

RÉFLEXIONS SUR LA THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ;

Par M. H. POINCARÉ.

§ 1. — INTRODUCTION.

La théorie cinétique des gaz laisse encore subsister bien des points embarrassants pour ceux qui sont accoutumés à la rigueur mathématique ; bien des résultats, insuffisamment précisés, se présentent sous une forme paradoxale et semblent engendrer des contradictions qui ne sont d'ailleurs qu'apparentes. Ainsi la notion d'un système de molécules, *molar geordnet* ou *molekular geordnet*, ne paraît pas définie avec une netteté suffisante.

L'un des points qui m'embarrassaient le plus était le suivant : il s'agit de démontrer que l'entropie va en diminuant, mais le raisonnement de Gibbs semble supposer qu'après avoir fait varier les conditions extérieures on attend que le régime soit établi avant de les faire varier de nouveau. Cette supposition est-elle essentielle, ou en d'autres termes, pourrait-on arriver à des résultats contraires au principe de Carnot en faisant varier les conditions extérieures trop vite pour que le régime permanent ait le temps de s'établir ? J'ai voulu éclaircir la question, sinon dans le cas général, au moins dans certains cas particuliers, plus simples que ceux qui sont réalisés dans la nature.

On verra plus loin ce que sont les gaz simplifiés que j'appelle gaz à une dimension, et dont l'étude, beaucoup moins compliquée que celle des gaz proprement dits, permet de mieux comprendre la raison et la portée de certains résultats paradoxaux.

Avant d'aller plus loin, je voudrais préciser le sens de l'intégrale par laquelle on a coutume de représenter l'entropie et faire à son sujet certaines distinctions qui me seront nécessaires dans la suite.

Soient x_1, x_2, \dots, x_n , les quantités qui définissent l'état d'un système matériel, et

$$(1) \quad \frac{dx_i}{dt} = X_i,$$

les équations différentielles auxquelles satisfont ces quantités. Nous

supposerons que ces variables x ont été choisies de telle sorte que :

$$(2) \quad \sum \frac{\partial X_i}{\partial x_i} = 0.$$

C'est ce qui arrivera si ces variables sont les coordonnées rectangulaires des divers points matériels et les composantes de leurs vitesses.

Un système de valeurs des variables x_1, x_2, \dots, x_n constitue ce que Gibbs appelle une *phase* ; l'ensemble de toutes les phases satisfaisant à certaines inégalités s'appelle un domaine ; l'intégrale $n^{\text{p}^{\text{le}}}$:

$$\int dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

étendue à ce domaine, est ce que Gibbs appelle l'*extension en phase* de ce domaine. J'écrirai ordinairement $d\tau$ au lieu du produit $dx_1 dx_2 \dots dx_n$.

Soit alors $Pd\tau$ la probabilité pour que le système se trouve dans un certain domaine infiniment petit dont l'extension en phase est $d\tau$; alors l'entropie est généralement représentée par l'intégrale

$$(3) \quad \int P \log Pd\tau,$$

étendue à toutes les phases.

Alors l'intégrale :

$$\int Pd\tau,$$

étendue à un domaine fini quelconque, représente la probabilité pour que le système se trouve dans ce domaine, d'où il résulte que l'on a :

$$(4) \quad \int Pd\tau = 1,$$

si l'intégrale est étendue à toutes les phases. De même, si φ est une fonction quelconque des variables x , la valeur probable de la fonction φ sera représentée par l'intégrale :

$$(5) \quad \int \varphi Pd\tau,$$

étendue à toutes les phases.

Mais il faut insister sur le sens à attacher à la fonction P ainsi qu'aux intégrales (3), (4) et (5). Nous pouvons d'abord supposer que l'on a un nombre très grand de systèmes semblables; c'est ce qui arrive dans le cas des gaz à une dimension, où chaque molécule peut être regardée comme un pareil système; c'est ce qui arrive encore dans le cas des gaz ordinaires, où l'on peut envisager un grand nombre de systèmes qui ne diffèrent les uns des autres que parce que les différentes molécules du gaz y sont permutées entre elles d'une manière quelconque. Nous pouvons supposer, de plus, que les conditions initiales du mouvement sont entièrement connues pour chacun de ces systèmes, et qu'il en est de même, par conséquent, de la situation du système à un instant quelconque. Dans ce cas la probabilité pour qu'un système se trouve dans un domaine donné à un instant donné n'est autre chose que le rapport du nombre des systèmes qui se trouvent à cet instant dans ce domaine au nombre total des systèmes. C'est ce que j'appellerai l'*hypothèse discontinue*.

Je puis supposer au contraire que, pour chaque système, les conditions initiales du mouvement ne sont pas entièrement connues, et que nous pouvons seulement évaluer la probabilité pour qu'à l'origine du temps le système envisagé se trouve dans un certain domaine; la situation du système à un instant ultérieur ne sera donc pas non plus entièrement connue; tout ce que nous pourrons faire, ce sera d'évaluer la probabilité pour qu'à cet instant le système se trouve dans un domaine donné très petit dont l'extension en phase soit $d\tau$; nous représenterons cette probabilité par $p d\tau$ et, en général, p sera une fonction continue des x . Si, au lieu d'un seul système, nous avons, comme tout à l'heure, un très grand nombre de systèmes semblables, la probabilité pour qu'un système soit dans le domaine $d\tau$ sera :

$$P d\tau = \frac{\sum p}{N} d\tau,$$

N étant le nombre total des systèmes, et P sera encore une fonction continue des x . Cette probabilité sera donc le rapport du nombre *probable* des systèmes qui se trouvent à cet instant dans ce domaine au nombre total des systèmes. C'est là ce que j'appellerai l'*hypothèse continue*.

Soit maintenant un domaine fini D dont l'extension en phase soit δ ; soit $\Pi\delta$ la probabilité pour que le système soit dans ce

domaine. Si le domaine δ devient de plus en plus petit, de façon à se réduire finalement à un domaine $d\tau$ infiniment petit, qu'arrivera-t-il de Π ? Le résultat est bien différent dans les deux hypothèses : dans l'hypothèse discontinue, Π tendra vers zéro ou vers $+\infty$, suivant qu'il n'y aura pas effectivement ou qu'il y aura un système au centre du domaine $d\tau$; il n'y aura pas de milieu; dans l'hypothèse continue, Π tendra vers la fonction continue P que nous venons de définir.

Les intégrales (3), (4), (5), sont, par définition, les limites des sommes :

$$\Sigma \Pi \log \Pi \cdot \delta, \quad \Sigma \Pi \delta, \quad \Sigma \varphi \Pi \delta,$$

étendues à un certain nombre de domaines, qui, à eux tous, contiennent toutes les phases possibles; ici δ représente l'extension en phase d'un de ces domaines et $\Pi \delta$ la probabilité correspondante. Les intégrales sont les limites vers lesquelles tendent ces sommes quand les domaines deviennent de plus en plus petits.

Dans l'hypothèse discontinue, cette limite est *infinie* en ce qui concerne l'intégrale (3), c'est-à-dire l'entropie, tandis que les deux autres intégrales se comportent comme des intégrales ordinaires.

Adoptons donc l'hypothèse continue. Il y aura néanmoins des cas où la somme $\Sigma \Pi \log \Pi \delta$ différera notablement de sa limite, tandis que les deux autres sommes différeront fort peu de la leur. Supposons, en effet, que les domaines δ soient très petits, et que cependant dans chacun d'eux la fonction P , quoique continue, prenne des valeurs très différentes; c'est ainsi, par exemple, que, si a est très petit, la fonction $\sin \frac{x}{a}$, quoique continue, peut prendre des valeurs très différentes dans le domaine défini par les inégalités $x_0 < x < x_0 + b$, lorsque b , quoique très petit d'une manière absolue, est grand par rapport à a . Dans ce cas l'expression $\Pi \log \Pi \delta$, relative à l'un de ces domaines, pourra différer beaucoup de l'intégrale :

$$\int P \log P d\tau,$$

étendue à ce domaine. Au contraire, on aura par définition pour ce même domaine :

$$\Pi \delta = \int P d\tau,$$

et, si le domaine est assez petit pour que la fonction φ n'y varie pas

beaucoup, $\varphi \Pi \delta$ sera sensiblement égal à :

$$\int \varphi P d\tau.$$

Nous sommes ainsi conduits à distinguer l'*entropie grossière* de l'*entropie fine*.

Faisons décroître les domaines δ ; si nous poussons jusqu'à la limite, la limite de $\Sigma \Pi \log \Pi \delta$ sera l'*entropie fine* ; elle sera finie dans l'hypothèse continue.

Si, au contraire, nous nous arrêtons quand les domaines δ sont devenus assez petits pour que nos moyens d'investigation habituels ne nous permettent pas de discerner deux phases intérieures à un même domaine, nous aurons l'*entropie grossière*. C'est l'*entropie grossière* qu'on envisage habituellement en physique.

