquent, la nature d'un système détermine toute la série des états par lesquels il passe, pourvu que l'on connaisse celui dans lequel il se trouve à une époque donnée, et qui peut évidemment être quelconque; en ce sens que les coordonnées et les vitesses, suivant les axes, des divers points y sont arbitraires.

Il suit de là que les accélérations $\frac{d^2x}{dt^2}$, $\frac{d^2y}{dt^2}$, $\frac{d^2z}{dt^2}$ doivent être, pour chaque point et à toute époque, des fonctions parfaitement déterminées de l'état du système à cette époque, c'est-à-dire des coordonnées et peut-être aussi des vitesses. Toutefois, je dis que ces fonctions ne doivent pas dépendre des vitesses. En effet, il est d'abord naturel d'admettre que l'une quelconque d'entre elles ne peut tout au plus contenir que la vitesse du point dont elle exprime une accélération; car, durant l'instant dt , les vitesses des autres points ne modifient pas sensiblement leurs positions, ni par suite leur manière d'être et d'agir, par rapport à celui que l'on considère. Mais elle ne dépendra pas non plus de la vitesse de ce dernier; car, si l'on suppose imprimée aux autres une vitesse égale et parallèle à celle-là, ce qui ne changera pas, comme nous venons de dire, l'accélération actuelle du point considéré, tous seront animés d'un mouvement commun de translation dans l'espace; or l'expérience apprend que, dans ce cas, leurs déplacements par rapport à un système d'axes coordonnés parallèles aux axes fixes, mais constamment animés de ce même mouvement de translation, seront les mêmes que ceux qui auraient lieu par rapport aux axes fixes, si tous les points étaient actuellement sans vitesse. Donc *les accélérations suivant les axes fixes à l'époque t , évidemment égales à celles qui seraient produites dans ce dernier mouvement, ne dépendent que des positions actuelles des points par rapport à ces axes, et les uns par rapport aux autres.*

§ II.

PRINCIPE DES FORCES VIVES ET AUTRES LOIS GÉNÉRALES
DE LA MÉCANIQUE.

7. Quelle que soit la cause inconnue qui meut la matière, l'observation attentive des faits nous porte à regarder l'énergie ou l'activité déployée dans un mouvement comme proportionnelle : 1^o à la vitesse avec laquelle il s'effectue; 2^o à la grandeur totale du déplacement opéré; 3^o enfin à un coefficient appelé *masse*, dépendant de la nature du point qui est mû, et constant pour chaque point en vertu du grand principe de la *conservation de la matière*. Par conséquent, lorsqu'un

point de masse m parcourt avec la vitesse V , durant un instant dt , un chemin $ds = V dt$, l'activité déployée dans ce mouvement est proportionnelle à $m V ds = m V^2 dt$, et peut être considérée comme ayant pour mesure $\frac{1}{2} m V^2 dt$, ou, rapportée à l'unité de temps, $\frac{1}{2} m V^2$. En étendant le signe de sommation Σ à tous les points d'un système, l'activité totale qui y sera déployée à l'époque t , par unité de temps, vaudra d'après cela la quantité $\frac{1}{2} \Sigma m V^2$, que l'on appelle *puissance vive* du système.

Or l'expérience conduit à admettre qu'un système indépendant de tout autre tient de sa nature le pouvoir de développer par unité de temps une certaine activité, qui ne varie qu'avec les rapports mutuels des points dont il est formé, c'est-à-dire qui est une fonction déterminée $-\Psi$ de leurs distances actuelles $r_{1,2}, r_{1,3}, \dots, r_{p,q}, \dots$. Comme, d'ailleurs, on peut concevoir que les diverses parties d'un système se trouvent disposées d'une manière quelconque, à une époque unique, prise par exemple pour origine des temps, et reçoivent au même instant des vitesses quelconques, c'est-à-dire une activité arbitraire, il faut joindre à la fonction $-\Psi$, pour avoir l'expression totale de cette activité à l'époque t , une constante arbitraire C dépendant de l'*état initial* du système. On pourra donc poser l'équation suivante, qui sert de fondement à toute la Mécanique :

$$(4) \quad \frac{1}{2} \Sigma m V^2 = -\Psi(r_{1,2}, r_{1,3}, \dots, r_{p,q}, \dots) + C.$$

Elle est l'expression analytique de ce qu'on appelle le principe de la *conservation des forces vives*, principe d'après lequel la *force vive*, $\Sigma m V^2$, d'un système indépendant de tout autre, est impérissable ou se retrouve la même chaque fois que les parties du système reprennent les mêmes positions relatives.

Les distances r ne sont pas toutes indépendantes, et l'on pourrait en éliminer un certain nombre de la fonction Ψ ; mais cette fonction, sous sa forme la plus naturelle, celle que nous supposerons adoptée, doit les contenir toutes; car il est rationnel d'admettre que chaque distance joue un rôle dans la production des phénomènes, en tant qu'exprimant le rapport des deux points qu'elle relie.

8. Différentions (4) par rapport au temps, après y avoir remplacé V

par son expression (3), et en tenant compte des relations (1) et (2). Si nous observons que l'état où se trouve le système à l'époque t pourrait être choisi comme état initial, et que, par suite, quelles que soient les coordonnées actuelles des divers points, on peut se donner arbitrairement les composantes actuelles des vitesses, dont les accélérations ne dépendent pas, nous devons évaluer dans les deux membres les coefficients de dx_p , dy_p , dz_p , et l'équation (4) équivaudra au système des $3n$ relations

$$(5) \quad \begin{cases} m_p \frac{d^2 x_p}{dt^2} = \sum \frac{d\Psi}{dr_{p,q}} \cos \alpha_{p,q}, \\ m_p \frac{d^2 y_p}{dt^2} = \sum \frac{d\Psi}{dr_{p,q}} \cos \beta_{p,q}, \\ m_p \frac{d^2 z_p}{dt^2} = \sum \frac{d\Psi}{dr_{p,q}} \cos \gamma_{p,q}, \end{cases}$$

où m_p désigne la masse du point quelconque M_p , et où les signes de sommation Σ s'étendent à toutes les valeurs 1, 2, 3, ..., n de q , autres que p .

Menons, à partir du point M_p , une droite dont les projections sur les trois axes soient respectivement les premiers membres de ces relations, et d'autres droites dont l'une sera dirigée suivant la ligne qui joint M_p à chacun des autres points M_q , et aura pour valeur $\frac{d\Psi}{dr_{p,q}}$; de plus, appelons *forces* toutes ces droites; *force motrice* de M_p la première d'entre elles, action de M_q sur M_p celle des autres qui est dirigée suivant la ligne $M_p M_q$, et convenons aussi d'appeler *résultante* d'un système de droites données la droite qui a sa projection sur un axe quelconque égale à la somme des projections sur le même axe des droites données, et qui joint, par conséquent, les deux extrémités de la ligne polygonale dont les divers côtés sont égaux et parallèles aux mêmes droites. Les relations (5) reviendront à dire que *la force motrice d'un point quelconque du système est la résultante d'actions partielles, dont chacune, exercée sur ce point par l'un des autres, est dirigée suivant la droite qui joint ces deux points, égale et contraire à la réaction du premier sur le second, et a pour expression la dérivée, par rapport à leur distance, d'une même fonction Ψ des distances actuelles de tous les points du système.* Cette fonction a reçu le nom de

fonction des forces et aussi de *fonction potentielle* ou d'*énergie potentielle*, pour une raison que l'on verra plus loin. Lorsqu'elle sera connue, les équations (5) formeront un système de $3n$ équations différentielles, dont l'intégration déterminera l'état du système à toute époque, si les valeurs initiales des coordonnées et des vitesses sont données pour tous les points.

9. On peut avoir à considérer spécialement, dans un système indépendant de tout autre, un certain nombre de points constituant un *système partiel*; on appelle alors *forces intérieures* les actions et réactions mutuelles de ces points, et *forces extérieures* celles qui sont exercées sur les mêmes points par les autres.

On sait que la loi d'après laquelle la réaction est égale et contraire à l'action permet d'établir six relations d'où les forces intérieures se trouvent éliminées, et qui suffisent pour résoudre le problème du mouvement d'un corps de forme et de grandeur invariables, soumis à des forces extérieures données : les trois premières, qui subsisteraient alors même que la réaction, toujours égale à l'action et parallèle de sens inverse, ne serait pas dirigée suivant la droite de jonction des deux points, sont l'expression analytique de ce qu'on appelle le principe des *quantités de mouvement* ou du *mouvement des centres de gravité*; les trois autres sont de même l'expression du principe dit des *moments* ou des *aires*. Je renverrai aux Traités de Mécanique rationnelle pour l'exposition de ces principes et aussi pour la manière dont on déduit des équations (5) la formule des forces vives appliquée à un système partiel, en y introduisant la notion du travail des forces, demi-force vive due à leur action et égale pour chacune d'elles, pendant un instant dt , au produit de l'élément de chemin que décrit son point d'application par la projection de la force considérée sur ce chemin.

§ III.

ATTRACTION NEWTONIENNE ET ACTIONS MOLÉCULAIRES.

10. Il est un cas particulier pour lequel des considérations assez plausibles permettent, sans invoquer le principe des forces vives, d'ar-

river aux équations (5), et même de déterminer en partie la forme de la fonction Ψ : c'est celui d'un système dont tous les points se trouvent situés à des distances perceptibles les uns des autres, c'est-à-dire au delà des très-petites distances où leurs actions réciproques sont énergiques et constituent la cohésion des solides, l'adhésion des liquides et la pression des gaz.

Considérons, en effet, un système pareil. Les positions de tous ses points M_1, M_2, \dots, M_n , relativement aux directions des axes coordonnés et les uns par rapport aux autres, seront évidemment déterminées si l'on connaît en grandeur les droites $r_{1,2}, r_{1,3}, \dots, r_{1,n}$, qui joignent le point M_1 à tous les autres, ainsi que les angles qu'elles forment avec les axes des coordonnées. Par suite, les trois accélérations, suivant les axes, de l'un quelconque des points, de M_1 par exemple, seront des fonctions de ces distances et de ces angles. Il est clair, d'ailleurs, que ces fonctions cesseront de dépendre d'une des distances, de $r_{1,p}$, si celle-ci devient infinie; car, à mesure que M_p s'éloignera de M_1 , son influence, répartie en quelque sorte sur la surface d'une sphère de rayon $r_{1,p}$, s'exercera sur M_1 d'après une fonction qui dépendra de l'inverse de cette surface ou de la quantité proportionnelle $\frac{1}{r_{1,p}^2}$. D'ailleurs, si toutes les distances pareilles deviennent infinies, l'accélération du point M_1 , étant indépendante de sa vitesse, sera nulle par raison de symétrie, car elle ne pourra pas être dirigée plutôt dans un sens que dans l'autre. Les quantités $\frac{d^2x_1}{dt^2}, \frac{d^2y_1}{dt^2}, \frac{d^2z_1}{dt^2}$ sont donc des fonctions continues de $\frac{1}{r_{1,2}}, \dots, \frac{1}{r_{1,3}}, \frac{1}{r_{1,n}}$, s'annulant quand toutes ces variables s'annulent. Et comme il n'y a pas de raison de supposer les dérivées de ces fonctions nulles ou infinies pour des valeurs nulles des variables, on peut les développer par la série de Maclaurin, en se contentant même des termes du premier degré quand les variables ne sont pas trop grandes. Il résulte de la forme linéaire ainsi donnée aux formules que : *Lorsqu'un point est situé à des distances sensibles des autres points avec lesquels il se trouve en rapport, ses accélérations, suivant trois axes rectangulaires fixes, sont respectivement, à chaque époque, les sommes de celles qu'il aurait s'il était séparément en rapport avec chacun des autres points. De plus, ces accélérations par-*

tielles doivent être en raison inverse du carré de la distance correspondante. Observons d'ailleurs que, *dans chaque système de deux points, les accélérations totales, indépendantes des vitesses, seront dirigées, par raison de symétrie, suivant la droite qui joint les deux points, et enfin que l'accélération de chacun d'eux sera, au moins en général, dirigée vers l'autre et non dans le sens opposé; car une action répulsive aux distances finies détruirait les systèmes en les dispersant dans l'espace, tandis que l'observation et la raison prouvent au contraire l'existence d'une action attractive dont l'effet est de les former et de les maintenir en rapprochant jusqu'à un certain point leurs éléments.*

On sait comment Newton a été conduit : 1° par la considération des deux premières lois de Kepler et de celles de la chute des corps, combinée avec l'observation du mouvement de la Lune, à admettre en effet, entre deux points séparés par une distance finie, une attraction en raison inverse du carré de cette distance ; 2° par la considération de la troisième loi de Kepler, et sans doute aussi de la constance du nombre g pour tous les corps terrestres, à supposer cette attraction simplement proportionnelle aux masses des deux points et par conséquent indépendante, soit de leur nature chimique, soit de la présence des points matériels qui pourraient se trouver très-voisins de l'un d'eux. Cette dernière proposition résulte d'ailleurs simplement du fait de l'invariabilité du poids des atomes dans tous leurs états chimiques possibles, fait qui prouve bien que les actions dont la résultante constitue le poids d'un atome, c'est-à-dire celles qui sont exercées sur cet atome par les points matériels assez éloignés, ne dépendent pas de la présence des points matériels voisins de l'atome considéré.