L'entropie grossière est toujours plus petite que l'entropie fine.

Si en effet nous divisons un domaine δ en deux domaines partiels δ_1 et δ_2 , et si les probabilités correspondantes sont $\Pi \delta$ pour le domaine total, $\Pi_1 \delta_1$ et $\Pi_2 \delta_2$ pour les domaines partiels, on aura :

$$\delta = \delta_1 + \delta_2, \quad \Pi \delta = \Pi_1 \delta_1 + \Pi_2 \delta_2$$

et, par conséquent :

$$\Pi \log \Pi \cdot \delta < \Pi_1 \log \Pi_1 \cdot \delta_1 + \Pi_2 \log \Pi_2 \cdot \delta_2.$$

La somme $\Sigma \Pi \log \Pi \delta$ va donc toujours en augmentant quand on subdivise les domaines δ .

On sait que l'*entropie grossière* des physiciens va toujours en diminuant, *au moins quand on laisse au régime le temps de s'établir*. Au contraire nous allons voir que l'*entropie fine* demeure toujours *constante*.

Et en effet la fonction P satisfait aux équations différentielles évidemment équivalentes à cause de la relation (2) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} + \sum X_i \frac{\partial P}{\partial x_i} &= 0, \\ \frac{\partial P}{\partial t} + \sum \frac{\partial P X_i}{\partial x_i} &= 0; \end{aligned}$$

soit alors

$$S = \int P \log P d\tau = \int f(P) d\tau$$

l'entropie fine ; on aura :

$$\frac{dS}{dt} = \int f(P) \frac{\partial P}{\partial t} d\tau$$

ou

$$\frac{dS}{dt} = - \sum \int f(P) X_i \frac{\partial P}{\partial x_i} d\tau$$

ou à cause de (2) :

$$\frac{dS}{dt} = - \sum \int f(P) X_i \frac{\partial P}{\partial x_i} d\tau - \sum \int f(P) \frac{\partial X_i}{\partial x_i} d\tau$$

$$\frac{dS}{dt} = - \sum \int \frac{\partial}{\partial x_i} [X_i f(P)] dx_1 dx_2 \dots dx_n.$$

L'intégration par parties montre que cette dernière intégrale est nulle.

C. Q. F. D.

Les propriétés de l'entropie fine diffèrent donc beaucoup de celles de l'entropie grossière. On verra plus loin le parti qu'on peut tirer de ce fait.

§ 2. — LE PROBLÈME DES PETITES PLANÈTES.

Nous commencerons par traiter un problème analogue à celui de la théorie des gaz, mais beaucoup plus simple.

Supposons un très grand nombre de petites planètes décrivant des orbites circulaires (sans excentricité ni inclinaison, ni sans aucune perturbation bien entendu) ; soit l la longitude de l'une d'elles, et ω sa vitesse angulaire, de telle sorte que :

$$l = l_0 + \omega t, \quad \omega = C^{\text{te}}.$$

De cette façon l'extension en phase est représentée par l'intégrale

$$\int dl d\omega = \int dl_0 d\omega.$$

Il s'agit de montrer qu'au bout d'un temps suffisamment long les longitudes de ces petites planètes seront uniformément distribuées.

Soit en effet, à l'instant 0,

$$f(l_0, \omega) dl_0 d\omega$$

le nombre des petites planètes dont la longitude est entre l_0 et $l_0 + dl_0$ et la vitesse angulaire entre ω et $\omega + d\omega$. Le nombre des petites planètes étant supposé très grand, nous pourrions traiter ce cas comme si dl_0 et $d\omega$ étaient des différentielles infiniment petites et f une fonction continue.

Soit alors

$$J = \int \cos(ml + h) f(l_0, \omega) dx_0 d\omega$$

une intégrale égale au nombre des planètes multiplié par la valeur moyenne de $\cos(ml + h)$. Il s'agit de démontrer que J tend vers zéro quand t croît indéfiniment. Or nous avons :

$$\cos(ml + h) = \cos(ml_0 + m\omega t + h) = \frac{d}{d\omega} \frac{\sin(ml_0 + m\omega t + h)}{mt}.$$

Nous avons donc, en intégrant par parties par rapport à ω :

$$J = -\frac{1}{mt} \int \sin(ml + h) \frac{df}{d\omega} dl_0 d\omega.$$

Or $\frac{df}{d\omega}$ est fini, puisque nous supposons la fonction f continue, de sorte que J tend vers zéro quand t augmente.

C. Q. F. D.

Occupons-nous de concilier ce résultat avec les lois ordinaires de la Mécanique. Ces lois nous apprennent d'abord que, dans certaines conditions, si un système a passé par un état, il repassera une infinité de fois infiniment près de cet état. C'est bien ce qui arrive ici ; supposons que toutes les vitesses angulaires ω soient commensurables entre elles et qu'au temps 0 toutes les longitudes des l_0 soient nulles et toutes les planètes en conjonction. Soit ε la commune mesure de toutes les vitesses ω .

Alors aux époques $\frac{2\pi}{\varepsilon}, \frac{4\pi}{\varepsilon}, \dots$, toutes les planètes se retrouveront de nouveau en conjonction.

Si les ω ne sont pas commensurables, la conjonction de toutes les planètes ne peut être réalisée qu'une fois d'une façon rigoureuse, mais la théorie des fractions continues nous montre qu'elle le sera

une infinité de fois avec une approximation aussi grande qu'on le veut.

Si les planètes sont très nombreuses et que les vitesses angulaires ω soient commensurables, leur commune mesure ϵ ne pourra être que très petite, de sorte que l'intervalle de temps qui s'écoule entre deux conjonctions consécutives et qui est $\frac{2\pi}{\epsilon}$ sera très grand. De même, si les ω ne sont pas commensurables, l'intervalle de temps qui s'écoulera entre deux conjonctions *approchées* consécutives sera d'autant plus grand que les planètes seront plus nombreuses et, d'autre part, que l'approximation exigée sera plus grande.

L'analyse qui précède montrerait que J tend toujours vers zéro et par conséquent qu'une conjonction même approchée ne peut se produire qu'une fois ; mais c'est parce que cette analyse suppose les planètes *infiniment* nombreuses. Quelque nombreuses qu'elles soient, il y aura un retour de la conjonction ; mais, comme le délai au bout duquel ce retour doit se réaliser croît avec le nombre des planètes, il devient infini quand ce nombre est lui-même regardé comme infini. Il n'y a donc pas de contradiction.

Venons à ce qui concerne la réversibilité. Si la longitude initiale avait été $-l_0$ au lieu de l_0 , la longitude à l'époque $-t$ aurait été :

$$-l_0 - \omega t = -l.$$

Envisageons donc une fonction paire de l , et par exemple faisons $h = 0$ dans l'expression de J , de telle façon que

$$J = \int f \cos ml dl_0 d\omega.$$

Formons d'autre part une autre fonction J' en posant :

$$J' = \int f' \cos ml' dl_0 d\omega, \quad f' = f(-l_0, \omega).$$

Il est clair d'après ce qui précède que

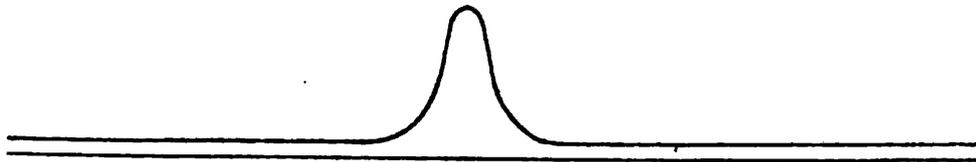
$$J'(t) = J(-t),$$

de sorte que la fonction J' repassera dans l'ordre inverse par les mêmes phases que la fonction J . C'est en cela que consiste la réversibilité dans le problème qui nous occupe.

Cette réversibilité est-elle en contradiction avec les résultats que nous venons d'obtenir ?

Il suffit de revenir à l'expression de J donnée plus haut et qui contient t au dénominateur. Nous voyons que J tend vers zéro aussi bien quand t tend vers $-\infty$ que quand t tend vers $+\infty$.

La courbe de J en fonction de t serait de la forme suivante avec un pointement au milieu et la courbe s'écartant très peu de $J = 0$, sauf pour t très voisin de zéro. La symétrie de cette courbe nous montre la réversibilité, ce qui est en concordance avec ce qui précède. Si les molécules, au lieu d'être infiniment nombreuses, sont seulement très nombreuses, il y aura plusieurs pointements, séparés par des intervalles où la courbe s'écarte très peu de $J = 0$; mais ces intervalles sont tellement longs que cela revient pratiquement au même que s'il n'y avait qu'un seul pointement. Ces longs intervalles seront ce que j'appellerai le *temps de retour*.