11. La dérivée de la fonction des forces Ψ par rapport à toute distance perceptible de deux points du système se réduit par conséquent à un facteur positif constant, multiplié par le produit des masses de ces deux points et divisé par le carré de leur distance; ce qui revient à dire que la fonction Ψ se compose de deux parties dont l'une est égale, à part ce même facteur constant changé de signe, à la somme des termes qu'on obtient en divisant, par chacune des distances perceptibles de deux points du système, le produit de leurs masses, et dont la seconde, de forme plus compliquée, ne contient que les dis-

tances imperceptibles des points du système. Il en résulte que l'action totale exercée sur un point se compose de même de deux groupes de forces indépendants l'un de l'autre. Le premier groupe comprend les actions exercées sur ce point, d'après les lois de Newton, par ceux qui en sont à des distances finies; à cause de leur très-grand nombre, ces forces ont une résultante sensible, malgré leur extrême petitesse, et, comme elles sont exercées de loin, cette résultante, rapportée à l'unité de la masse attirée, varie assez graduellement d'un point de l'espace aux points voisins pour qu'on puisse la supposer constante dans toute l'étendue d'un petit volume quelconque. Le second groupe comprend les actions beaucoup plus énergiques qui ne s'exercent qu'à des distances insensibles. Les forces que l'on appelle *pressions*, *tractions*, *forces instantanées*, etc., ne sont que leurs résultantes prises dans des conditions diverses. On les désigne habituellement sous le nom d'*actions moléculaires*; mais cette dénomination me paraît à la fois trop générale, puisque les attractions newtoniennes sont elles-mêmes, à la rigueur, des actions moléculaires, et trop restreinte, car elle paraît exclure ce que j'appellerai, au paragraphe V, les *actions atomiques*, qui en font cependant partie. Je pense que le meilleur nom qu'on pût leur donner serait celui d'*actions de contact*; car le contact *physique*, qui admet des degrés, et qu'il ne faut pas confondre avec le contact géométrique ou absolu, n'est pas autre chose qu'un rapprochement de deux corps assez grand pour mettre ces forces en jeu.

Les résultantes d'actions moléculaires les plus importantes à considérer, parce qu'elles peuvent être tenues en équilibre au moyen de poids connus et être par suite évaluées effectivement en kilogrammes, sont celles que l'on appelle *pressions* ou *tractions*, et que l'on obtient en composant ensemble toutes les actions exercées, à de très-petites distances et à travers une surface donnée, par les points matériels qui sont d'un côté de cette surface sur ceux qui sont de l'autre côté. De petits éléments égaux et voisins d'une même surface se trouvant, en général, dans des conditions physiques pareilles, les composantes, suivant trois axes fixes de coordonnées, de la pression qu'elles supportent, varient avec continuité de l'un à l'autre, et l'on peut rapporter ces composantes à l'unité de surface, c'est-à-dire supposer chacune d'elles, sur tout élément plan très-petit mené par un certain point et

dans une direction donnée, égale au produit de l'aire de l'élément plan par une quantité finie et déterminée, qui ne varie plus qu'avec l'orientation de l'élément et avec les coordonnées du point considéré. Cette quantité finie est une pression rapportée à l'unité de surface. On sait comment l'application des deux principes des quantités de mouvement et des moments à un tétraèdre très-petit, considéré d'abord par Cauchy et dont les faces sont, trois rectangulaires de direction fixe, la quatrième de direction variable, permet d'évaluer toutes les pressions, relatives aux éléments superficiels qui se croisent en un même point, au moyen de six d'entre elles qui restent indépendantes, et comment le principe des quantités de mouvement, appliqué aussi par lui à un parallélépipède rectangle très-petit, fournit ensuite, pour calculer les déplacements perceptibles des diverses particules de matière qui composent un corps, trois équations dans lesquelles les actions moléculaires ne sont représentées que par les dérivées premières de ces six pressions par rapport aux coordonnées.

§ IV.

ÉNERGIE ACTUELLE ET ÉNERGIE POTENTIELLE.

12. Il est permis de supposer implicitement ajoutée à la fonction Ψ une constante arbitraire telle, que la plus petite valeur de cette fonction qu'on puisse avoir à considérer soit égale à zéro. A cette condition, Ψ ne deviendra jamais négative dans l'équation (4), qui revient à

$$(6) \quad \frac{1}{2} \sum m V^2 + \Psi = C.$$

On voit que la demi-force vive atteint sa valeur la plus considérable pour $\Psi = 0$, et qu'elle est alors égale à la constante du second membre. Celle-ci mesure donc le plus grand déploiement d'activité dont le système soit capable : c'est pourquoi elle a reçu le nom d'*énergie totale* du système. Elle est à chaque instant la somme de la demi-force vive, appelée aussi *énergie actuelle*, et de la valeur correspondante de Ψ ,

dite *énergie potentielle*. Le travail d'une force, accroissement qu'elle apporte à la demi-force vive de son point d'application, représente par suite la quantité d'énergie potentielle transformée par cette force en énergie actuelle.

D'après les considérations qui terminent le paragraphe précédent, l'énergie potentielle se compose de deux parties distinctes, dont la première peut être appelée *énergie potentielle des attractions newtoniennes* et ne dépend que des distances finies des points du système, tandis que la seconde contient seulement les distances imperceptibles des mêmes points et a pour différentielle, par rapport à l'une quelconque de ces distances, le travail total, changé de signe et pris durant un instant dt , des deux actions réciproques exercées à ses extrémités. Cette seconde partie, que je désignerai par Φ , est appelée *énergie potentielle interne*.

15. Il est évident que, si, de toutes les droites qui joignent deux à deux les points d'un système, on fait au hasard deux groupes dont l'un contienne incomparablement plus de ces droites que l'autre, la somme des différentielles partielles, par rapport à toutes les droites de ce dernier groupe, de l'énergie potentielle interne du système, sera négligeable devant la somme des différentielles partielles de cette énergie par rapport aux droites du premier, et pourra par conséquent n'être pas comptée dans la différentielle totale de la même énergie. De ce principe résultent deux conséquences importantes : 1° les travaux des forces réciproques appliquées aux extrémités de toutes les droites de longueur insensible qui traversent une surface quelconque ont une somme totale négligeable; et, par suite, le travail des actions exercées d'un côté de la surface est constamment égal et contraire à celui des forces appliquées au côté opposé; 2° si l'on divise un corps en parties perceptibles, mais d'ailleurs petites ou grandes, on pourra, durant chaque instant dt , négliger le travail total des actions exercées à travers les surfaces de séparation des diverses parties, et même celui des actions réciproques appliquées, dans chacune d'elles, à l'intérieur d'une couche superficielle d'épaisseur égale au rayon d'activité des actions moléculaires, et qui pourraient par conséquent dépendre en partie du milieu adjacent.

La différentielle de l'énergie potentielle interne d'un système est donc égale à la somme des différentielles des énergies potentielles internes que posséderaient ses diverses parties supposées isolées les unes des autres. Comme on peut d'ailleurs concevoir l'espace qu'occupe un corps divisé en éléments de volume égaux, dans lesquels la nature et l'état de la matière varient en général avec continuité d'un point aux points voisins, la différentielle de l'énergie potentielle interne, pendant un instant dt , et par suite cette énergie elle-même, pourront être rapportées, en chaque point de l'espace, à l'unité de volume. En d'autres termes, si Φ_1 désigne une fonction de x, y, z , dépendant en chaque point de la nature et de l'état de la matière qui s'y trouve, ϖ le volume entier du corps, \int_{ϖ} une intégrale prise dans toute l'étendue de ce volume, on aura

$$\Phi = \int_{\varpi} \Phi_1 d\varpi.$$

L'observation des phénomènes capillaires a démontré que, parmi les éléments de volume qu'on peut concevoir dans un système matériel, ceux qui se trouvent très-voisins de la surface, libre ou non, d'un liquide ont une énergie potentielle interne beaucoup plus grande, du moins dans sa partie variable d'un moment à l'autre, que ceux de l'intérieur du liquide, et que l'on doit compter spécialement dans ce cas, et malgré l'extrême petitesse, presque insensible, de l'épaisseur totale des couches superficielles, la part d'énergie potentielle interne qu'elles possèdent. Il est évident qu'on peut la rapporter à l'unité d'aire superficielle; si l'on appelle σ la surface totale, $d\sigma$ un de ses éléments, Φ_2 une certaine fonction de l'état de la surface au point considéré, la portion d'énergie potentielle interne qu'il s'agit d'évaluer sera

$$\int_{\sigma} \Phi_2 d\sigma.$$

Enfin, quand tous les mouvements étudiés sont continus, ou agitent, sans les mêler jamais, les éléments de volume matériels et juxtaposés qui composent chaque corps du système, on peut considérer, aux divers instants successifs, ces mêmes volumes matériels dont la forme,

la grandeur et la position dans l'espace varient d'un moment à l'autre, et rapporter par suite l'énergie potentielle interne, non pas à l'unité de volume actuel, mais à l'unité de volume primitif. C'est ce qu'il convient en particulier de faire dans la théorie de l'élasticité des corps solides, et, plus généralement, toutes les fois que l'on étudie les déplacements des points d'un milieu en caractérisant chacun de ces points par ses coordonnées primitives d'équilibre, prises ainsi pour variables indépendantes. On peut voir à ce sujet les notes 3 et 4, placées à la fin de la *Théorie des ondes liquides périodiques* (au tome XX du *Recueil des Savants étrangers*).

14. L'énergie potentielle interne de la matière contenue dans un petit volume quelconque ne donne, par ses variations d'un moment à l'autre, que le travail total, changé de signe, des actions réciproques exercées dans son intérieur à de très-petites distances; mais comme les actions réciproques qui s'y trouvent exercées à des distances finies, c'est-à-dire les attractions newtoniennes mutuelles de ses atomes, ne peuvent jamais avoir, sur chaque point matériel du volume, qu'une résultante extrêmement petite et négligeable, on peut dire que les variations de l'énergie potentielle interne comprennent tout le travail, changé de signe, des actions intérieures de l'élément de volume. Par suite, *l'augmentation, pendant un instant dt , de la demi-force vive de la matière contenue dans un petit volume quelconque, augmentation égale à la somme des travaux de toutes les forces appliquées à chacun des points matériels qui s'y trouvent compris, a pour valeur le travail total des actions extérieures qui agissent sur cette matière, diminué de l'accroissement que reçoit, pendant le même instant, son énergie potentielle interne.*

§ V.

ÉNERGIE PHYSIQUE OU MOLÉCULAIRE, ET ÉNERGIE CHIMIQUE OU ATOMIQUE.

15. L'étude attentive des faits conduit à regarder les corps comme composés de particules distinctes, extrêmement petites, appelées *molécules*, séparées par des intervalles très-supérieurs à leurs dimensions,

et qui agissent les unes sur les autres, avec une intensité notable, à des distances imperceptibles, mais néanmoins assez grandes pour que l'on puisse assimiler les molécules, dans le calcul de ces actions, à de simples points matériels. J'admettrai, avec Navier et Poisson, que le rayon d'activité R des mêmes actions, qu'on peut appeler *actions physiques* ou *moléculaires*, contient un grand nombre de fois la distance des molécules les plus rapprochées, hypothèse qui permet d'évaluer, sans erreur appréciable, l'action totale exercée sur une seule molécule par ses voisines comme si celles-ci remplissaient l'espace environnant ou formaient une matière continue; ce qui nous fournira plus loin d'intéressants résultats et en particulier l'explication du phénomène de la fluidité.

Indépendamment des actions physiques ou intermoléculaires, il y en a d'autres très-puissantes, qui n'agissent qu'à des distances comparables aux dimensions d'une molécule, et qui s'exercent notamment entre les divers éléments matériels, ou atomes, composant chacune d'elles; on peut les appeler *actions chimiques* ou *atomiques*.

16. Si l'on isole par la pensée, dans un corps, une particule quelconque d'un petit volume apparent v et de masse m , il arrive en général que le centre de gravité de chacune des molécules qu'il contient possède, en outre de son mouvement perceptible, graduellement variable d'un point de l'espace aux points voisins et qui est sensiblement le même pour toute la particule considérée, un mouvement vibratoire spécial, dit *calorifique*, s'effectuant avec rapidité, bien que d'amplitude insensible. La phase de ce mouvement change extrêmement vite quand on passe d'un point aux points voisins, et j'admettrai qu'elle reçoit à chaque instant ou presque à chaque instant les valeurs les plus différentes dans l'étendue d'une sphère décrite, d'un centre quelconque, avec le rayon d'activité R des actions moléculaires. Cette supposition ne serait pas permise si les vibrations dont il s'agit ici se propageaient par ondes régulières comme celles qui constituent la lumière et la chaleur rayonnante; car alors la longueur d'onde, bien que petite, serait probablement très-supérieure à R . Mais ces vibrations, qui constituent la chaleur se propageant par conductibilité, ont justement pour caractère distinctif d'être trop rapidement variables de phase

d'un point à l'autre pour qu'on puisse leur appliquer les équations ordinaires et bien connues des mouvements continus des milieux. Si l'on pouvait, en effet, leur appliquer ces équations, la propagation des vibrations calorifiques dans un corps athermane ne différerait pas sensiblement de celle du son. Enfin les atomes d'une même molécule sont, en général, animés de mouvements vibratoires de sens opposés, indépendants de celui du centre de gravité de la molécule et qui tendent même à la décomposer.

D'après cela, on voit que les coordonnées d'un atome d'un corps, par rapport à un système d'axes rectangulaires fixes des x, y, z , sont de la forme

$$(7) \quad x + \Delta x + \Delta_1 x, \quad y + \Delta y + \Delta_1 y, \quad z + \Delta z + \Delta_1 z,$$

$\Delta_1 x, \Delta_1 y, \Delta_1 z$ désignant la partie de ces coordonnées qui provient du mouvement propre de l'atome, $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ celle qui provient du mouvement propre du centre de gravité de la molécule, enfin x, y, z les trois coordonnées qu'aurait l'atome à l'époque considérée t , dans le cas où la matière ne serait animée que de son mouvement perceptible. Si l'on multiplie la masse de chaque atome : 1° par l'une des quantités correspondantes $\Delta_1 x, \Delta_1 y, \Delta_1 z$, ou par leurs dérivées premières en t , qui sont les composantes suivant les axes des vitesses vibratoires atomiques; 2° par l'une des quantités $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, ou par leurs dérivées premières en t , qui sont de même les composantes suivant les axes des vitesses vibratoires moléculaires, la somme des premiers produits, étendue à tous les atomes d'une même molécule, sera évidemment nulle, et la somme des seconds le sera aussi, pourvu qu'on l'étende à tous les atomes composant un élément de volume du corps. Cela posé, on peut, après avoir différentié les expressions (7), par rapport au temps, les élever au carré, multiplier celui-ci par la demi-masse $\frac{1}{2}m$ de l'atome correspondant, et faire la somme des résultats pour toute la matière comprise à l'intérieur du volume v ; on trouvera ainsi, à cause de termes dont la somme sera nulle d'après ce qu'on vient de dire, que *la demi-force vive totale de la particule considérée de matière est simplement la somme* : 1° *de la demi-force vive correspondant au mouvement perceptible*; 2° *de celle qui correspond aux*

seules vibrations moléculaires; 3° enfin de la demi-force vive que posséderait la particule si les vibrations atomiques seules subsistaient. Il convient d'appeler les deux dernières parties, que je représenterai respectivement par E_m et par E_a , *énergie actuelle moléculaire* et *énergie actuelle atomique*, et de donner aussi à leur somme le nom d'*énergie actuelle interne*, le mot interne signifiant que cette partie de l'énergie actuelle n'est pas directement observable, parce qu'elle provient de mouvements d'amplitude imperceptible.

17. Il est évident que si l'on divise par la pensée un corps en petites parties, se trouvant à peu près de grandeur et de nature pareilles, placées dans les mêmes circonstances et contenant chacune un nombre assez grand de molécules pour qu'il y en ait simultanément à toutes les phases de leurs vibrations calorifiques, les énergies actuelles internes de ces parties seront sensiblement égales et auront pour somme la demi-force vive calorifique du corps tout entier. On peut donc rapporter l'énergie actuelle interne, tout comme on l'a fait au paragraphe précédent pour l'énergie potentielle interne, à l'unité de volume, actuel ou primitif, s'il s'agit de la matière située à l'intérieur des corps, et à l'unité d'aire, s'il s'agit de leurs couches superficielles. Par suite, la somme des deux énergies internes, potentielle et actuelle, pourra l'être également; cette somme a reçu le nom d'*énergie interne totale*. Elle est plus importante à considérer que chacune des deux parties qui la composent; car, si l'on considère à part, dans la demi-force vive totale d'un corps, celle qui correspond au mouvement perceptible de ses molécules, et qui seule est directement mesurable, le théorème des forces vives, appliqué à un petit volume quelconque et démontré à la fin du paragraphe précédent, pourra s'énoncer en disant que *la somme des deux accroissements, pendant un instant dt , de la demi-force vive perceptible d'un petit volume quelconque de matière et de son énergie interne totale, est égale au travail total, durant le même temps, des actions extérieures qui lui sont appliquées.*

18. Mais occupons-nous de l'énergie potentielle interne du petit volume déjà considéré v , et cherchons : 1° à la décomposer, s'il est possible, en énergie moléculaire et en énergie atomique; 2° à évaluer

la partie de cette énergie qui dépend des mouvements vibratoires, moléculaires ou atomiques.

L'action exercée entre deux atomes d'une même molécule ne doit pas dépendre, d'une manière appréciable, des distances réciproques d'atomes appartenant à des molécules différentes; car ces distances, par rapport à celle des deux atomes considérés, sont extrêmement grandes et peuvent être supposées infinies, quelles que soient leurs vraies valeurs. Les atomes d'une même molécule doivent donc se comporter à fort peu près, les uns par rapport aux autres, comme dans le cas où aucune autre molécule n'existerait, et, si l'on considère les variations reçues pendant un instant dt par l'énergie potentielle interne de la particule considérée de matière, la partie de ces variations qui égale le travail, changé de signe, des actions exercées entre des atomes d'une même molécule, pourra se calculer sensiblement, pour chaque molécule, comme si elle était seule. Par suite, la partie de l'énergie potentielle interne qui correspond aux actions chimiques est simplement, à part une constante arbitraire dont on peut faire abstraction, la somme des valeurs qu'elle a dans chaque molécule en particulier, valeurs qui sont, pour chacune, une fonction des seules distances réciproques de ses atomes. Je supposerai l'état chimique du corps assez stable pour que les positions relatives moyennes des atomes qui composent une même molécule restent à peu près les mêmes durant tous les phénomènes étudiés, de manière que la partie variable de cette fonction puisse être réduite à ce qui provient du mouvement vibratoire atomique. En retranchant de l'énergie potentielle interne la partie déjà considérée, je veux dire celle dont les variations d'un instant à l'autre, changées de signe, donnent le travail total des actions intérieures de chaque molécule en particulier, et qui est une fonction exacte des distances de leurs atomes, le reste sera une seconde partie, bien distincte, de la même énergie, dont les variations correspondront de même au travail des actions exercées entre atomes appartenant à deux molécules différentes. Examinons l'action totale exercée sur un atome d'une molécule par tous ceux d'une autre molécule; dans l'évaluation de cette résultante, toute droite mesurant la distance de deux points situés sur des molécules différentes pourra être remplacée par la distance, à fort peu près égale, des centres de gravité

des deux molécules elles-mêmes, et, de plus, d'après l'hypothèse faite de la petitesse des déformations subies par chaque molécule en particulier, les distances réciproques des points matériels de l'une d'elles, en admettant que les actions dont il s'agit varient avec ces distances, devront pouvoir y être remplacées aussi, sans erreur sensible, par leurs valeurs moyennes à peu près invariables. L'action totale d'une molécule sur un atome d'une autre ne variera donc qu'avec les distances des centres de gravité respectifs des molécules considérées et de leurs voisines, et il en sera de même de l'action totale de la première molécule sur la seconde, c'est-à-dire de la somme de toutes les actions pareilles exercées par la première sur les divers atomes de la seconde. Ces actions ne dépendant donc plus des distances atomiques individuelles, leurs travaux, c'est-à-dire leurs produits par les projections, sur leurs directions, des déplacements des atomes correspondants, seront en moyenne indépendants du mouvement vibratoire atomique, qui se fait dans des sens opposés, soit successivement, pour un même atome, soit simultanément pour les divers atomes d'une même molécule. Par suite, le travail total des actions réciproques exercées entre deux molécules pourra être réduit à celui qu'effectueront leurs deux résultantes générales, égales et opposées, supposées appliquées aux deux centres de gravité respectifs de ces molécules, et variables seulement avec les distances de ces centres ou de ceux des molécules voisines; changé de signe, il aura pour expression, durant un instant dt , le produit de l'une de ces résultantes, dite *action réciproque des deux molécules*, par la différentielle dr de la distance r de leurs points d'application. La somme des produits pareils, pour tous les couples formés par les molécules du volume v , sera l'accroissement, pendant l'instant dt , de la seconde partie de l'énergie potentielle interne, c'est-à-dire d'une fonction des distances des diverses parties qui composent le volume considéré; ce sera donc une différentielle exacte, et la seconde partie de l'énergie potentielle interne ne pourra que se réduire à une certaine fonction ψ des distances des centres de gravité des diverses molécules.

On voit que l'énergie potentielle interne sera la somme : 1° d'un terme provenant du mouvement vibratoire atomique et dans l'expression duquel les distances des centres de gravité des molécules n'en-

treront pas; 2° d'une partie qui ne variera au contraire qu'avec ces distances et qu'on pourrait appeler énergie potentielle moléculaire.

19. Soient, à l'époque t : $x, y, z; x', y', z'; x'', y'', z''; \dots$ les coordonnées des positions moyennes des centres de gravité de molécules ayant respectivement pour masses $m, m', m'', \dots; x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z; x' + \Delta x', y' + \Delta y', z' + \Delta z'; x'' + \Delta x'', y'' + \Delta y'', z'' + \Delta z''; \dots$ les coordonnées de leurs positions vraies; r, r', \dots les distances des positions moyennes $(x, y, z), (x', y', z'), (x'', y'', z''), \dots; r + \Delta r, r' + \Delta r'; \dots$ les distances vraies des molécules, distances données par les relations

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} (r + \Delta r)^2 &= (x' - x + \Delta x' - \Delta x)^2 + (y' - y + \Delta y' - \Delta y)^2 \\ &+ (z' - z + \Delta z' - \Delta z)^2, (r' + \Delta r')^2 = \dots \end{aligned} \right.$$

Les quantités telles que Δr sont petites en comparaison des distances r des positions moyennes, et l'énergie potentielle moléculaire peut se développer, ainsi qu'il suit, par la série de Taylor limitée aux termes du second degré :

$$\psi(r + \Delta r, r' + \Delta r', \dots) = \psi(r, r', \dots) + \sum \frac{d\psi}{dr} \Delta r + \frac{1}{2} \sum \frac{d^2\psi}{dr^2} \Delta r^2 + \sum \frac{d^2\psi}{dr dr'} \Delta r \Delta r';$$

les deux premiers signes de sommation Σ s'étendent à toutes les distances $r + \Delta r$, et le dernier à toutes les combinaisons deux à deux de ces distances. Or la valeur moyenne de Δr ne diffère de zéro que par des quantités du second ordre de petitesse; d'où il résulte que le produit $\Delta r \Delta r'$, aussi souvent négatif que positif, est en moyenne d'un ordre de petitesse supérieur au second. On peut donc supprimer les termes qui en sont affectés et poser simplement

$$(9) \quad \psi(r + \Delta r, r' + \Delta r', \dots) = \psi(r, r', \dots) + \sum \left(\frac{d\psi}{dr} \Delta r + \frac{1}{2} \frac{d^2\psi}{dr^2} \Delta r^2 \right).$$

La dérivée de l'énergie potentielle moléculaire par rapport à la distance de deux molécules m et m' n'est autre chose que l'action réciproque de ces deux molécules, action que je désignerai, aux para-

graphes VIII et IX, par $mm'\varphi(r + \Delta r, r' + \Delta r', \dots)$. On a donc

$$\frac{d\psi}{dr} = mm'\varphi(r, r', \dots), \quad \frac{d^2\psi}{dr^2} = mm' \frac{d\varphi}{dr};$$

ce qui permet d'écrire identiquement, au lieu de la relation (9),

$$(10) \quad \psi(r + \Delta r, r' + \Delta r', \dots) = \psi(r, r', \dots) + \frac{1}{2} \sum \left[m \Sigma m' (\varphi \Delta r + \frac{1}{2} \frac{d\varphi}{dr} \Delta r^2) \right],$$

le signe Σ qui se trouve entre crochets, au second membre, s'étendant à toutes les molécules m' qui en entourent une même m , et le signe de sommation qui se trouve en dehors des parenthèses s'étendant ensuite aux sommes pareilles relatives à toutes les molécules m de la particule de matière considérée.

20. Occupons-nous d'abord de la première somme Σ , de celle qui est relative à toutes les molécules situées autour d'une même m , et cherchons sa valeur, ou plutôt la moyenne des valeurs qu'elle acquiert autour d'un grand nombre de molécules telles que m . Il est évident que la partie de cette somme qui est affectée linéairement des Δr doit être proportionnelle à la valeur moyenne de Δr , et que la partie de la même somme qui est affectée des Δr^2 doit être également proportionnelle à la valeur moyenne de $(\Delta r)^2$. Ces valeurs moyennes sont faciles à déduire des relations (8). La première de celles-ci donne, en effet, si l'on extrait la racine carrée des deux membres, qu'on développe celle du second, par la formule du binôme, jusqu'aux termes du deuxième ordre de petitesse inclusivement, et que l'on fasse ensuite abstraction des termes du résultat qui sont affectés linéairement de $\Delta x'$, Δx , $\Delta y'$, \dots , Δz , ou du produit de deux Δ différents et dont la valeur moyenne est nulle,

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta r = \text{en moyenne } \frac{\Delta x'^2 + \Delta x^2 + \Delta y'^2 + \Delta y^2 + \Delta z'^2 + \Delta z^2}{2r} \\ \frac{(x' - x)^2 (\Delta x'^2 + \Delta x^2) + (y' - y)^2 (\Delta y'^2 + \Delta y^2) + (z' - z)^2 (\Delta z'^2 + \Delta z^2)}{2r^2} \end{array} \right.$$

Or, toutes choses égales d'ailleurs, les carrés des déplacements moléculaires vibratoires suivant les trois axes, $\Delta x'$, Δx , \dots , Δz , sont

proportionnels aux carrés des amplitudes de ces déplacements, lesquels sont eux-mêmes, dans tous les mouvements vibratoires et toutes choses égales d'ailleurs, en raison directe du carré moyen des vitesses, c'est-à-dire du rapport de la demi-force vive totale E_m dépendant des mouvements considérés à la masse vibrante m . La formule (11) montre donc que la partie de la somme Σ étudiée, qui est affectée linéairement des Δr , est proportionnelle au rapport $\frac{E_m}{m}$.