Au lieu de former la fonction J à l'aide de l'expression $\cos (ml + h)$, nous pouvons la former à l'aide d'une fonction quelconque de l et de ω que nous appellerons $F(l, \omega)$ et qui sera assujettie seulement aux conditions

$$F(l + 2\pi, \omega) = F(l, \omega), \quad \int_0^{2\pi} F(l, \omega) dl = 0;$$

on a alors :

$$J = \int F(l, \omega) f(l_0, \omega) \cdot dl_0 d\omega;$$

supposons par exemple :

$$F(l, \omega) = (\cos ml + h) \varphi(\omega);$$

l'intégration par parties nous donnera encore :

$$J = -\frac{1}{mt} \int \sin(ml + h) \left[f \frac{d\varphi}{d\omega} + \varphi \frac{df}{d\omega} \right] dl_0 d\omega,$$

de sorte que J tendra encore vers zéro pour $t = \pm\infty$ et que la forme générale de la courbe restera la même. Il en sera de même si nous

prenons :

$$F(l, \omega) = \cos ml \varphi(\omega) + \sin ml \psi(\omega).$$

Mais il peut se faire que le pointement se trouve déplacé. Supposons, par exemple, que les planètes se trouvent à peu près en conjonction à l'époque zéro, de telle façon que $f(l_0, \omega)$ soit beaucoup plus grand pour l_0 voisin de zéro que pour les autres valeurs de l_0 ; alors, si nous prenons $F(l, \omega) = \cos ml$, le pointement aura lieu pour $t = 0$; mais, si nous prenons

$$F(l, \omega) = \cos ml \cos m\omega\tau + \sin ml \sin m\omega\tau,$$

le pointement aura lieu pour $t = \tau$. Si donc t est très grand, la répartition des planètes *paraît* uniforme, ce qui veut dire que J est sensiblement nul, quelle que soit la fonction $F(l, \omega)$, *pourvu toutefois que cette fonction satisfasse à la condition suivante :*

Il faut que la dérivée dF soit finie et par conséquent petite par rapport à t .

L'uniformité n'est cependant qu'apparente, puisque J ne serait plus nulle si la fonction F ne satisfaisait pas à cette condition.

Ainsi la distribution paraîtra uniforme et sans tendance systématique pour un œil grossier; il n'y aura pas d'*organisation apparente*. Et cependant il y aura une *organisation latente*, car si nous prenons $\tau = t$, et

$$F(l, \omega) = ml \cos m\omega\tau + \sin ml \sin m\omega\tau,$$

nous voyons que J n'est pas nulle. Les planètes qui, à l'époque zéro, se trouvaient sensiblement en ligne droite, se trouvent maintenant réparties sur une spirale, mais les spires de cette spirale sont trop serrées pour pouvoir être discernées.

Nous pouvons encore présenter la chose sous un autre biais. Soit N le nombre des planètes, telles que l et ω satisfassent à un certain nombre d'inégalités :

$$\Phi_i(l, \omega) > 0.$$

Considérons maintenant les inégalités *inverses*, c'est-à-dire les inégalités

$$\Phi_i(-l, \omega) > 0,$$

et soit N' le nombre des planètes qui y satisfont.

Nous savons qu'à l'instant zéro les planètes étaient sensiblement en conjonction. Il résulte de ce qui précède qu'à l'instant t , si t est

positif et assez grand, la valeur probable de N sera égale à celle de N' , pourvu que les dérivées de Φ_i soient finies et petites par rapport à t .

Mais il ne faudrait pas en conclure qu'un état (l, ω) est précisément aussi probable que l'état *inverse* $(-l, \omega)$; car l'égalité des valeurs probables de N et de N' ne subsiste pas si les fonctions Φ_i sont choisies de façon que leurs dérivées soient du même ordre que t . Nous reviendrons sur ce point.

§ 3. — LE GAZ A UNE DIMENSION.

On peut passer immédiatement du problème précédent à un cas se rapprochant déjà un peu plus de la théorie cinétique des gaz. Imaginons un gaz formé de molécules enfermées dans un vase en forme de parallépipède rectangle. Toutes les trajectoires de ses molécules sont initialement parallèles entre elles et à l'une des arêtes de ce parallépipède que nous prendrons pour axe des x . Dans ces conditions les molécules ne se choqueront jamais, elles ne rencontreront jamais les parois du vase, sauf celles qui sont perpendiculaires à l'axe des x , et, quand elles rencontreront ces dernières, elles les frapperont normalement, de sorte que leurs trajectoires, après réflexion, seront les mêmes qu'avant la réflexion, mais parcourues en sens contraire.

Nous pouvons supposer aussi que les centres de toutes les molécules parcourent une même droite qui sera l'axe des x ; dans ce cas, elles se choqueront, mais leurs chocs mutuels ne changeront rien à l'état du gaz, parce qu'après s'être choquées elles échangeront leurs vitesses, chacune d'elles prenant la vitesse qu'avait l'autre avant le choc, de sorte que finalement tout se passera comme si, au lieu de s'être choquées, elles s'étaient traversées. Les deux images sont équivalentes; la seconde nous donne ce qu'on pourrait appeler *un gaz à une dimension*.

Soitalors

$$x = 0, \quad x = \pi,$$

les deux parois sur lesquelles s'effectue la réflexion; soit x l'abscisse d'une molécule quelconque; nous allons définir sa *longitude*, et pour cela nous ferons la convention suivante: à un même point situé à l'intérieur du vase, nous pourrions attribuer indifféremment la longi-

tude x égale à son abscisse ou la longitude $-x$, ou encore $2\pi \pm x$, ou enfin $2K\pi \pm x$. Un point sera entièrement déterminé par sa longitude et par la condition que son abscisse soit comprise entre zéro et π .

Cela posé, la longitude l d'une molécule sera égale à son abscisse x , si cette molécule n'a encore subi aucune réflexion depuis l'instant zéro; on aura $l = -x$ si elle a subi une réflexion sur la paroi $x = 0$; on aura $l = 2\pi - x$ si elle a subi une réflexion sur la paroi $x = \pi$, Plus généralement on aura après un nombre quelconque de réflexions :

$$l = 2K\pi + \varepsilon x,$$

ε étant égal à ± 1 , et K à un entier, et de telle façon que ε change de signe à chaque réflexion, et que K ne change pas après une réflexion sur $x = 0$ et se change en $K - \varepsilon$ après une réflexion sur $x = \pi$; ε étant la valeur de cette quantité *avant* la réflexion.

Dans ces conditions, comme la vitesse d'une molécule quelconque reste constante en grandeur et change de signe à chaque réflexion, la dérivée

$$\frac{dl}{dt} = \omega$$

reste constante pour chaque molécule.

(Il va sans dire que, si j'adopte la seconde image, celle du gaz à une dimension où les molécules échangent leurs vitesses quand elles se choquent, la proposition précédente ne sera vraie que si l'on convient d'attribuer à chaque molécule une individualité, qu'elle échangera avec celle de sa voisine au moment du choc, de la même façon qu'elles échangent leurs vitesses.)

L'extension en phase est encore représentée par $\int dld\omega$.

Les lois du mouvement de nos molécules sont donc les mêmes que celles des planètes dans le paragraphe précédent; il est inutile d'y revenir; nous voyons entre autres choses que, quelle que soit la distribution initiale, au bout d'un temps suffisamment long le gaz paraîtra homogène.

Mais jusqu'ici nous avons supposé que les molécules gazeuses n'étaient soumises à aucune force extérieure. Il convient maintenant d'étudier l'influence d'une pareille force. Supposons que chaque molécule soit soumise à une force extérieure de telle façon que

l'on ait :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{dz}{dx},$$

$\varphi(x)$ étant la fonction des forces; nous pourrions appeler cette fonction des forces $\eta'(l)$, en convenant que $\varphi(l) = \eta'(l)$, si l est compris entre 0 et π , et que $\eta'(l) = \varphi(2K\pi \pm l)$, si $2K\pi \pm l$ est compris entre 0 et π , et alors l'équation du mouvement devient :

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{d^2l}{dt^2} = \frac{d^2\eta}{dl^2},$$

et l'équation des forces vives s'écrira, en posant $\theta = -2\eta'$,

$$\omega^2 + \theta(l) = \omega_0^2,$$

ω_0 étant une constante pour chacune des molécules.

Si nous intégrons les équations du mouvement, nous trouverons :

$$l = \psi(\xi, \omega_0),$$

en posant

$$\xi = \omega_0 t + \xi_0.$$

ξ_0 étant une nouvelle constante d'intégration. Soit alors

$$f(\xi_0, \omega_0) d\xi_0 d\omega_0$$

le nombre des molécules pour lesquelles les deux constantes d'intégration sont respectivement comprises entre ξ_0 et $\xi_0 + d\xi_0$ et entre ω_0 et $\omega_0 + d\omega_0$.