Il en est de même de l'autre partie comprenant les termes affectés des $(\Delta r)^2$. Si l'on développe, en effet, toutes les parenthèses de la première formule (8), et que l'on substitue à chaque terme sa valeur moyenne, on trouve pour valeur moyenne de $(\Delta r)^2$ une expression linéaire par rapport aux carrés des $\Delta x', \Delta x, \Delta y', \dots, \Delta z$, et variable, par suite, proportionnellement aux carrés des vitesses vibratoires ou à $\frac{E_m}{m}$. La somme Σ considérée est donc tout entière en raison directe de ce rapport.

La même somme varie encore avec la forme de la fonction φ . Nous supposerons que, pour toutes les particules matérielles qu'on se propose d'étudier, φ et sa dérivée en r soient les produits respectifs de deux mêmes fonctions des distances r, r', \dots , par une quantité ε , seule variable d'une particule à l'autre, mais constante dans toute l'étendue de chaque particule : les sommes Σ considérées ne différeront évidemment les unes des autres, sous le rapport de la fonction φ , que par le facteur ε , auquel elles seront encore proportionnelles.

Observons enfin que, vu la grandeur supposée du rayon R d'activité des actions moléculaires par rapport à la distance des molécules les plus voisines, le calcul de la même somme Σ peut se faire comme si la matière était continue, et qu'il est permis de substituer, par suite, à la masse m' celle d'un petit élément de volume matériel voisin de la molécule m , et dont j'appellerai $d\omega$ la valeur quand on suppose tous les points qui le composent placés dans leurs situations moyennes : cette masse sera $\rho d\omega$ si ρ désigne la densité de la matière, et, les facteurs $d\omega$ étant encore exactement pareils pour toutes les sommes Σ dont il s'agit, ces sommes seront proportionnelles à la densité ρ de la particule.

En résumé, désignons par $2f$ un coefficient qui aura la même valeur pour toutes les particules étudiées, et la somme Σ entre parenthèses du second membre de (10) vaudra moyennement $2f\rho\varepsilon\frac{E_m}{M}$. L'autre somme Σ , celle qui est en dehors des parenthèses, sera, par suite,

$$2f\rho\varepsilon\frac{E_m}{M}\Sigma m = 2f\rho\varepsilon E_m.$$

21. Il reste à évaluer la portion de l'énergie potentielle du corps qui provient des vibrations atomiques, et qui est, pour chaque molécule, la partie variable d'une fonction des distances de ses atomes. Or les mouvements vibratoires, en général, donnent lieu, suivant chaque axe coordonné, non-seulement à des oscillations continues des points étudiés autour de leurs situations moyennes, mais encore à de petits changements de ces situations moyennes, changements qui sont du second ordre de petitesse ou proportionnels au carré des amplitudes, et qui proviennent de ce que les déplacements positifs et les déplacements négatifs, par rapport aux positions primitives d'équilibre, ne se neutralisent que dans leurs termes du premier ordre. La fonction qui exprime l'énergie potentielle de chaque molécule pourra être développée par la série de Taylor, comme l'a été la fonction ψ , suivant les puissances des petites portions $\partial r + \Delta, r, \partial r' + \Delta, r', \dots$, des distances mutuelles de ses atomes, qui proviennent du mouvement atomique et qui correspondent, savoir : $\partial r, \partial r', \dots$ aux déplacements des situations moyennes des atomes; $\Delta, r, \Delta, r', \dots$ au mouvement qui se fait autour de ces situations moyennes; ce qui donnera évidemment un terme proportionnel, en moyenne, au carré des amplitudes, ou au carré des vitesses correspondant à ce mouvement, c'est-à-dire à $\frac{E_a}{M}$. La masse totale M des molécules étant en raison directe de leur nombre, la partie cherchée de l'énergie potentielle sera égale au produit de l'énergie actuelle atomique E_a par un coefficient f' dépendant de la constitution des molécules.

22. L'énergie potentielle interne \mathcal{E} de la particule sera donc en tout

$$(12) \quad \mathcal{E} = \psi(r, r', r'', \dots) + f\rho\varepsilon E_m + f'E_a,$$

et l'énergie interne totale U , somme des deux énergies internes, potentielle et actuelle, vaudra

$$(13) \quad U = \psi(r, r', r'', \dots) + (1 + f\rho\varepsilon) E_m + (1 + f') E_a.$$

Il faut remarquer que r, r', r'', \dots désignent, dans ces formules, les distances mutuelles des centres de gravité des diverses molécules dans leurs situations relatives moyennes.

§ VI.

ÉTHER, LUMIÈRE ET CHALEUR, TEMPÉRATURE.

23. Les phénomènes lumineux et calorifiques n'ont pu être expliqués qu'en supposant répandu dans tout l'espace intra-stellaire un corps, l'éther, d'une densité assez petite par rapport à celle des autres corps, dits *pondérables*, pour n'exercer sur ceux-ci aucune action statique perceptible et ne pas même opposer de résistance appréciable à leurs mouvements, mais néanmoins capable de propager, avec une énorme rapidité, des ondes, à vibrations transversales, d'une amplitude extrêmement faible, dont la demi-force vive constitue justement la chaleur rayonnante et la lumière. Le carré de la vitesse de propagation de ces ondes dans le vide, étant égal au coefficient d'élasticité de l'éther divisé par sa densité, peut être très-grand, malgré la petitesse probable de l'élasticité de l'éther, pourvu que sa densité soit encore incomparablement plus petite. Ce milieu, qui pénètre d'ailleurs à l'intérieur de tous les autres corps en y conservant, à fort peu près, la même élasticité et la même densité que dans le vide interplanétaire (*), doit donc être considéré comme un solide pour de très-petits déplacements imprimés à ses molécules, et comme un fluide extrême-

(*) On peut voir les raisons qui prouvent que l'élasticité et la densité de l'éther sont les mêmes dans les corps que dans le vide, au paragraphe VIII d'un Mémoire intitulé *Théorie nouvelle des ondes lumineuses* (*Journal de M. Liouville*, t. XIII, 1868), ainsi qu'aux nos 10, 11, 22, 30, 33 d'une étude *Sur les diverses manières de présenter la Théorie des ondes lumineuses*, par M. de Saint-Venant (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXV, 1872) et à l'Addition ci-après (n° VII).

ment facile à diviser pour des mouvements d'une amplitude plus grande; ce qui s'explique en admettant que sa résistance élastique aux déformations qu'on lui fait subir cesse d'être proportionnelle aux écarts moléculaires bien avant que ceux-ci deviennent perceptibles, et reste toujours très-petite en valeur absolue.

L'observation des phénomènes lumineux dans les corps en mouvement tend à prouver que l'éther, malgré sa faible masse relative, n'est pas retenu ni même mû sensiblement par les molécules pondérables qui le traversent, mais se comporte plutôt, à l'égard de ces corps, comme un liquide en repos à travers lequel passeraient des filets à mailles très-larges. Cette circonstance est évidemment inexplicable si l'on n'admet pas : 1° que la distance des molécules pondérables voisines est très-grande par rapport à leurs dimensions; 2° que le rayon d'activité des actions moléculaires de l'éther et celui des actions réciproques de l'éther et de la matière pondérable sont tout au plus comparables aux dimensions d'une molécule pondérable et ne s'étendent, par suite, tout autour de l'une quelconque de celles-ci qu'à une fraction négligeable de l'espace intermoléculaire environnant; 3° et, par suite, que l'éther n'est un milieu élastique possible qu'à la condition d'être incomparablement plus divisé ou plus ténu que les autres corps, de manière à avoir un nombre en quelque sorte infini de molécules dans un espace qui en contient seulement quelques-unes de matière pondérable.

Toutes ces propriétés de l'éther s'expliquent, si l'on admet que ce milieu se trouve, non pas condensé en molécules, comme la matière pondérable, mais à l'état d'atomes uniformément répandus dans l'espace, de manière à n'être soumis qu'aux actions atomiques, incomparablement plus énergiques que les autres, toutes choses égales d'ailleurs, mais dans le calcul desquelles on peut ne compter, comme notablement influentes, que celles qui s'exercent à des distances au plus comparables aux dimensions d'une molécule pondérable.

24. Tous les corps flottant ainsi dans l'éther, leurs vibrations moléculaires s'y propagent sous forme d'ondes qui constituent, suivant la durée plus ou moins courte des vibrations, les lumières des différentes couleurs et des chaleurs rayonnantes diversement réfrangibles.

Quand de telles ondes atteignent une région de l'éther dans laquelle se trouvent disséminées les molécules d'un corps, ces molécules prennent une certaine fraction finie de la quantité de mouvement reçue par l'éther qui les environne, et, malgré leur densité relativement énorme, elles se mettent à décrire des oscillations, extrêmement petites, il est vrai, par rapport à celles de l'éther. Or il peut se présenter deux cas principaux :

1° L'état vibratoire ainsi imprimé aux molécules pondérables peut n'être concordant avec aucun de ceux que les actions réciproques développées entre celles-ci tendraient à produire ou du moins à maintenir; alors ces molécules n'acquiescent pas des déplacements suffisants pour que leurs actions réciproques entrent en jeu avec une intensité comparable à celle des autres forces développées par le mouvement, ainsi que c'est démontré (en note) au paragraphe I de la *Théorie nouvelle des ondes lumineuses* citée plus haut (ou au n° II de l'Addition ci-après); chaque molécule pondérable, soumise à la seule action de l'éther qui l'environne, finit par osciller à l'unisson de cet éther, et les ondes se propagent sans perte sensible d'énergie à travers le corps, qui est ainsi *transparent* ou *diathermane*. On peut voir, aux Mémoires précédemment cités, comment ces hypothèses, tellement naturelles qu'elles sont en quelque sorte inévitables, suffisent pour rendre compte, dans leurs plus petits détails, de tous les phénomènes lumineux observés et calculés jusqu'à ce jour.

2° L'état vibratoire communiqué par l'éther aux molécules pondérables peut être, au contraire, à peu près concordant avec l'un de ceux que leurs actions réciproques tendent à produire ou du moins à maintenir : les impulsions, très-faibles, mais incessantes, de l'éther viennent alors en moyenne s'ajouter à ces actions, suffisantes à elles seules pour continuer le mouvement oscillatoire des molécules une fois commencé, et ce mouvement s'accroît graduellement jusqu'à devenir comparable, pour l'amplitude et la vitesse, à celui de l'éther : il lui deviendrait même tout à fait égal s'il y avait parfaitement accord ou proportionnalité, à tous les instants, entre les impulsions de l'éther et les forces élastiques de la matière pondérable; car l'effet accélérateur de ces impulsions ne s'annulerait qu'avec les différences de vitesse des deux espèces de matière, différences auxquelles elles sont dues.

L'éther ne conserve donc bientôt plus qu'une demi-force vive extrêmement petite par rapport à celle que possède la matière pondérable, dont la densité est comme infinie par rapport à la sienne, et c'est cette dernière quantité d'énergie actuelle interne, acquise insensiblement par le corps et conservée au moyen de ses actions élastiques qu'elle met en jeu, qui est appelée sa *chaleur sensible*; elle peut évidemment se propager à travers un élément plan quelconque tracé dans le corps, par l'intermédiaire de l'éther, mais surtout directement, par le moyen des actions élastiques qui l'ont emmagasinée. Quoi qu'il en soit, le corps est *opaque* ou *athermane*; car il absorbe l'énergie des ondes qui y pénètrent, sauf à la transmettre ensuite de la même manière qu'il l'a reçue, c'est-à-dire peu à peu et à travers ses surfaces *libres*, à l'éther environnant, et, par *conductibilité*, aux points de son intérieur, ou à d'autres corps athermanes, non encore *chauds*.

Il faut observer que l'action de l'éther en mouvement sur une molécule doit souvent s'exercer inégalement sur les divers atomes qui la composent, de manière à leur communiquer des vibrations propres; ces vibrations s'exagéreraient et pourraient même amener la désagrégation de la molécule, si elles étaient en concordance avec celles que ses forces atomiques ou chimiques tendent à produire. Ainsi s'explique la décomposition, par la lumière ou par la chaleur, des molécules de certains corps, chimiquement simples ou composés, et aussi de certains mélanges, décomposition qui permet souvent à d'autres forces chimiques d'entrer en jeu et de reconstituer de nouvelles molécules plus stables, eu égard du moins aux circonstances qui président à leur formation.

25. Dans tous les cas, les actions exercées par l'éther, soit sur lui-même, soit sur la matière pondérable, restent extrêmement faibles en valeur absolue, et disparaissent en comparaison des actions réciproques développées au sein de la matière pondérable elle-même, dès que les déplacements de celle-ci deviennent comparables à ceux de l'éther. Si l'on peut, en effet, négliger ces dernières quand on étudie la propagation de la lumière et de la chaleur rayonnante, cela tient uniquement à ce que les molécules pondérables y restent en quelque sorte immobiles, tout en prenant, à cause de leur énorme masse rela-

tive, une fraction notable des quantités de mouvement produites. Mais, dans les phénomènes calorifiques proprement dits, c'est le contraire qui arrive, et toutes les actions exercées par l'éther ou sur l'éther y sont très-faibles par rapport aux actions réciproques de la matière pondérable. A plus forte raison, la faible densité de ce milieu l'empêche-t-il d'exercer, par sa présence, une influence appréciable sur la valeur des mêmes actions. Par suite, abstraction faite tout au plus d'une constante arbitraire, l'énergie potentielle interne de la matière comprise sous un volume déterminé conserve à fort peu près, en tenant compte de l'existence de l'éther, la même valeur qu'en n'en tenant pas compte; et, comme il en est de même, d'après ce qui vient d'être dit, de l'énergie actuelle interne, il n'y a rien à changer aux formules de l'énergie démontrées dans les précédents paragraphes.

Le rôle de l'éther se borne à établir, entre divers corps en présence, et sous forme d'ondes lumineuses ou calorifiques, des échanges continuels d'énergie destinés à les mettre entre eux dans une sorte d'équilibre dynamique; ce rôle lui est facilité autant que possible par l'énorme vitesse avec laquelle s'effectue le transport des quantités d'énergie échangées; mais, néanmoins, la faible masse de l'éther ne lui permet d'en recevoir que très-peu à la fois, ce qui explique pourquoi l'échauffement et le refroidissement d'un corps se font bien plus vite par conductibilité que par rayonnement.

26. On peut appeler *température absolue* d'un petit volume d'éther la demi-force vive qu'il possède sous l'unité de masse, ou une quantité proportionnelle à cette demi-force vive. Un corps est dit à une certaine température absolue τ , lorsque ses vibrations calorifiques n'augmentent ni ne diminuent si l'on vient à le placer dans de l'éther à la même température. Un pareil équilibre entre les molécules du corps pondérable et l'éther environnant exige que l'amplitude des vibrations des molécules et celle des vibrations de l'éther augmentent ou diminuent à la fois, toutes choses égales d'ailleurs; ces amplitudes étant très-petites, il est naturel de les supposer simplement proportionnelles l'une à l'autre, ainsi, par suite, que leurs carrés, pourvu toutefois que les autres conditions du phénomène restent les mêmes, c'est-à-dire pourvu que les molécules pondérables conservent entre

elles les mêmes rapports ou continuent à occuper, à fort peu près, leurs situations relatives moyennes. Cette condition restrictive pourrait être même supprimée, si l'action de deux molécules quelconques du corps, rapportée à l'unité de masse de ces molécules, était le quotient, par la densité ρ , d'une fonction $\chi(r + \Delta r)$ de leur seule distance; en effet, dans ce cas, qui se présentera au paragraphe IX, l'action exercée sur une molécule par celles qui forment un quelconque des éléments de volume environnants $d\omega$ sera proportionnelle au produit $\chi(r + \Delta r) d\omega$ de la masse $\rho d\omega$ de cet élément de volume par l'expression $\frac{\chi(r + \Delta r)}{\rho}$, et ne dépendra pas par conséquent de la densité ρ ou du plus ou moins grand rapprochement des situations moyennes des molécules. En résumé, dans le cas d'un corps pareil, et dans celui d'un corps quelconque dont les molécules conservent à fort peu près, durant les phénomènes étudiés, leurs situations relatives moyennes, l'équilibre de température entre le corps et l'éther a lieu quand le carré de l'amplitude des vibrations moléculaires du corps est au carré de l'amplitude des vibrations de l'éther, dans un certain rapport constant, ou bien, à cause de la proportionnalité des amplitudes, en général, aux vitesses vibratoires, quand la valeur moyenne des demi-carrés des vitesses moléculaires, valeur exprimée par le rapport de l'énergie moléculaire E_m à la masse m du corps, est à la moyenne pareille relative à l'éther, laquelle égale, par définition, la température absolue τ du corps, dans un rapport constant que j'appellerai e_m . C'est ce qu'exprime la relation

$$(14) \quad E_m = e_m m \tau.$$

Il est pareillement naturel de supposer que les vibrations atomiques d'une molécule placée dans un éther à la température τ n'augmentent ni ne diminuent quand le rapport de leur amplitude à celle des vibrations de l'éther est un certain nombre constant, dépendant de la nature et des situations relatives moyennes des atomes en présence. Par suite, il en sera de même du rapport existant entre les carrés de ces amplitudes, ou entre les valeurs moyennes des demi-carrés des vitesses correspondantes, valeurs qui sont $\frac{E_a}{m}$ pour la matière pondérable, et τ

pour l'éther. Soit e_a ce rapport, et l'énergie actuelle atomique sera

$$(15) \quad E_a = e_a mT.$$

Les énergies actuelles, moléculaire et atomique, d'un corps sont donc des fonctions de sa température, et il en est par suite de même, d'après (12), de son énergie potentielle interne.

27. En général, plusieurs corps formant, avec l'éther qui les environne, un système indépendant de tout autre, et mis en rapport, soit par leurs actions et réactions mutuelles, soit par l'intermédiaire de l'éther interposé, sont en équilibre de température quand le mouvement calorifique de leurs molécules n'augmente ni ne diminue d'une vibration à l'autre, ou que le travail total, correspondant à ce mouvement, des forces appliquées à la molécule considérée pendant toute la durée d'une vibration, est égal à zéro. Or, bien que le détail des mouvements calorifiques et de leur mode de propagation d'une molécule à l'autre nous soit inconnu, il est naturel de penser qu'un corps réagit sur ses voisins, pour tendre à leur communiquer une partie de son énergie, non-seulement en raison de la demi-force vive qu'il possède, ou plutôt de son énergie actuelle moléculaire par unité de masse $\frac{E_m}{M}$, mais encore en raison d'autres éléments, comme, par exemple, du nombre et de la grandeur des actions mises en jeu à son intérieur, aux diverses périodes du mouvement. En effet, on conçoit que deux corps contigus, ayant, par unité de masse, des énergies actuelles moléculaires inégales puissent néanmoins ne pas produire, en somme, de travail l'un sur l'autre, et se maintiennent, par conséquent, en équilibre de température, si celui dont les oscillations ont le moins d'amplitude possède, par compensation, une élasticité plus puissante. Chaque température est ainsi caractérisée, dans un corps, par un certain pouvoir déterminé qu'il possède de résister à l'introduction dans son sein de l'énergie calorifique de ses voisins, pouvoir qui grandit avec son énergie actuelle moléculaire par unité de masse $\frac{E_m}{M}$ et avec son élasticité mise en jeu par le mouvement vibratoire. Ce pouvoir, étant évi-

demment pareil chez tous les corps qui sont en équilibre dynamique avec de l'éther à une température donnée τ , permet à ces corps d'être aussi en équilibre dynamique entre eux quand on les met en contact. Ainsi s'explique le principe d'après lequel *deux corps en équilibre de température avec un troisième le sont entre eux*, principe qui sert de fondement à la théorie analytique de la chaleur.

On peut observer enfin que les actions réciproques des molécules, pondérables ou éthérées, tendent à mouvoir d'autant plus chacune d'elles, que celle-ci a moins de masse. Il est donc assez naturel de supposer encore le pouvoir de résistance dont je viens de parler proportionnel, toutes choses égales d'ailleurs, à la masse d'une molécule du corps considéré : d'où il résultera que, si l'on amène divers corps d'une constitution chimique analogue à des états physiques pareils, leurs coefficients e_m et aussi, par suite, leurs caloriques spécifiques, seront en raison inverse du poids individuel de leurs molécules : cette loi comprend celle de Dulong et Petit sur les caloriques spécifiques des corps simples, et celle de Neumann sur les caloriques spécifiques des composés homologues.

28. Quant aux relations bien connues, déduites de la considération du tétraèdre de Cauchy, qui existent entre les pressions exercées sur les divers éléments plans menés par un même point, et aux équations de mouvement, exprimant l'équilibre entre les forces extérieures appliquées à un élément de volume rectangulaire et ses inerties, et qui contiennent les dérivées en x, y, z des pressions exercées sur trois de ses faces, elles conservent exactement la même forme, quand le corps est à une certaine température, que dans le cas où ses molécules ne sont animées d'aucun mouvement vibratoire d'amplitude imperceptible. En effet, six de ces formules, basées sur le principe des quantités de mouvement, ne conduisent pas à considérer d'autres coordonnées que celles du centre de gravité de l'élément de volume, tétraédrique ou rectangulaire, centre qui ne participe pas au mouvement calorifique ; et les trois autres (exprimant ce qu'on appelle l'égalité des *composantes réciproques*), déduites du théorème des moments, ne sont pas non plus changées en y mettant pour les coordonnées de divers points matériels celles de leurs situations moyennes, parce que les erreurs

ainsi introduites sont complètement insignifiantes et d'ailleurs se neutralisent.

Mais il n'en est pas ainsi des pressions elles-mêmes, composantes totales, suivant une direction fixe, des actions moléculaires exercées par unité de surface à travers un élément plan situé dans un corps. Elles sont changées par les vibrations calorifiques, qui introduisent dans leurs expressions un terme sensiblement égal au produit de la température absolue par un coefficient dépendant de la nature et des situations relatives moyennes des molécules. En effet, chaque action moléculaire, étant une fonction des distances actuelles $r + \Delta r$ des molécules, peut être développée par la série de Taylor, suivant les puissances des parties variables Δr de ces distances, jusqu'aux termes de l'ordre de $(\Delta r)^2$ inclusivement, et les sommes des composantes de ces actions suivant une direction fixe contiendront, pareillement à ce qu'on a vu pour les formules (9) à (12), deux termes proportionnels, l'un à la valeur moyenne des Δr , l'autre à la valeur moyenne de leurs carrés, et par suite tous les deux à la valeur moyenne du carré des vitesses vibratoires, ou à la température τ . Dans l'expression des forces, dites élastiques, auxquelles se réduisent les pressions quand le corps est supposé peu écarté d'un état primitif d'équilibre, on pourra négliger l'influence des petites variations de la température sur les coefficients d'élasticité qui affectent les très-petites déformations produites, et se contenter d'ajouter, à la partie des pressions qui existait dans l'état primitif d'équilibre, un terme proportionnel à ces variations. Ce terme, pour une augmentation positive de la température, correspondra généralement à une vraie pression (et non à une tension ou traction), et aura pour effet, comme on sait, de dilater le corps; car, ainsi que l'a fait observer M. de Saint-Venant [*], les attractions développées, dans les vibrations calorifiques, par les écartements alternatifs des molécules, ne doivent pas être en général aussi grandes que les répulsions produites par leurs rapprochements, vu que les variations des actions moléculaires deviennent de plus en plus rapides ou considérables à mesure que décroissent les distances des molécules considérées.

[*] Société philomathique, 20 octobre 1855, au Journal *l'Institut*, 19 décembre, n° 1146, p. 440.

29. La température d'un corps, influant tout à la fois sur les distances relatives moyennes des molécules et sur l'état atomique de chacune d'elles, ne peut manquer de modifier tout ce qui dépend de ces éléments, comme, par exemple, les propriétés optiques, dans lesquelles interviennent la densité du corps et la constitution de chacune de ses molécules. En vertu du principe de la superposition des petits mouvements, des ondes lumineuses qui tombent sur un corps transparent déjà soumis à une certaine agitation calorifique doivent, à fort peu près, se propager à son intérieur comme si cette agitation n'existait pas, mais que les molécules conservassent les formes et les positions relatives moyennes qu'elles ont à la température des expériences.

§ VII.

PRINCIPE FONDAMENTAL DE LA THERMODYNAMIQUE.

30. L'état d'un corps dépend donc de sa température, et le problème de la détermination d'un pareil état n'est résoluble que si l'on peut établir une équation indéfinie et des conditions spéciales aux surfaces limites, permettant d'évaluer les variations éprouvées d'un instant à l'autre par la température de chaque élément de volume v du corps.

L'équation indéfinie cherchée s'obtient en exprimant, conformément au principe des forces vives, que l'accroissement, pendant un instant dt , de la somme de l'énergie actuelle totale de l'élément de volume et de son énergie potentielle interne, est égal au travail total des forces extérieures qui agissent, les unes sur ses atomes superficiels, les autres sur toute sa masse. Occupons-nous d'abord des premières de ces actions.

31. Les déplacements, suivant les trois axes coordonnés, des atomes superficiels se composent de deux parties, dont l'une correspond au mouvement perceptible de la portion adjacente de la surface, et l'autre aux vibrations calorifiques d'amplitude insensible : le travail des forces extérieures appliquées à ces atomes, respectivement égal au produit

de chaque force par la projection sur sa direction du déplacement total de son point d'application, se composera donc de deux parties, dont l'une, la première à considérer, sera la valeur qu'aurait ce travail si l'agitation calorifique existait seule, et dont l'autre serait la valeur du travail de la même force si, au contraire, chaque atome n'avait pas d'autre mouvement que le mouvement perceptible de l'élément adjacent de la surface. La première n'est autre que la quantité d'énergie communiquée à l'élément de volume en vertu des mouvements vibratoires imperceptibles, ou, comme on dit, la *chaleur* introduite du dehors : je la représenterai, selon l'usage, par dQ , mais en la supposant évaluée en kilogrammètres et non en calories.