Formons alors l'intégrale :

$$J = \int \cos(m\xi + h) f(\xi_0, \omega_0) d\xi_0 d\omega_0;$$

l'intégration par parties nous donnera encore :

$$J = -\frac{1}{mt} \int \sin(m\xi + h) \frac{df}{d\omega_0} d\xi_0 d\omega_0,$$

ce qui montre que J tend vers zéro pour $t = \pm\infty$. Cela signifie que, au bout d'un temps t suffisamment long, le nombre ou le nombre probable des molécules contenues à l'intérieur d'un certain domaine est représenté par l'intégrale :

$$N = \int \Omega^{(0)} d\xi d\omega_0$$

étendue à ce domaine, $\Omega^{(0)}$ étant fonction seulement de ω_0 . Dans le cas particulier où il n'y a pas de corps troublant, et où $\theta = 0$, $\omega_0 = \omega$,

$\xi = l$, nous écrivons $= N \int \Omega dl d\omega$, où Ω dépend seulement de ω . Il faut transformer cette intégrale en revenant aux variables l et ω_0 . On trouve :

$$N = \int \frac{\Omega^{(0)}}{\frac{dl}{d\xi}} dl d\omega_0 = \int \frac{\Omega^{(0)}\omega_0}{\omega} dl d\omega_0 = \int \frac{\Omega^{(0)}\omega_0}{\sqrt{\omega_0^2 - \theta(l)}} dl d\omega_0.$$

On en déduit également $N = \int \Omega^{(0)} dl d\omega$, ce qui montre que $\Omega^{(0)}$ n'est autre chose, à un facteur constant près, que la fonction P du paragraphe 1.

Pour une même valeur de ω_0 , la densité du gaz est donc inversement proportionnelle à $\sqrt{\omega_0^2 - \theta(l)}$; c'est-à-dire qu'elle est d'autant plus grande que $\theta(l)$ est plus grand. Donc le gaz se condense dans la partie où la fonction des forces est maximum; si par exemple la force agissante est la pesanteur, le gaz se condense *vers le haut*. C'est là une propriété paradoxale des gaz à une dimension.

Mais nous devons observer qu'elle n'est vraie que si toutes les molécules, ou du moins la plupart d'entre elles, vont d'une paroi à l'autre. Il n'en serait pas ainsi si ω_0^2 était plus petit que le maximum de $\theta(l)$: dans ce cas, on ne pourrait donner à l que des valeurs telles que $\theta(l)$ soit plus petit que ω_0^2 ; il y aurait une région du vase où il n'y aurait aucune molécule admettant cette valeur de ω_0 , et (ce serait la région inférieure dans le cas de la pesanteur) une autre région où il y en aurait, mais avec une densité variable, la densité croissant à mesure qu'on se rapproche de la limite des deux régions.

Tout dépend donc du nombre des molécules pour lesquelles la constante d'intégration est comprise entre ω_0 et $\omega_0 + d\omega_0$. Ce nombre est donné par la formule précédente, qui devient :

$$d\omega_0 \int_0^{\pi} \frac{\Omega^{(0)}\omega_0}{\sqrt{\omega_0^2 - \theta(l)}} dl.$$

Donc tout dépend de la fonction $\Omega^{(0)}$, et on conçoit qu'on puisse choisir cette fonction de telle façon que le gaz, sous l'influence de la pesanteur, par exemple, se condense vers le bas, et non pas vers le haut du vase.

§ 4. — VARIATIONS D'UN GAZ A UNE DIMENSION.

La force qui engendre la fonction des forces $\theta(l)$ est due à l'action des corps extérieurs ; si la position de ces corps extérieurs varie, la fonction $\theta(l)$ variera également et il en sera de même, par conséquent, de l'état du gaz. Nous supposerons pour simplifier un seul corps extérieur C attirant les molécules gazeuses d'après la loi de Newton ou une loi analogue.

Supposons que le corps C soit d'abord trop éloigné pour exercer aucune action ; alors $\theta(l)$ est nul, et au bout d'un temps suffisamment long la distribution des molécules deviendra homogène, et sa densité dans le vase sera constante.

A l'époque t_0 , j'approche brusquement le corps C ; la fonction $\theta(l)$ cesse d'être nulle ; au bout d'un temps suffisant, les molécules vont prendre une nouvelle distribution définie par les équations du paragraphe précédent. Si nous supposons que toutes les molécules soient animées de vitesses assez grandes, les constantes ω_0^2 seront toutes plus grandes que le maximum de $\theta(l)$, et alors, en vertu du résultat paradoxal démontré au paragraphe précédent, la densité du gaz, dans sa distribution finale, sera d'autant plus grande qu'on sera dans une région du vase plus éloignée du corps C.

A l'époque t_1 , j'éloigne brusquement le corps C ; la fonction $\theta(l)$ redevient nulle, et au bout d'un temps suffisant, la distribution des molécules redevient homogène. Quand nous avons approché le corps C, ce corps, attiré par les molécules gazeuses, a subi un travail positif tendant à accroître sa force vive ; au contraire, quand, à l'époque t_1 , nous avons écarté ce corps, il a subi un travail négatif. Mais, en valeur absolue, le travail positif est plus grand que l'autre. En effet, à l'époque t_0 , la densité du gaz était homogène ; au contraire, à l'époque t_1 , elle était plus grande dans les parties du vase les plus éloignées de C ; le gaz en moyenne s'était écarté de C et exerçait sur ce corps une attraction moindre.

Le travail total des forces appliquées à C est donc positif, et, en vertu du principe de la conservation de l'énergie, il faut que la température du gaz ait diminué. Il y a donc eu transformation de chaleur en travail. Ce résultat semble en contradiction avec le principe de Carnot. Mais, bien entendu, cette contradiction n'est qu'apparente. Dans un gaz à une dimension, soustrait à toute action extérieure,

les molécules conservent leur vitesse initiale ω ; il n'y a donc pas de tendance à la réalisation de la loi de Maxwell. La fonction que nous avons appelée Ω au paragraphe précédent peut être choisie d'une façon quelconque, et, une fois choisie, elle reste indéfiniment la même. Si nous approchions, puis que nous éloignons le corps C, la fonction Ω n'est plus la même après l'opération. Les vitesses ω ont diminué en moyenne, puisque la température a baissé, mais de plus elles ont eu une tendance à s'égaliser, et cela fait compensation, l'entropie du gaz dépendant non seulement de la température, mais encore de la fonction Ω , c'est-à-dire de la façon dont les vitesses sont distribuées.

Cela nous montre en même temps que les propriétés paradoxales du gaz à une dimension sont intimement liées à la constance des vitesses, c'est-à-dire à cette indépendance des molécules qui fait que chacune d'elles conserve sa vitesse, sans chercher à la mettre d'accord avec celles de ses voisines.

Bien que le phénomène se présente sous une forme, pour ainsi dire, inverse de la forme habituelle, il n'en est pas moins irréversible, et il va par conséquent nous permettre de mieux analyser les causes de l'irréversibilité universelle. On serait tenté de raisonner comme il suit : quel est, à l'époque $\frac{t_0 + t_1}{2}$, le nombre probable N des molécules dont la longitude l et la constante ω_0 satisfont à un certain nombre d'inégalités :

$$\Phi_l \left(l, \frac{\omega_0}{dt} \right) > 0 ?$$

Il sera représenté par l'intégrale :

$$N = \int \frac{\Omega^{(0)} \omega_0}{\sqrt{\omega_0^2 - \theta(l)}} dld\omega_0,$$

étendue au domaine défini par ces inégalités. Comme $\theta(l) = \theta(-l)$, cette intégrale ne changera pas quand on remplacera nos inégalités par les inégalités inverses :

$$\Phi_l(-l, \omega_0) > 0.$$

On serait tenté de conclure que l'état (l, ω_0) est précisément aussi probable que l'état inverse (l, ω_0) où les molécules occupent les mêmes positions, mais avec des vitesses de sens contraire. Or si, à

l'instant $\frac{t_0 + t_1}{2}$, nous renversons ainsi toutes les vitesses, le gaz passera par les mêmes états que dans l'hypothèse primitive, mais dans l'ordre inverse, c'est-à-dire que l'état qu'il avait dans la première hypothèse à l'instant $\frac{t_0 + t_1}{2} + h$, il l'aura dans la deuxième hypothèse à l'instant $\frac{t_0 + t_1}{2} - h$. En particulier, au lieu d'être plus chaud à l'époque t_0 qu'à l'époque t_1 , il sera plus froid.