Dans cette première partie, il faut tenir compte, non-seulement des actions réciproques de la matière pondérable qui sont exercées du dehors à travers la surface, mais encore, quand il y a de la chaleur rayonnante absorbée ou émise, de toutes les actions exercées, à travers la même surface, par les molécules d'éther extérieures au volume considéré, ou sur les molécules d'éther intérieures ; en d'autres termes, l'influence très-petite du rayonnement ne doit pas être négligée devant celle de la conductibilité. La raison en est que la conductibilité ne se révèle dans sa vraie énergie qu'entre deux corps inégalement chauds mis en contact, et durant un instant très-court : habituellement elle s'exerce entre des particules contiguës dont les températures diffèrent extrêmement peu, et son effet total, à travers un élément plan, est comparable à celui du rayonnement, vu que les travaux des actions énergiques qu'elle représente sont, les uns positifs, les autres négatifs, et se neutralisent à fort peu près.

32. Quant à la seconde partie du travail des forces extérieures appliquées aux atomes superficiels du volume considéré, elle est égale au déplacement visible de chaque élément contigu de la surface, multiplié par la somme des projections, sur ce déplacement, de toutes les forces exercées à travers le même élément, c'est-à-dire par la projection pareille de la résultante d'actions moléculaires, ou *pression*, qui s'y trouve appliquée. Or les composantes, suivant chacun des axes coordonnés, des pressions exercées sur les diverses faces d'un élément de volume, ont une somme égale et contraire à celle des composantes

pareilles des autres forces, y compris les inerties, qui sont appliquées à toute sa masse, et, par conséquent, du même ordre de grandeur que le volume même de l'élément, bien que ces pressions soient individuellement comparables à sa surface, c'est-à-dire infiniment plus grandes. On peut donc diviser les pressions appliquées à l'élément de volume en deux parties : l'une finie par unité de surface, mais ayant, suivant chaque axe, une somme totale rigoureusement nulle; l'autre infiniment petite, et dont la projection totale sur un axe coordonné quelconque, jointe à celle des forces extérieures qui agissent, suivant le même axe, sur toute la masse de l'élément, est égale et contraire à son inertie correspondante. Dans le cas usuel d'un fluide ou, plus généralement, d'un corps pour lequel la partie finie des pressions se réduit à une pression normale et constante p , on sait que le travail de cette partie des pressions est égal au produit $-p dv$ de la pression, changée de signe, par l'augmentation dv du volume de l'élément durant l'instant dt . Dans le cas d'un corps quelconque, ce travail a une expression assez compliquée, que j'ai établie au n° 2 (formule c) de la troisième Note imprimée à la suite de la *Théorie des ondes liquides périodiques* (*Savants étrangers*, t. XX), et qui, rapportée à l'unité de volume primitif de l'élément, contient : 1° les six composantes suivant les axes N, T (notations de Lamé) des pressions ou plutôt des *tractions* exercées sur les trois éléments plans, dits *principaux*, qui leur sont perpendiculaires; et, en outre, 2° les dérivées premières en x, y, z des déplacements u, v, w reçus par les points matériels de l'élément, dont x, y, z désignent les coordonnées primitives; 3° les différentielles, par rapport au temps, des mêmes dérivées. Je désignerai cette expression par $d\varepsilon$ [*].

[*] Elle se compose de neuf termes triples, dont les trois premiers, divisés par dt et par le volume primitif de l'élément, sont

$$\begin{aligned} & \left(N_1 \frac{d\theta}{d \frac{du}{dx}} + T_3 \frac{d\theta}{d \frac{dv}{dx}} + T_2 \frac{d\theta}{d \frac{dw}{dx}} \right) \frac{d^2 u}{dx dt} + \left(T_3 \frac{d\theta}{d \frac{du}{dx}} + N_2 \frac{d\theta}{d \frac{dv}{dx}} + T_1 \frac{d\theta}{d \frac{dw}{dx}} \right) \frac{d^2 v}{dx dt} \\ & + \left(T_2 \frac{d\theta}{d \frac{du}{dx}} + T_1 \frac{d\theta}{d \frac{dv}{dx}} + N_3 \frac{d\theta}{d \frac{dw}{dx}} \right) \frac{d^2 w}{dx dt}, \end{aligned}$$

et dont les six autres se déduiraient de ceux-là par le simple changement de x en y et

33. Il reste à évaluer le travail de l'autre partie, très-petite, des pressions. On n'y commettra pas d'erreur sensible en remplaçant les déplacements, pendant l'instant dt , des éléments de la surface auxquels elles sont appliquées, par celui du centre de gravité de l'élément de volume, et la même substitution pourra être faite dans le calcul du travail des actions extérieures appliquées à la masse entière M de l'élément. Si donc x, y, z désignent les coordonnées du centre de gravité considéré, et toutes ces forces ayant respectivement pour sommes, suivant les axes des x , des y et des z , les inerties correspondantes, changées de signe, $M \frac{d^2x}{dt^2}$, $M \frac{d^2y}{dt^2}$, $M \frac{d^2z}{dt^2}$, leur travail total vaudra

$$(16) \quad M \left(\frac{d^2x}{dt^2} \frac{dx}{dt} + \frac{d^2y}{dt^2} \frac{dy}{dt} + \frac{d^2z}{dt^2} \frac{dz}{dt} \right) dt = \frac{1}{2} d \left[M \left(\frac{dx^2}{dt^2} + \frac{dy^2}{dt^2} + \frac{dz^2}{dt^2} \right) \right],$$

c'est-à-dire précisément la différentielle de l'énergie actuelle correspondant au mouvement perceptible et fini de l'élément de volume.

34. C'est la somme de cette expression, du travail $d\mathcal{E}$ des pressions égales et opposées appliquées à la surface de l'élément, et de la chaleur dQ introduite du dehors, qu'il faut égaler à l'accroissement de l'énergie actuelle totale de l'élément et de son énergie potentielle interne. On pourra décomposer l'énergie actuelle totale en celle qui correspond au mouvement perceptible de l'élément de volume, et en énergie actuelle interne; cela permettra : 1° de retrancher des deux membres de l'équation la différentielle de la première partie, c'est-

puis en z ; θ y désigne la dilatation cubique, donnée par la relation

$$\begin{aligned} 1 + \theta = & \left(1 + \frac{du}{dx} \right) \left(1 + \frac{dv}{dy} \right) \left(1 + \frac{dw}{dz} \right) - \frac{dv}{dz} \frac{dw}{dy} \left(1 + \frac{du}{dx} \right) - \frac{dw}{dz} \frac{du}{dx} \left(1 + \frac{dv}{dy} \right) \\ & - \frac{du}{dy} \frac{dv}{dx} \left(1 + \frac{dw}{dz} \right) + \frac{du}{dy} \frac{dv}{dz} \frac{dw}{dx} + \frac{du}{dz} \frac{dv}{dx} \frac{dw}{dy}. \end{aligned}$$

On voit que, dans le cas où les forces tangentielles T sont nulles, et où, par suite, les forces normales N valent une même quantité $-p$, l'expression considérée se réduit à $-pd\theta = -pd(1 + \theta)$ pour le volume $1 + \theta$, primitivement égal à un, et, par suite, à $-pdv$ pour un petit volume v quelconque.

à-dire l'expression (16); 2° de réunir les deux énergies internes, potentielle et actuelle, dont la somme, appelée ordinairement *chaleur interne* de l'élément, a été représentée par U : il viendra ainsi l'équation fondamentale de la *Thermodynamique*

$$(17) \quad dQ + d\epsilon = dU.$$

Dans cette formule, $d\epsilon$ désigne le produit, par le volume primitif de l'élément et par dt , de l'expression à neuf termes triples de la note précédente (on aurait simplement

$$(18) \quad d\epsilon = -p dv$$

s'il s'agissait d'un fluide ou, plus généralement, d'un corps dont chaque élément plan ne supporterait que des actions normales); U , énergie interne ou chaleur interne, est une fonction, supposée connue, soit, dans le cas particulier pour lequel $d\epsilon = -p dv$, de la température et de la pression ou de la densité, soit, dans le cas plus général d'un corps élastique quelconque, de la température et des déformations subies par l'élément de volume à partir d'un état d'équilibre primitif (ces déformations sont réductibles, ainsi qu'on peut le voir au n° 5 de la note citée [*], à six distinctes, aisément exprimables en fonction des dérivées premières des déplacements u , v , w des diverses particules du corps par rapport à leurs coordonnées primitives d'équilibre); enfin la valeur, dQ , de la chaleur introduite dans l'élément durant l'instant dt , peut être obtenue, comme on le montre dans les Traités sur la *Théorie analytique de la chaleur*, pourvu que l'élément de volume soit athermane, c'est-à-dire tel que les flux de chaleur qui traversent ses faces ne varient qu'avec le mode de distribution des températures dans une étendue très-petite tout autour, circonstance en vertu de laquelle ces flux dépendent exclusivement de la température au point considéré, de ses trois dérivées premières en x , y , z , et aussi, généralement, des dérivées premières en x , y , z des déplacements u , v , w .

Grâce à ces diverses substitutions, l'équation (17), divisée par dt

[*] *Théorie des ondes liquides périodiques*, troisième Note finale.

et par le volume primitif de l'élément, ne contiendra plus que la température, sa dérivée première en t , ses dérivées premières et secondes en x, y, z , les dérivées premières et secondes en x, y, z des déplacements u, v, w , enfin, et linéairement, ces dernières dérivées premières différenciées par rapport à t . En la joignant aux trois équations de mouvement, données au § I de la *Théorie des ondes liquides périodiques* [*], et dans lesquelles les forces N, T devront être remplacées, comme dans la précédente (17), par leurs valeurs en fonction de la température et des dérivées premières de u, v, w par rapport à x, y, z , on aura toutes les équations indéfinies nécessaires pour déterminer, aux divers instants successifs, les déplacements u, v, w , et la température, de toutes les particules matérielles constituant le corps élastique étudié.

35. L'équation (17) se simplifie dans le cas d'un corps athermane, très-peu écarté d'un état d'équilibre stable, non soumis à de grandes pressions, et dont les divers points sont à des températures n'ayant entre elles que des différences modérées. On peut alors y négliger tous les termes où entrent les quantités fort petites u, v, w , et y supposer même indépendants de la température, assez peu variable par hypothèse, tous les coefficients qui affectent les dérivées partielles de celle-ci; ce qui réduit l'équation à la formule fondamentale, bien connue, de la théorie analytique de la chaleur.

[*] La première de ces équations est

$$\left. \begin{aligned} & \frac{dN_1}{dx} \frac{d\theta}{d \frac{du}{dx}} + \frac{dN_1}{dy} \frac{d\theta}{d \frac{du}{dy}} + \frac{dN_1}{dz} \frac{d\theta}{d \frac{du}{dz}} \\ & + \frac{dT_3}{dx} \frac{d\theta}{d \frac{dv}{dx}} + \frac{dT_3}{dy} \frac{d\theta}{d \frac{dv}{dy}} + \frac{dT_3}{dz} \frac{d\theta}{d \frac{dv}{dz}} \\ & + \frac{dT_2}{dx} \frac{d\theta}{d \frac{dw}{dx}} + \frac{dT_2}{dy} \frac{d\theta}{d \frac{dw}{dy}} + \frac{dT_2}{dz} \frac{d\theta}{d \frac{dw}{dz}} \end{aligned} \right\} + \rho X = \rho \frac{d^2 u}{dt^2},$$

où ρ désigne la densité du milieu dans l'état primitif et X la composante, suivant les x , de l'action extérieure rapportée à l'unité de masse.

Lorsque le corps est notablement diathermane, dQ dépend d'autre chose que de son état dans une petite étendue, et l'on ne sait pas encore quelle expression il convient de donner à cette différentielle, du moins en général. Le problème du mouvement du corps est cependant déterminé quand un état permanent et connu des températures se trouve établi, à part des variations plus ou moins sensibles provenant du mouvement étudié lui-même. En effet, il arrive alors, ou bien que les vitesses $\frac{du}{dt}$, $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dw}{dt}$ ne causent que des changements de température constamment négligeables, ou bien que ces vitesses ou plutôt leurs dérivées premières en x , y , z acquièrent des valeurs assez grandes pour que la chaleur produite en un point n'ait pas le temps de se propager en quantité notable et pour qu'on puisse poser, par conséquent, $dQ = 0$, ou réduire la formule (17) à $d\epsilon = dU$. Le premier cas est le seul à considérer dans les questions d'équilibre, et l'on peut même s'y borner quand on traite des vibrations des solides élastiques, ainsi que de l'écoulement ou des oscillations des liquides, parce que les quantités de chaleur et les variations de température produites dans ces mouvements sont presque toujours négligeables. Le second cas se présente dans l'étude des vibrations des gaz ou des vapeurs, ainsi que dans celle de leur écoulement sous de fortes pressions.

36. La relation fondamentale (17) permet d'éliminer l'énergie interne de l'équation des forces vives appliquée à une masse quelconque, solide ou fluide. Bornons-nous, pour fixer les idées, au cas ordinaire où les attractions newtoniennes exercées entre les diverses parties de la masse considérée sont insensibles. L'équation des forces vives revient alors à dire que la somme des accroissements, pendant un instant dt , de la demi-force vive perceptible de la masse entière et de son énergie interne, est égale au travail total des actions extérieures, appliquées, les unes à tous les points de cette masse, les autres à sa couche superficielle. Le travail de celles-ci se compose, comme on a vu (nos 31 et 32), de celui de leurs résultantes ou *pressions* et de ce qu'on appelle la *quantité de chaleur* cédée au corps. L'accroissement, durant l'instant dt , de la demi-force vive perceptible de la masse entière, est donc égal au travail total des actions extérieures appliquées

à son intérieur et des pressions exercées sur sa surface, diminué de l'excès de l'accroissement de son énergie interne sur la quantité de chaleur qui s'y est introduite du dehors pendant le même instant. Or, si l'on ajoute membre à membre toutes les équations telles que $dU - dQ = d\epsilon$, relatives aux divers éléments de volume dont se compose la masse entière, la somme des quantités dQ de chaleur, passées à travers toutes les surfaces de ces éléments, se réduira à la chaleur venue du dehors ; car les deux flux calorifiques qui traversent dans les deux sens une même surface contiguë à deux éléments de volume sont à chaque instant égaux et contraires : le résultat de l'addition effectuée exprimera donc que l'excès de l'accroissement de l'énergie interne totale de la masse sur la chaleur qui s'y est introduite a pour valeur la somme des expressions $d\epsilon$, étendue à tout le corps. Ainsi *l'accroissement, durant un instant dt , de la demi-force vive perceptible d'une masse quelconque, dont les divers points n'exercent les uns sur les autres, à des distances finies, que des actions négligeables, est égal au travail total des actions extérieures appliquées à son intérieur et des pressions exercées sur sa surface, diminué de la somme des expressions $d\epsilon$ relatives à ses divers éléments de volume.*

L'équation des forces vives ainsi transformée ne contient, en outre des actions extérieures appliquées à toute la masse, que les déplacements perceptibles u, v, w de ses divers points, ou leurs dérivées, et les pressions exercées à son intérieur ou sur sa surface. Elle a précisément la forme qu'on lui aurait donnée immédiatement si l'on avait supposé le corps imperméable à la chaleur, hypothèse qui, revenant à faire $dQ = 0$ ou $dU = d\epsilon$, aurait permis de substituer à la variation de l'énergie interne U de tout élément de volume l'expression $d\epsilon$ correspondante. Cette hypothèse simplificatrice, dont je me suis servi dans la note 4 placée à la suite de la *Théorie des ondes liquides périodiques*, et qui consiste à supposer les diverses parties d'un corps imperméables à la chaleur, est donc permise dans les questions de Mécanique où il s'agit d'évaluer des changements de forces vives perceptibles, pourvu qu'on donne dans chaque cas, aux pressions produites en divers points, les valeurs qu'elles ont aux températures qui s'y trouvent effectivement réalisées.

§ VIII.

ACTION MOLÉCULAIRE DANS UN CORPS ISOTROPE; SOLIDITÉ ET FLUIDITÉ.

57. Bien que l'action de deux molécules doive dépendre en général, non-seulement de leur distance, mais encore des distances entre elles et aux deux premières de toutes les autres molécules voisines, on conçoit que l'influence de celles-ci puisse y être représentée, à cause de leur grand nombre, au moyen de certains éléments généraux définissant jusqu'à un certain point l'état du milieu, la densité par exemple, et sans que chacune d'elles paraisse individuellement dans l'expression de l'action moléculaire. C'est une expression de ce genre que nous allons chercher, en nous bornant au cas d'un milieu *isotrope*, c'est-à-dire tel, que les formules qui expriment ses propriétés soient les mêmes de quelque façon qu'on fasse tourner, autour de l'origine, le système des axes rectangulaires auxquels on le rapporte.

Pour cela, appelant x, y, z les coordonnées d'équilibre d'une molécule M, $x + \delta x, y + \delta y, z + \delta z$ les coordonnées pareilles d'une molécule voisine M', r leur distance primitive, je supposerai que ces coordonnées reçoivent de petits accroissements, u, v, w pour la première, et, pour la seconde, u, v, w augmentés de leurs différentielles obtenues en y faisant croître x de δx , y de δy , z de δz . La distance r des deux molécules aura crû ainsi d'une petite quantité δr , laquelle est sensiblement, ainsi qu'on le voit dans tous les Traités sur l'élasticité, une fonction linéaire des six expressions

$$\frac{du}{dx}, \frac{dv}{dy}, \frac{dw}{dz}, \frac{dv}{dz} + \frac{dw}{dy}, \frac{dw}{dx} + \frac{du}{dz}, \frac{du}{dy} + \frac{dv}{dx};$$

comme il en sera de même de toutes les distances moléculaires, l'action réciproque des deux molécules M et M', qui en dépend et qui peut être développée par la série de Taylor jusqu'aux premières puissances

des accroissements tels que ∂r , deviendra de la forme

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} a + b_1 \frac{du}{dx} + b_2 \frac{dv}{dy} + b_3 \frac{dw}{dz} \\ + c_1 \left(\frac{dv}{dz} + \frac{dw}{dy} \right) + c_2 \left(\frac{dw}{dx} + \frac{du}{dz} \right) + c_3 \left(\frac{du}{dy} + \frac{dv}{dx} \right); \end{array} \right.$$

les coefficients a, b_1, b_2, \dots, c_3 ne pourront plus varier qu'avec les circonstances qui déterminent, dans l'état primitif, la position de M' par rapport à M et par rapport à l'orientation des axes, c'est-à-dire avec la longueur de la droite r et avec les cosinus des angles que cette droite fait avec les axes des coordonnées.

Cela posé, admettons que la ligne qui joint les deux points M et M' soit prise pour axe des z , et faisons tourner le système des deux autres axes autour de cette ligne. Il est évident qu'à cause de l'isotropie supposée du milieu l'expression (19) devra rester constamment la même. Faisons d'abord la rotation égale à 180 degrés, transformation d'axes qui revient simplement à changer x en $-x$, y en $-y$, u en $-u$, v en $-v$: les cinquième et sixième termes de (19) changent ainsi de signe, à moins qu'ils ne soient nuls; ce qui oblige à poser $c_1 = 0, c_2 = 0$. Mais on peut opérer aussi une rotation de 90 degrés, en changeant x en y , y en $-x$, u en v , v en $-u$: cette transformation donne un signe contraire au dernier terme de (19) et change l'un dans l'autre le second et le troisième terme; on a donc $c_3 = 0, b_1 = b_2$. Si l'on observe que la somme $\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz}$ représente la dilatation cubique θ d'un élément de volume comprenant les deux molécules M et M' , c'est-à-dire le rapport de la diminution $-\partial\rho$ de la densité à sa valeur primitive ρ , et que, d'autre part, $\frac{dw}{dz}$ est la dilatation de la ligne r , ou le rapport $\frac{\partial r}{r}$, l'expression (19) prend donc la forme simple

$$(20) \quad a - b_1 \frac{\partial \rho}{\rho} + (b_3 - b_1) \frac{\partial r}{r}.$$

Les deux premiers termes de celle-ci, où a, b_1 et b_3 ne dépendent plus que de r , peuvent être regardés comme la partie sensible du dé-

veloppement, suivant les puissances ascendantes de $\delta\rho$, d'une certaine fonction F de r et de $\rho + \delta\rho$. Cette fonction est d'ailleurs équivalente, sauf erreur négligeable du second ordre de petitesse et en désignant par $F'(r, \rho)$ la dérivée de F en r , à la différence

$$F(r + \delta r, \rho + \delta\rho) - F'(r, \rho) \delta r.$$

Réunissant enfin ce dernier terme, affecté de δr , à celui qui termine l'expression (20), et appelant F , une certaine fonction de r , il vient, pour l'action moléculaire φ , que l'on peut supposer rapportée à l'unité de masse des deux molécules, c'est-à-dire divisée par le produit mm' de leurs masses,

$$(21) \quad \varphi = F(r + \delta r, \rho + \delta\rho) + F_1(r) \frac{\delta r}{r} \quad [*].$$

38. Ainsi, dans un milieu isotrope peu écarté de son état primitif d'équilibre, l'action moléculaire se compose de deux forces : l'une, que j'appellerai de première espèce, ne varie qu'avec la distance actuelle des deux molécules considérées et la densité actuelle du milieu; la seconde, que j'appellerai de deuxième espèce, dépend de la distance primitive des deux molécules et du petit écartement qu'elles ont subi à l'époque actuelle. La première agit très-peu dans les mouvements qui ont lieu sans changement de densité, si l'on admet que l'action moléculaire s'étende à un grand nombre de molécules; car, pendant toute la durée d'un pareil mouvement, chaque particule de matière se trouve sensiblement en rapport avec une même quantité d'autres particules placées de la même manière. On voit aussi qu'elle ne doit donner à fort peu près sur un élément plan quelconque, par raison de symétrie, qu'une pression normale à l'élément plan et indépendante par suite de l'orientation de celui-ci. Les actions de première espèce n'empêchent donc pas beaucoup le glissement des particules les unes sur les autres; elles constituent l'élasticité des fluides. Il n'en est pas ainsi

[*] J'avais déjà démontré cette formule et ses conséquences relatives à la théorie de l'élasticité dans une Note présentée à l'Académie des Sciences, le 1^{er} juillet 1867. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 44.)

des actions de seconde espèce : de quelque manière que varie la distance de deux molécules, pourvu que ce soit entre d'étroites limites, appelées *limites d'élasticité*, elles tendent, avec une intensité sensiblement proportionnelle aux écarts, à ramener cette distance à sa valeur initiale, et à faire occuper aux diverses parties du corps les mêmes places relatives. *Ce sont*, par conséquent, *ces actions, fonctions de la distance initiale et de l'écartement, qui constituent la solidité*. Navier, Lamé et Clapeyron les comptaient seules dans leurs Mémoires sur l'élasticité des solides, et ils obtenaient ainsi ces expressions des forces élastiques, à un seul coefficient, que plusieurs ont remplacées depuis par d'autres à deux coefficients distincts. On trouverait en effet celles-ci en ajoutant aux expressions anciennes et incomplètes des actions normales N la pression constante, fonction de la densité *actuelle*, que donnent les actions de première espèce, et qui introduirait, outre une partie principale, antérieure aux déplacements observés, un terme proportionnel à la petite dilatation θ .

L'expérience montre que les actions de deuxième espèce ne subsistent pas intégralement, quand les dilatations linéaires, rapports des variations δr des distances à leurs valeurs primitives r , dépassent certaines valeurs positives très-petites. Dans ce cas, le corps se constitue dans un état d'agrégation distinct du premier, c'est-à-dire qu'il s'établit un nouvel arrangement moléculaire rendant prépondérantes certaines actions primitivement moindres, et *vice versa*. Si les dilatations continuent à grandir, et surtout se produisent avec rapidité, les actions de seconde espèce disparaissent même brusquement, et il y a *rupture* du corps.

59. Le phénomène de la fusion n'est qu'un cas particulier de la *rupture*, savoir, le cas où les vibrations calorifiques, très-rapidement variables de phase d'un point à l'autre, acquièrent une amplitude assez grande pour que les rapports des variations des distances des molécules très-voisines à ces distances mêmes dépassent les limites compatibles avec la solidité. En ce moment, les actions de première espèce subsistent seules, et le corps devient fluide. De plus, les réactions continuelles exercées par la partie qui fond sur ce qui l'entoure, et en vertu desquelles cette partie se maintient en équilibre de température

avec ses voisines, diminuent notablement au moment où ses actions de seconde espèce sont détruites et où elle perd par conséquent une fraction de son élasticité. Cela revient à dire que sa température s'abaisse aussitôt, ou qu'il se produit à travers sa surface et vers son intérieur un appel d'énergie étrangère, jusqu'à ce que les flux de chaleur venus de ses voisines, et qui l'envahissent à l'instant, lui aient rendu une puissance de réaction suffisante. Ainsi s'explique la *chaleur latente* que tout corps solide absorbe, sans s'échauffer, au moment où il se fond.

On conçoit qu'il en soit de même de quelque manière que la solidité soit détruite, comme, par exemple, par voie de dissolution; il y aura dans tous ces cas destruction d'une certaine quantité de chaleur sensible, provenant de ce que les actions qui constituent la solidité cesseront de concourir à la réaction calorifique exercée par le corps considéré sur ses voisins.

Enfin, la densité et par suite les distances moyennes des molécules étant assez peu différentes à l'état solide et à l'état liquide issu de la fusion, les actions de première espèce, qui subsistent seules dans le second de ces états, doivent y conserver à peu près la même intensité qu'avant la fusion, et comme elles n'y sont plus aidées, dans la production de la réaction calorifique du corps sur ses voisins, par les actions de seconde espèce, un même accroissement de la température doit correspondre à une plus grande augmentation d'énergie interne ou de chaleur dans le second de ces états que dans le premier. Ainsi s'explique ce fait général, d'après lequel le calorifique spécifique d'un corps est plus grand à l'état liquide qu'à l'état solide.

40. Il n'y a rien d'in vraisemblable à ce que les forces de première espèce dépendent de la densité ρ ; car il se peut que la matière interposée entre deux molécules gêne leur action réciproque, et d'autant plus qu'elle est plus dense. Quant à la manière dont ces actions varient avec la distance r , on conçoit qu'elles doivent être répulsives ou négatives pour r très-petit, et ne devenir attractives, comme elles sont aux distances finies, qu'à partir d'une certaine valeur de r : si, en effet, l'attraction existait aux plus petites distances, la matière ne tarderait pas à être infiniment condensée.

La pression exercée sur un élément plan mené à l'intérieur d'un

fluide résulte donc d'actions moléculaires qui sont, les unes répulsives, les autres attractives, et l'on conçoit qu'elles puissent se neutraliser ou avoir une somme nulle, quand le fluide est placé dans le vide, tout en restant individuellement très-énergiques.