Il y aurait donc réversibilité, et le phénomène inverse serait précisément aussi probable que le phénomène direct. Mais il n'en est rien. Nous savons que, à l'époque t_0 , le gaz avait une densité homogène; pour que les états (l, ω_0) et $(-l, \omega_0)$ soient précisément aussi probables, il faudrait que le nombre probable N défini plus haut ne changeât pas quand on change l en $-l$. Or cela n'est vrai que si les dérivées des fonctions Φ_l (premiers membres des inégalités) sont finies; cela ne serait plus vrai si elles sont très grandes, de l'ordre de l'intervalle $\frac{t_1 - t_0}{2}$. C'est ce que nous avons déjà expliqué à la fin du paragraphe 2, et c'est ce qui explique le paradoxe. Si, à l'instant $\frac{t_0 + t_1}{2}$, le système n'avait ni organisation apparente, ni organisation latente, les deux états inverses seraient également probables. Mais, s'il perd promptement toute organisation apparente, il conserve longtemps une organisation latente, et il ne la perdrait que si le temps $\frac{t_1 - t_0}{2}$ était comparable à ce que j'ai appelé au paragraphe 2 le *temps de retour*.

§ 5. — CALCUL COMPLET DANS UN CAS PARTICULIER.

Mais, avant d'aller plus loin, je vais chercher avec plus de détails ce que devient la distribution des vitesses après le processus que nous venons de décrire. A l'instant t_0 , le nombre des molécules satisfaisant à certaines inégalités est représenté par l'intégrale :

$$\int \Omega dl d\omega,$$

étendue au domaine défini par ces inégalités, et Ω ne dépend que de ω .

A l'instant t_1 , la longitude et la vitesse de la molécule (qui étaient l

et ω à l'époque t_0) sont devenues l' et ω' , et l'on a :

$$\omega^2 + \theta(l) = \omega'^2 + \theta(l').$$

La distribution se fait maintenant en raison inverse de la vitesse ω' ; ainsi les $\Omega dld\omega$ molécules, dont la longitude et la vitesse étaient à l'instant t_0 comprises entre l et $l + dl$ et entre ω et $\omega + d\omega$, sont maintenant réparties de façon qu'il y en ait

$$\frac{K}{\omega'} dl' dld\omega$$

dont la longitude soit comprise entre l' et $l' + dl'$; K est une constante ne dépendant que de l et de ω , et l'on a par conséquent :

$$(1) \quad K \int_0^{2\pi} \frac{dl'}{\omega'} = \Omega,$$

ce qui détermine K . Le nombre des molécules dont la longitude et la vitesse sont à l'instant t_1 comprises entre l' et $l' + dl'$ et entre ω' et $\omega' + d\omega'$ est alors :

$$\int \frac{K dl' dld\omega}{\omega'} = \int \frac{K dl' dld\omega'}{\omega}.$$

On doit intégrer par rapport à l seulement de 0 à 2π ; si l'on veut le nombre des molécules dont la vitesse est comprise entre ω' et $\omega' + d\omega'$, on intégrera de 0 à 2π par rapport à l et à l' ; le résultat de cette intégration devra s'appeler :

$$2\pi\Omega'd\omega',$$

d'où :

$$(2) \quad 2\pi\Omega' = \iint \frac{dldl'}{\omega},$$

et nous fera connaître la nouvelle répartition des vitesses.

Pour pouvoir pousser le calcul jusqu'au bout, nous allons supposer θ très petit; nous écrirons θ et θ' au lieu de $\theta(l)$, $\theta(l')$, et nous supposons :

$$\int_0^{2\pi} \theta dl = 0, \quad \int_0^{2\pi} \theta^2 dl = 2\pi A^2,$$

c'est-à-dire que A^2 sera la valeur moyenne de θ^2 . Dans ces conditions, il vient :

$$\frac{1}{\omega'} = \frac{1}{\omega} - \frac{1}{2} \frac{\theta - \theta'}{\omega^3} + \frac{3}{8} \frac{(\theta - \theta')^2}{\omega^5},$$

et l'équation (1) donne par conséquent :

$$K \left[\frac{2\pi}{\omega} - \frac{\pi\theta}{\omega^3} + \frac{3\pi}{4} \frac{\theta^2 + A^2}{\omega^5} \right] = \Omega;$$

d'où :

$$K = \frac{\Omega\omega}{2\pi} \left[1 + \frac{\theta}{2\omega^2} + \frac{\theta^2}{4\omega^4} - \frac{3}{8} \frac{\theta^2 + A^2}{\omega^4} \right].$$

Mais il faut maintenant s'efforcer d'obtenir $\frac{K}{\omega}$ en fonction de ω' , l et l' . Nous savons que Ω est fonction de ω seulement; nous pouvons l'écrire $\Omega(\omega)$, et nous poserons alors :

$$\Omega(\omega') = \Omega_0, \quad \frac{d\Omega(\omega')}{d\omega'} = \Omega_1, \quad \frac{d^2\Omega(\omega')}{d\omega'^2} = \Omega_2.$$

Nous aurons alors avec le même degré d'approximation :

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega_1 \frac{\theta' - \theta}{2\omega'} - \frac{\Omega_1}{8} \frac{(\theta' - \theta)^2}{\omega'^3} + \frac{\Omega_2}{2} \frac{(\theta' - \theta)^2}{4\omega'^2},$$

et d'ailleurs avec un degré de moins :

$$\frac{1}{\omega^2} = \frac{1}{\omega'^2} - \frac{\theta' - \theta}{\omega'^4};$$

d'où finalement :

$$\begin{aligned} \frac{K}{\omega} = & \frac{\Omega_0}{2\pi} \left[1 + \frac{\theta}{2\omega'^2} - \frac{\theta(\theta' - \theta)}{2\omega'^4} + \frac{\theta^2}{4\omega'^4} - \frac{3}{8} \frac{\theta^2 + A^2}{\omega'^4} \right] + \\ & + \frac{\Omega_1}{2\pi} \left[\frac{\theta' - \theta}{2\omega'} - \frac{(\theta' - \theta)^2}{8\omega'^3} + \frac{(\theta' - \theta)\theta}{4\omega'^3} \right] - \frac{\Omega_2}{2\pi} \frac{(\theta' - \theta)^2}{8\omega'^2}, \end{aligned}$$

d'où par l'équation (2) :

$$\Omega' = \Omega_0 - \frac{\Omega_1 A^2}{2\omega'^3} + \frac{\Omega_2 A^2}{4\omega'^2},$$

ou, ce qui revient au même :

$$\Omega' = \Omega_0 + A^2 \frac{d}{d\omega'} \frac{\Omega_1}{4\omega'^2}.$$

Je mets cette expression sous cette dernière forme afin de vérifier

que, comme il convient, le nombre total des molécules n'a pas changé.

Soient V et V' la force vive aux instants t_0 et t_1 , de sorte que $V = 2\pi \int \Omega \omega^2 d\omega$ ou, en changeant ω en ω' et Ω en Ω_0 , ce qui est un simple changement de notation :

$$V = 2\pi \int \Omega_0 \omega'^2 d\omega', \quad V' = 2\pi \int \Omega_1 \omega'^2 d\omega';$$

il vient par intégrations par parties successives :

$$\frac{V' - V}{2\pi A^2} = \int \omega'^2 d \frac{\Omega_1}{4\omega'^2} = - \int \Omega_1 \frac{d\omega'}{2\omega'} = - \int \frac{\Omega_0 d\omega'}{2\omega'^2} < 0,$$

ce qui confirme le paradoxe signalé plus haut. *Observons toutefois que ce résultat n'est vrai que si Ω est divisible par ω^2 ; sans cela l'intégrale précédente n'est plus finie à cause de la présence de ω'^2 au dénominateur. Plus généralement envisageons d'autres fonctions analogues à la force vive, et soit, en désignant par φ une fonction quelconque de ω' :*

$$V = \int \Omega_0 \varphi(\omega') d\omega', \quad V' = \int \Omega_1 \varphi(\omega') d\omega';$$

on aura :

$$\frac{V' - V}{A^2} = \int \varphi d \frac{\Omega_1}{4\omega'^2} = - \int \Omega_1 \frac{\varphi' d\omega'}{4\omega'^2} = \int \Omega_0 d\omega' \frac{d}{d\omega'} \frac{\varphi'}{4\omega'^2};$$

de sorte que $V' - V < 0$ si $\frac{d}{d\omega'} \frac{\varphi'}{4\omega'^2}$ est constamment négatif. Si par exemple :

$$\varphi = \omega'^K, \quad \varphi' = K\omega'^{K-1}, \quad \frac{\varphi'}{4\omega'^2} = \frac{K}{4} \omega'^{K-3}, \quad \frac{d}{d\omega'} \frac{\varphi'}{4\omega'^2} = \frac{K(K-3)}{4} \omega'^{K-4}.$$

Si K est pair et > 3 , cette expression est constamment positive. Plus généralement construisons une courbe en prenant pour abscisses ω'^3 et pour ordonnées φ , tout dépendra si la convexité de la courbe est ou non tournée vers l'origine. Toutes ces fonctions, sans être l'entropie, jouissent donc dans ce cas particulier de propriétés analogues.

Faisons maintenant le calcul avec l'entropie :

$$\int P \log P d\tau = \int P \log P d d\omega;$$

comme Ω est proportionnel à P et ne dépend pas de l , elle est liée par une relation linéaire à l'intégrale $\int \Omega \log \Omega d\omega$; mais celle-ci peut s'écrire

$$\int \Omega_0 \log \Omega_0 d\omega',$$

car on passe de l'une à l'autre en changeant ω en ω' , c'est-à-dire par un simple changement de notation.

Son accroissement, en posant $\Omega = \Omega_0 + \delta\Omega$, sera :

$$\int (1 + \log \Omega_0) \delta\Omega d\omega' = A^2 \int (1 + \log \Omega_0) d \frac{\Omega_1}{4\omega'^2},$$

ou, en intégrant par parties :

$$- A^2 \int \frac{\Omega_1}{4\omega'^2} \frac{d\Omega_0}{\Omega_0} = - A^2 \int \left(\frac{\Omega_1}{2\omega' \Omega_0} \right)^2 \Omega_0 d\omega' < 0.$$

C. Q. F. D.

§ 6. — ÉTUDE DE L'ENTROPIE.

Ainsi l'entropie va sans cesse en diminuant, de même que la force vive. Mais il importe de remarquer que le résultat relatif à l'entropie est beaucoup plus général que celui qui se rapporte à la force vive. Ce dernier n'est vrai, nous l'avons vu, que si on suppose les vitesses initiales assez grandes pour que l'on soit assuré que toutes les molécules iront d'une paroi à l'autre. Revenons au contraire à l'entropie, que nous définirons par l'intégrale :

$$\int \int P \log P d d\omega,$$

étendue au vase entier, P étant choisi de telle façon que la probabilité pour qu'une molécule soit dans un domaine quelconque représentée par l'intégrale :

$$\int \int P d d\omega = \int P d\tau,$$

étendue à ce domaine.

Je suppose que la fonction P soit une fonction quelconque assujettie à être positive et à la condition unique :

$$\iint P dld\omega = C^{te},$$

et je cherche quel est le minimum de l'intégrale

$$\iint P \log P dld\omega.$$

Les deux intégrales sont supposées étendues à un même domaine D . Il est aisé de voir que ce minimum sera atteint quand la fonction P sera constante ; et cela resterait vrai si, au lieu de $P \log P$, nous avions une fonction quelconque de P dont la dérivée seconde soit positive.

Cela posé, supposons d'abord notre gaz soustrait à l'action du corps troublant ; s'il est ainsi abandonné à lui-même depuis assez longtemps, la fonction P , comme nous l'avons vu, ne dépend plus que de ω . Approchons maintenant le corps troublant ; on aura, comme nous l'avons dit plus haut, $\omega^2 + \theta(l) = \omega_0^2$ (ω_0 étant une constante pour chaque molécule), et pour le nombre probable N de molécules contenues dans un domaine quelconque, après que le régime s'est établi, c'est-à-dire à l'instant appelé plus haut t_1 :

$$N = \int \frac{\Omega^{(0)}\omega_0}{\omega} dld\omega_0 = \int \Omega^{(0)} dld\omega,$$

$\Omega^{(0)}$ dépendant seulement de ω_0 . On a donc, à l'instant t_1 , $P = \frac{\Omega^{(0)}}{\nu}$, si ν est le nombre total des molécules, et P ne dépend plus que de ω_0 .

Si donc nous appelons P la valeur de la fonction P avant qu'on approche le corps troublant, et P_0 ce que devient cette même fonction quand on a approché ce corps et qu'on a attendu l'établissement d'un régime stable, P dépendra seulement de ω et P_0 de :

$$\omega_0 = \sqrt{\omega^2 + \theta(l)}.$$

Soit D le domaine tel que ω_0 soit compris entre deux valeurs infiniment voisines ω_0 et $\omega_0 + d\omega_0$, l'intégrale :

$$\iint P dld\omega,$$

qui représente la probabilité pour qu'une molécule soit contenue dans ce domaine, ne changera pas, puisque ω_0 est une constante pour chaque molécule. On a donc :

$$\int \int P dld\omega = \int \int P_0 dld\omega.$$

Mais P_0 ne dépendant que de ω_0 sera constant dans ce domaine ; on aura donc :

$$\int \int P \log P dld\omega > \int \int P_0 \log P_0 dld\omega,$$

les intégrales étant étendues au domaine D. Et, comme le vase tout entier peut être décomposé en domaines tels que D, la même inégalité subsistera quand les intégrales seront étendues au vase entier, ce qui veut dire que l'entropie a diminué.

Éloignons maintenant le corps troublant, et soit P_1 ce que devient la fonction P quand le gaz a de nouveau atteint un état de régime stable ; alors P_1 , de même que la fonction primitive P, sera fonction de ω seulement (et non pas de ω_0 seulement, comme l'était P_0). Si D_1 est le domaine tel que ω soit compris entre deux valeurs infiniment voisines ω et $\omega + d\omega$, le nombre des molécules contenues dans ce domaine ne changera pas, de sorte qu'en raisonnant tout à fait comme nous venons de le faire, on verrait que

$$\int \int P_0 \log P_0 dld\omega > \int \int P_1 \log P_1 dld\omega,$$

les intégrales étant étendues soit au domaine D_1 , soit au vase tout entier, ce qui veut dire que l'entropie a encore diminué. Ainsi le raisonnement général de Gibbs s'applique au cas particulier qui nous occupe ; il n'y a pas d'exception, et l'entropie va toujours en diminuant.

§ 7. — GAZ A TROIS DIMENSIONS.

Il résulte de ce qui précède que l'entropie diminue dans tous les cas, tandis que la force vive diminue seulement si les fonctions Ω et θ satisfont à certaines conditions.

Avant d'aller plus loin, observons que l'on obtiendrait un gaz jouissant de toutes les propriétés du gaz à une dimension, si l'on enfer-

maît des molécules dans un vase ayant exactement la forme d'un parallépipède rectangle, et si ces molécules, ayant un rayon d'action infiniment petit, ne se choquaient jamais. Les projections de ces molécules sur un axe parallèle à l'une des arêtes du parallépipède se comporteraient alors exactement comme les molécules d'un gaz à une dimension.

Revenons maintenant au gaz à trois dimensions; supposons par conséquent que le vase ait une forme quelconque et que les molécules puissent se choquer. Dans le cas précédent, chaque molécule (au moins tant qu'on n'approchait pas un corps troublant) conservait sa force vive (et même le carré de l'une quelconque des trois composantes de sa vitesse demeurait constant). Ici il n'en est plus de même; les chocs des molécules font varier leurs vitesses; la force vive de chacune d'elles est variable; c'est seulement la somme de toutes ces forces vives qui est constante. De là la différence essentielle qu'il y a entre les deux cas.

Supposons qu'on approche le corps troublant et que θ représente comme tout à l'heure le double de l'énergie potentielle due à l'attraction du corps troublant sur l'une des molécules.

L'équation des forces vives s'écrit alors :

$$\Sigma(\omega^2 + \theta) = C^{10},$$

la sommation étant étendue à toutes les molécules. Nous pouvons alors appeler $P\delta$ la probabilité pour qu'une molécule soit contenue dans un petit domaine δ , et nous avons les deux équations :

$$\begin{aligned} \Sigma P\delta &= C^{10}, \\ \Sigma P(\omega^2 + \theta)\delta &= C^{10}, \end{aligned}$$

dont la seconde est l'équation des forces vives, tandis que la première exprime que le nombre des molécules est constant. Alors le régime sera atteint quand l'entropie

$$\Sigma (P \log P) \delta$$

sera minimum, ce qui arrivera évidemment quand on fera :

$$P = ae^{-b(\omega^2 + \theta)},$$

a et b étant deux constantes positives faciles à calculer quand on connaît la masse totale et l'énergie totale. C'est là l'équation de l'équilibre *isothermique* de notre gaz.

Supposons alors, comme plus haut, qu'on approche le corps troublant au temps t_0 , puis qu'on l'éloigne au temps t_1 ; au temps t_0 , la densité du gaz sera uniforme dans tout le vase; au temps t_1 , on aura :

$$P = ae^{-b(\omega^2 + \theta)},$$

et la densité du gaz sera proportionnelle à $e^{-b\theta}$; elle sera donc d'autant plus petite que θ sera plus grande; c'est-à-dire que, dans le cas de la pesanteur, elle sera plus petite en haut qu'en bas. C'est le contraire de la conclusion paradoxale où nous avait conduits l'étude des gaz à une dimension. Et il en résulte encore que le travail dépensé pour éloigner notre corps troublant au temps t_1 est plus grand que le travail gagné quand on l'avait approché au temps t_0 . Le gaz s'est échauffé et nous avons perdu du travail, ce qui est conforme au principe de Carnot.