41. La fusion et la dissolution, qui changent un solide en un fluide appelé *liquide*, sans faire varier beaucoup sa densité, ne sont pas les seuls moyens de passage à l'état fluide. On conçoit que les vibrations calorifiques d'un corps, liquide ou même solide, quand elles ont atteint une certaine grandeur et qu'elles viennent surtout à subir accidentellement des variations brusques, puissent détacher de ce corps un certain nombre de molécules placées à sa surface libre, pareillement à ce qu'on voit se produire, dans le phénomène du *déferlement*, à la surface d'une eau agitée. L'expérience montre que les molécules ainsi détachées se constituent, tout autour du corps, dans un état de fluidité particulier, caractérisé par la petitesse de la densité, et qu'on appelle *état gazeux*. Sa formation est accompagnée d'une perte de *chaleur sensible* ou d'une absorption de chaleur latente, provenant, non-seulement du travail que peuvent produire les pressions exercées par les particules ainsi dilatées sur ce qui les entoure, mais encore et surtout de l'accroissement d'énergie potentielle interne, dû à la brusque et considérable augmentation des distances moléculaires.

§ IX.

ESSAI SUR LA THÉORIE MOLÉCULAIRE DES GAZ.

42. Les gaz prennent le nom de *vapeurs* quand ils sont soumis à des pressions voisines de celles qu'on appelle leurs *tensions maximum*, et qui seraient nécessaires pour produire chez eux le brusque accroissement de densité constituant le passage à l'état liquide; dans cet état, ils obéissent, comme les liquides eux-mêmes, à des lois trop compliquées pour qu'il ne soit pas prématuré de chercher la forme de la fonction $F(r, \rho)$ qui représente leurs actions moléculaires; mais on conçoit que cette fonction tende vers une forme simple quand la densité ρ tend vers zéro, et se réduise sensiblement à cette forme pour ρ

très-petit, c'est-à-dire dans le cas des gaz éloignés de leurs points de liquéfaction. Comme d'ailleurs la fonction $F(r, \rho)$ doit croître lorsque ρ diminue, la forme la plus simple qu'elle puisse avoir est celle-ci :

$$(22) \quad \varphi = \frac{\chi(r)}{\rho}.$$

Nous appellerons *gaz parfaits* les fluides chez lesquels l'action moléculaire aurait exactement cette expression : une telle dénomination sera justifiée si nous démontrons que les gaz réels se rapprochent beaucoup, par toutes leurs propriétés connues, de ce type idéal. Or c'est ce que je me propose d'établir ici, et il ne sera même nullement nécessaire, pour cela, de faire varier d'un gaz à l'autre la forme, d'ailleurs inconnue, de la fonction $\chi(r)$, ce qui me porte à croire que l'action moléculaire est en effet représentée, chez tous les gaz assez éloignés de leurs points de condensation, par une seule et même formule (22).

43. Évaluons d'abord la pression exercée, à l'intérieur d'un gaz parfait, sur un élément plan quelconque. Nous considérerons, pour cela, deux éléments de volume matériels, exprimés par $d\omega$, $d\omega'$ quand toutes les molécules qui les composent occupent leurs situations moyennes, ayant pour masses respectives $\rho d\omega$, $\rho d\omega'$, et situés, l'un d'un côté, l'autre de l'autre de l'élément plan : nous appellerons r la distance des positions moyennes de leurs centres de gravité, $r + \Delta r$ la distance vraie de ces centres à l'époque t , distance dans laquelle la partie variable Δr et son carré Δr^2 sont, en moyenne, d'après les calculs du § V (n° 20), proportionnels au quotient de l'énergie moléculaire E_m d'un petit volume gazeux v par sa masse m . En développant par la série de Taylor la fonction $\chi(r + \Delta r)$ jusqu'aux termes du second degré inclusivement, et en observant d'ailleurs que la densité générale ρ , à l'intérieur d'une sphère de rayon R comprenant les deux éléments de volume $d\omega$, $d\omega'$, reste ce qu'elle serait si toutes les molécules se trouvaient constamment dans leurs situations moyennes, il vient, pour l'action respective des deux éléments de volume,

$$(23) \quad \rho d\omega d\omega' \chi(r) + \rho d\omega d\omega' [\chi'(r) \Delta r + \frac{1}{2} \chi''(r) \Delta r^2].$$

Considérons d'abord le second terme de cette expression, qui seul dépend des Δr , c'est-à-dire de la température τ . La parenthèse qu'il contient est, en moyenne, proportionnelle à $\frac{E_m}{m}$, d'après ce qui vient d'être dit au sujet des valeurs moyennes des Δr et de leurs carrés, et, comme ce terme est, en outre, affecté du facteur ρ , variable d'un gaz à l'autre, la somme des valeurs qu'il prend quand on applique l'expression (23) à toutes les actions moléculaires de même direction exercées à travers un élément plan d'une étendue donnée, est proportionnelle au produit $\rho \frac{E_m}{m}$, qui devient $\frac{E_m}{v}$, en y substituant à m son expression ρv . Par suite, la résultante totale des actions exercées dans tous les sens à travers un élément plan, et provenant des mêmes seconds termes, sera simplement égale, par unité de surface de l'élément plan, au produit de $\frac{E_m}{v}$ par un coefficient k dépendant de la forme de la fonction $\chi(r)$.

Le premier terme de (23) est la partie de l'action moléculaire qui seule subsiste quand la température absolue devient nulle. Ce terme introduit, dans l'expression de la pression exercée à travers un élément plan quelconque, une partie simplement proportionnelle au facteur ρ qu'il contient, et qui seul y varie d'un point à l'autre du gaz ou même d'un gaz à l'autre; mais on conçoit que cette partie puisse être négligeable à cause de la petitesse du facteur ρ , si les valeurs négatives de $\chi(r)$ y neutralisent sensiblement ses valeurs positives, ainsi que cela arrive pour des liquides soumis à des pressions assez peu considérables. C'est, en effet, ce qui a lieu; car l'ensemble des phénomènes concernant les gaz porte à croire que ces corps, privés de toute chaleur, sont incapables d'exercer des pressions mesurables. En réduisant donc la pression p à sa seconde partie et substituant au besoin à E_m sa valeur (14) (n° 26), il vient

$$(24) \quad p = k \frac{E_m}{v}, \quad \text{ou} \quad p v = k E_m = k e_m \tau.$$

Cette relation équivaut à la loi suivante, qui contient à la fois celles de Mariotte et de Gay-Lussac : *Le produit d'un petit volume gazeux*

par la pression qu'il exerce sur l'unité de surface des éléments plans passant par un quelconque de ses points est égal à un coefficient dont la valeur ne change pas d'un gaz à l'autre, multiplié par l'énergie actuelle moléculaire du volume considéré, c'est-à-dire par une quantité proportionnelle tout à la fois à la masse et à la température absolue du volume gazeux considéré.

44. Calculons actuellement l'énergie interne totale U du même volume gazeux. Nous n'aurons, pour cela, qu'à appliquer la formule (13) du § V (n° 22). L'action moléculaire φ étant ici donnée par (22), sa dérivée en r est

$$\frac{\chi'(r)}{\rho} - \frac{\chi(r)}{\rho^2} \frac{d\rho}{dr}, \quad \text{ou simplement } \frac{\chi'(r)}{\rho},$$

car la dérivée de ρ par rapport à r est négligeable, vu que la densité ne serait qu'extrêmement peu changée par des déplacements quelconques ou même par la suppression des deux molécules dont r désigne la distance. La fonction φ et sa dérivée en r sont donc, pour tous les gaz, les produits respectifs de deux mêmes fonctions $\chi(r)$, $\chi'(r)$ par l'inverse de la densité ρ , inverse qui est ici ce que j'ai appelé ϵ au § V (n° 20). D'autre part, la partie $\psi(r, r', \dots)$ de l'énergie potentielle moléculaire, qui ne dépend pas de la température, peut s'évaluer, en supposant constamment nulles les vibrations calorifiques, hypothèse qui donne, dans les deux équations (17) et (18) (n° 34), $dQ = 0$, $U = \psi$, et aussi $d\epsilon = 0$, puisque la pression p d'un gaz sans chaleur est sensiblement nulle. L'équation (17) devient donc $d\psi = 0$; la fonction ψ est une simple constante, dont on peut faire abstraction, et la formule (13), si l'on y remplace au besoin E_m et E_a par leurs valeurs (14) et (15), se réduit à

$$(25) \quad U = (1 + f)E_m + (1 + f')E_a = [(1 + f)e_m + (1 + f')e_a]_{MT}.$$

D'où les deux lois suivantes, qui reviennent à deux autres, trouvées expérimentalement, la première par M. Joule et la seconde par M. Regnault : *L'énergie interne totale d'un gaz parfait est : 1° indépendante de son volume, 2° proportionnelle à sa température absolue.*

45. Les gaz peuvent être classés en deux catégories, suivant que les vibrations atomiques y sont insensibles, ou suivant que ces mêmes vibrations y absorbent, au contraire, une fraction notable de l'énergie, ce qui annonce chez la molécule une tendance à la décomposition. Dans le premier cas, qui doit comprendre tous les gaz simples, on a $E_a = 0$, et, par suite, en éliminant E_m de (25) au moyen de (24),

$$(26) \quad U = \frac{1+f}{k} p v.$$

D'après cette relation, applicable seulement aux gaz dont les molécules sont chimiquement les plus stables, *tous les gaz simples, pris à volume égal et à la même pression, possèdent d'égales quantités d'énergie interne ou calorifique*. C'est la loi découverte expérimentalement par Delaroche et Bérard.

Des expériences célèbres de M. Regnault ont montré que cette loi ne s'applique pas bien au chlore et au brome, lesquels sont pour cela, dans les circonstances ordinaires, trop près de leurs points de condensation, mais qu'elle s'étend à l'oxyde de carbone et au bioxyde d'azote, gaz *permanents* ou voisins de l'état gazeux parfait, comme l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, et qui se trouvent en même temps, surtout le premier, suffisamment stables au point de vue chimique, c'est-à-dire tels que l'énergie actuelle atomique E_a y soit petite. D'autre part, elle ne s'applique pas à l'hydrogène protocarboné; car ce gaz, bien que permanent, est facilement décomposable par la chaleur. En général : 1° un gaz doit vérifier la loi exprimée par la formule (26), s'il résiste énergiquement à la liquéfaction et à la décomposition chimique, ce qui est le cas des cinq premiers gaz permanents cités plus haut et aussi, sensiblement, de l'acide chlorhydrique, dont la condensation et la *dissociation* sont, toutes les deux, difficiles à produire; 2° un gaz doit s'écarter, au contraire, de la même loi s'il est aisément liquéfiable ou décomposable, ou l'un et l'autre à la fois, comme le sont, à un plus haut degré que les précédents, l'acide carbonique, la vapeur d'eau, le protoxyde d'azote, l'hydrogène sulfuré, etc.

46. Je n'ai considéré jusqu'ici qu'un gaz homogène. S'il s'agit, au contraire, d'un mélange de plusieurs gaz, supposés d'abord à l'état

d'équilibre, c'est-à-dire sans courants intérieurs ou sans autres mouvements que les vibrations calorifiques, chacun d'eux paraît n'être soumis qu'à sa propre pression, ou se comporter comme s'il occupait seul l'espace dans lequel il est distribué, et les vapeurs elles-mêmes ne diffèrent pas, en cela, des gaz les plus éloignés de leurs points de condensation : seuls, les liquides ou les solides qui s'opposent à l'expansion du mélange subissent une pression égale à la somme de toutes celles qu'exercent les gaz mélangés. Il semble donc que des gaz différents ne réagissent les uns sur les autres, avec une grande intensité, qu'à des distances tout au plus comparables à leurs intervalles moléculaires moyens, en sorte qu'une molécule quelconque de l'un d'eux ne soit soumise qu'à l'action de celles de son espèce qui l'entourent, et, en outre, à l'action beaucoup plus faible des molécules des autres espèces qui s'en trouvent extrêmement rapprochées.

Mais, si l'un des gaz entre en mouvement, des résistances croissant avec la vitesse doivent se développer entre ses molécules et celles des autres gaz en présence ; car les rapprochements et, par suite, les conflits qui se produisent entre elles doivent être d'autant plus nombreux et d'autant plus considérables que la vitesse du gaz en mouvement est plus grande. Ainsi s'explique la lenteur relative avec laquelle se mélangent, ou se *diffusent* l'un dans l'autre, deux gaz mis en présence, malgré l'absence de pression statique exercée par l'un d'eux sur l'autre ; et cette lenteur est bien plus grande encore quand les gaz sont séparés par une cloison poreuse beaucoup plus résistante qu'aucun d'eux, telle, par exemple, qu'une couche de plâtre, une feuille de papier, une plaque de graphite. On peut voir, au § X d'un Mémoire *sur l'influence des frottements dans les mouvements réguliers des fluides* (*Journal de M. Liouville*, t. XIII, 1868), qu'il est facile d'établir théoriquement, de ce point de vue, la loi que M. Graham a expérimentalement trouvée, et d'après laquelle *la vitesse de diffusion de chaque gaz à travers la paroi poreuse est en raison inverse de la racine carrée de sa densité et indépendante de la présence des autres gaz.*

(Mémoire présenté à l'Académie des Sciences et des Lettres de Montpellier, le 8 juillet 1872, et publié la même année dans le Recueil des Mémoires de cette Académie.)