§ 8. — CAS DES VARIATIONS RAPIDES.

Mais, dans tout ce qui précède, nous avons toujours supposé que, quand on avait approché le corps troublant, on laissait au régime le temps de s'établir avant de l'éloigner de nouveau. Les résultats subsisteraient-ils si on n'attendait pas pour l'écarter l'établissement d'un nouveau régime stable? Le raisonnement de Gibbs, c'est-à-dire celui du paragraphe 6, ne permet pas de l'affirmer.

Revenons au gaz à une dimension; nous avons vu que, quand le régime stable s'établit de nouveau, après l'approche du corps troublant, la force vive avait diminué; l'effet final du corps troublant est donc de diminuer la force vive si on attend suffisamment longtemps; il est aisé de voir au contraire que, dans les premiers moments, l'effet est opposé et tend à augmenter la force vive. Reprenons en effet l'équation différentielle du paragraphe 3 que je puis écrire :

$$\frac{d^2l}{dt^2} = \frac{d^2\eta}{dt^2},$$

en rappelant que nous avons posé plus haut :

$$\theta = -2 \frac{d\eta}{dl};$$

à l'instant initial t_0 (je puis supposer qu'il ait été pris pour origine

de façon que $t_0 = 0$), la valeur de l sera l_0 et la valeur de $\frac{dl}{dt}$ est ω ;
à l'instant t , si t est petit, on aura :

$$l = l_0 + \omega t + \frac{1}{2} \frac{d^2 l}{dt^2} t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 l}{dt^3} t^3 ;$$

$$\frac{dl}{dt} = \omega + \delta\omega = \omega + \frac{d^2 l}{dt^2} t + \frac{1}{2} \frac{d^3 l}{dt^3} t^2.$$

En différentiant l'équation différentielle, je trouve :

$$\frac{d^3 l}{dt^3} = \frac{d^3 \eta}{dl^3} \frac{dl}{dt},$$

ou, en faisant $t = 0$:

$$\frac{d^3 l}{dt^3} = \eta_0''', \quad \frac{d^3 l}{dt^3} = \eta_0''' \omega.$$

Nous désignons par η_0'' , η_0''' les valeurs de $\frac{d^2 \eta}{dl^2}$, $\frac{d^3 \eta}{dl^3}$ pour $l = l_0$. On trouve donc :

$$\omega + \delta\omega = \omega + \eta_0'' t + \frac{1}{2} \eta_0''' \omega t^2,$$

et avec la même approximation :

$$(\omega + \delta\omega)^2 = \omega^2 + 2\omega\eta_0'' t + \eta_0''^2 t^2 + \eta_0''' \omega^2 t^2.$$

Le nombre des molécules satisfaisant à des conditions quelconques à l'instant t_0 est représenté par l'intégrale :

$$\iint \Omega d\omega dl_0,$$

où Ω dépend seulement de ω ; la force vive totale au temps t_0 est alors :

$$\iint \Omega \omega^2 d\omega dl_0,$$

et la force vive au temps t est :

$$\iint \Omega (\omega + \delta\omega)^2 d\omega dl_0,$$

c'est-à-dire :

$$\iint \Omega \omega^2 d\omega dl_0 + \iint 2\Omega \omega \eta_0'' t d\omega dl_0 + \iint \Omega \eta_0''^2 t^2 d\omega dl_0 + \iint \Omega \omega^2 \eta_0''' t^2 d\omega dl_0.$$

La deuxième et la quatrième intégrales sont nulles parce que η_0'' et

η_0'' sont les dérivées des fonctions η_0' et η_0'' qui sont périodiques par rapport à l_0 ; et alors l'intégrale étendue à une période entière est nulle. L'accroissement total de la force vive est donc :

$$\int \Omega \eta_0'^2 t^2 d\omega dl_0 = t^2 \int \Omega d\omega \int \eta_0''^2 dl_0,$$

et il est essentiellement positif.

C. Q. F. D.

Pour voir comment on passe d'un cas à l'autre, nous supposons la fonction perturbatrice η' très petite. Nous désignerons par l_0 et ω les valeurs de l et $\frac{dl}{dt}$ à l'instant initial t_0 , et par $l_0 + \omega t + \delta l$, $\omega + \delta\omega$ les valeurs de ces mêmes quantités à l'instant t . Nous aurons donc l'équation différentielle :

$$\frac{d^2\delta l}{dt^2} = \frac{d\delta\omega}{dt} = \eta''(l_0 + \omega t + \delta l).$$

La fonction η est une fonction périodique de l , et, comme elle n'est définie que par ses dérivées, nous pourrions supposer que sa valeur moyenne est nulle; il en sera de même, bien entendu, pour ses dérivées successives η' , η'' , etc. Pour simplifier l'écriture, nous représenterons par η , η' , η'' , ..., les valeurs de $\eta(l)$, $\frac{d\eta}{dl}$, $\frac{d^2\eta}{dl^2}$ pour $l = l_0 + \omega t$, et par η_0 , η_0' , η_0'' , ..., les valeurs de ces mêmes fonctions pour $l = l_0$.

Comme η'' est très petit, nous pouvons, en négligeant les termes d'ordre supérieur, écrire notre équation différentielle sous la forme :

$$\frac{d^2\delta l}{dt^2} = \eta'' + \eta''\delta l.$$

En première approximation, nous négligerons δl dans le second membre, et alors deux intégrations successives nous donneront :

$$\begin{aligned} \omega\delta\omega &= \eta' - \eta_0', \\ \omega^2\delta l &= \eta - \eta_0 - \omega t\eta_0', \end{aligned}$$

si nous observons que $\delta\omega$ et δl doivent s'annuler pour $t = t_0$, c'est-à-dire pour $t = 0$ si nous prenons l'instant t_0 pour origine.

En seconde approximation, nous aurons donc :

$$\frac{d\delta\omega}{dt} = \eta'' + \frac{\eta''}{\omega^2} (\eta - \eta_0 - \omega t\eta_0'),$$

ou en intégrant :

$$\delta\omega = \frac{\eta' - \eta'_0}{\omega} + \frac{1}{\omega^3} \left[\eta\eta'' - \frac{\eta'^2}{2} - \eta_0\eta'' - \omega t\eta''\eta'_0 + \eta'\eta'_0 - \frac{\eta_0'^2}{2} \right].$$

Et en effet on vérifie aisément que la dérivée de $\delta\omega$ a bien la valeur voulue, et que $\delta\omega$ s'annule pour $t = 0$.

On en déduit avec la même approximation :

$$(\omega + \delta\omega)^2 = \omega^2 + 2(\eta' - \eta'_0) + \frac{2\eta''}{\omega^2} [\eta - \eta_0 - \omega t\eta'_0].$$

L'accroissement total de force vive est donc :

$$2 \int \Omega(\eta' - \eta'_0) d\omega dl_0 + 2 \int \frac{\Omega}{\omega^2} \eta'' [\eta - \eta_0 - \omega t\eta'_0] d\omega dl_0.$$

La première intégrale est nulle, puisque la valeur moyenne de η' est nulle. Nous n'avons donc à nous occuper que de la seconde. Si t est très petit, on aura sensiblement :

$$\eta'' = \eta_0'', \quad \eta - \eta_0 - \omega t\eta'_0 = \frac{\omega^2 t^2 \eta_0''}{2}.$$

L'accroissement de force vive sera donc :

$$\int \Omega \eta_0''^2 t^2 d\omega dl_0,$$

ce qui confirme le résultat trouvé plus haut.

Supposons au contraire t très grand ; je dis alors que des intégrales telles que :

$$\int \frac{\Omega}{\omega^2} \eta'' \eta_0 d\omega dl_0$$

tendront vers zéro. Ce qui les caractérise, c'est la présence sous le signe \int de deux facteurs.

Le premier, tel que η'' , est une fonction périodique de $l_0 + \omega t$, dont la valeur moyenne est nulle.

Le second, tel que η_0 , est une fonction périodique de l_0 dont la valeur moyenne est nulle.

Alors le terme général de η'' sera par exemple proportionnel à :

$$\cos m(l_0 + \omega t + h),$$

et celui de η_0 à :

$$\cos m'(l_0 + h').$$

Le produit de ces deux termes donnera une somme de deux cosinus de la forme :

$$\cos(pl_0 + n\omega t + h''),$$

où p et n seront entiers et où n ne sera pas nul. Le terme correspondant de l'intégrale sera :

$$\int \frac{\Omega}{\omega^2} \cos(pl_0 + n\omega t + h'') d\omega dl_0,$$

et, en lui appliquant les principes du paragraphe 2, on voit qu'il tend vers zéro quand t croît. Il restera donc pour l'accroissement de force vive :

$$2 \int \frac{\Omega}{\omega^2} \eta' r_1 d\omega dl_0;$$

ou, comme la valeur moyenne de

$$\eta' r_1 + \eta'^2 = \frac{d}{dl_0} \eta r_1'$$

est nulle, il viendra :

$$- 2 \int \frac{\Omega}{\omega^2} \eta'^2 d\omega dl_0.$$

Mais η' n'est autre chose que ce que nous avons appelé plus haut $\frac{\theta}{2}$, de sorte que la valeur moyenne de η'^2 est ce que nous avons désigné par $\frac{A^2}{4}$ au paragraphe 5; l'accroissement de la force vive se réduit donc à :

$$- 2\pi \int \frac{\Omega A^2 d\omega}{2\omega^2},$$

ce qui confirme le résultat du paragraphe 5.

Seulement ce résultat n'a de sens que si Ω est divisible par ω^2 , et, pour mieux le faire comprendre, nous achèverons le calcul dans un

cas particulier, en supposant

$$\Omega = e^{-b\omega^2}, \quad \eta = \cos Kl.$$

Calculons l'accroissement de force vive :

$$U = 2 \int \frac{\Omega}{\omega^2} \eta' (\eta - \eta_0 - \omega \eta_0' t) d\omega dl_0,$$

en fonction de t ; les intégrales sont prises depuis $-\infty$ jusqu'à $+\infty$ par rapport à ω et depuis 0 jusqu'à 2π par rapport à l_0 .

On a alors :

$$\begin{aligned} \eta \eta' &= -K^2 \cos K(l_0 + \omega t), & \eta' \eta_0 &= -K^2 \cos Kl_0 \cos K(l_0 + \omega t), \\ \eta' \eta_0' &= +K^3 \sin Kl_0 \cos K(l_0 + \omega t), \end{aligned}$$

et les valeurs moyennes de ces trois fonctions périodiques de l_0 seront respectivement :

$$-\frac{K^2}{2}, \quad -\frac{K^2}{2} \cos K\omega t, \quad -\frac{K^3}{2} \sin K\omega t,$$

ce qui donne :

$$U = -2\pi K^2 \int \frac{e^{-b\omega^2}}{\omega^2} (1 - \cos K\omega t - K\omega t \sin K\omega t) d\omega.$$

Différentiations par rapport à t , il vient :

$$\frac{dU}{dt} = 2\pi K^4 t \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b\omega^2} \cos K\omega t d\omega.$$

Cette intégrale est bien connue, elle est égale à une constante indépendante de t multipliée par l'exponentielle $e^{-\frac{K^2 t^2}{4b}}$, de sorte que $\frac{dU}{dt}$ est proportionnel à :

$$t e^{-\frac{K^2 t^2}{4b}};$$

comme, d'autre part, U doit s'annuler pour $t = 0$, il vient :

$$U = +C \left(1 - e^{-\frac{K^2 t^2}{4b}} \right),$$

C étant une constante positive.

Cela montre, que dans ce cas, la force vive va constamment en croissant.

On arriverait encore au même résultat si, supposant toujours $\Omega = e^{-b\omega^2}$, on prenait pour η une fonction périodique quelconque de l (que l'on continuerait, bien entendu, à supposer très petite). Soit en effet :

$$\eta = \Sigma A \cos(Kl + h).$$

On a alors :

$$\begin{aligned} \eta\eta' &= -\Sigma AA'K^2 \cos(Kl_0 + K\omega t + h) \cos(K'l_0 + K'\omega t + h'), \\ \eta''\eta_0 &= -\Sigma AA'K^2 \cos(Kl_0 + K\omega t + h) \cos(K'l_0 + h'), \\ \eta''\eta'_0 &= \Sigma AA'K^2K' \cos(Kl_0 + K\omega t + h) \sin(K'l_0 + h'), \end{aligned}$$

dont les valeurs moyennes sont respectivement :

$$-\sum \frac{A^2K^2}{2}, \quad -\sum \frac{A^2K^2}{2} \cos K\omega t, \quad \sum \frac{A^2K^2}{2} \sin K\omega t,$$

ce qui donne :

$$U = -2\pi\Sigma A^2K^2 \int \frac{e^{-b\omega^2}}{2\omega^2} (1 - \cos K\omega t - K\omega t \sin K\omega t) d\omega,$$

d'où, par le calcul précédent :

$$U = -2\pi\Sigma CA^2 \left(1 - e^{-\frac{K^2l^2}{4b}}\right),$$

C étant essentiellement positif, ce qui prouve encore que la force vive va constamment en augmentant.

§ 9. — CONCLUSION.

Nous avons vu que, si les molécules d'un gaz ne se choquaient pas et si le vase avait la forme d'un parallépipède rectangle, ce gaz se comporterait comme un gaz à une dimension. Si nous supposions maintenant un gaz très raréfié, de façon que les chocs des molécules y soient assez rares, et un vase ayant d'une façon très approchée la forme d'un parallépipède rectangle sans l'avoir exactement, nous aurions une sorte de *gaz mixte* qui tiendrait pour ainsi dire le milieu entre les gaz à une et à trois dimensions. Au bout d'un temps assez long pour que chaque molécule ait parcouru plusieurs fois la longueur du vase, mais assez court pour que les chocs n'aient pas été nombreux, ce gaz atteindra un état de régime qui satisfera aux con-

ditions d'équilibre du gaz à une dimension. Mais cet équilibre ne sera pas définitif; les chocs tendront à le détruire, et, au bout d'un temps plus long encore, le gaz atteindra seulement son équilibre définitif, qui sera celui des gaz à trois dimensions. Un pareil gaz mixte n'est évidemment pas réalisable.

J'appellerai alors *temps très grand du premier ordre* un temps suffisant pour que notre gaz mixte atteigne son équilibre provisoire, celui qui conviendrait aux gaz à une dimension, et *temps très grand du second ordre* le temps nécessaire pour qu'il atteigne son équilibre définitif, celui qui conviendrait aux gaz à trois dimensions.

Supposons alors qu'à l'époque t_0 on approche le corps troublant, puis qu'on l'éloigne à l'époque t_1 . Au temps t_0 , le gaz a atteint son équilibre définitif, et, comme il n'a été soumis jusqu'ici à aucune force extérieure, la fonction P ne dépend que de η et est proportionnelle à $e^{-b\omega^2}$, conformément à la loi de Maxwell. Si le temps $t_1 - t_0$ est très grand du second ordre, le gaz, à l'époque t_1 , a atteint son nouvel équilibre définitif; il se comportera donc comme un gaz à trois dimensions. D'après ce que nous avons vu au paragraphe 7, sa force vive a augmenté et son entropie a diminué.

Mais, si le temps $t_1 - t_0$ est fini ou bien très grand du premier ordre, le gaz se sera comporté pendant ce temps comme un gaz à une dimension. Si, à l'époque t_1 , la force vive se trouvait être plus petite qu'à l'époque t_0 , on aurait un moyen de contrevenir au principe de Carnot. Il suffirait d'éloigner brusquement le corps troublant à l'époque t_1 ; et en effet, comme le gaz serait désormais soustrait à toute action extérieure, sa force vive totale ne pourrait plus varier, elle resterait donc moindre qu'à l'époque t_0 , de sorte que, quand l'équilibre définitif serait de nouveau atteint, l'énergie interne serait plus petite, et l'entropie plus grande qu'à l'époque t_0 .

Si la distribution des vitesses était quelconque à l'époque t_0 , il pourrait très bien se faire qu'après un temps $t_1 - t_0$ très grand du premier ordre, la force vive ait diminué; il suffirait pour cela, d'après les paragraphes 5 et 8, que Ω fût divisible par ω^2 . Mais il n'en est pas ainsi, le gaz a atteint à l'époque t_0 son équilibre définitif, de sorte que Ω est proportionnel à $e^{-b\omega^2}$. Si alors la fonction P a pour valeur P_0 à l'instant t_0 et P_1 à l'instant t_1 , on a :

$$P_0 = Ke^{-b\omega^2}, \quad \int P_0 d\tau = \int P_1 d\tau;$$

d'autre part :

$$\int P_0 \log P_0 d\tau > \int P_1 \log P_1 d\tau,$$

puisque l'on a laissé au régime, du moins au régime provisoire, le temps de s'établir et que par conséquent l'entropie a dû diminuer ; on en conclut aisément :

$$\int P_0 \omega^2 d\tau < \int P_1 \omega^2 d\tau.$$

En est-il encore de même si le temps $t_1 - t_0$ est fini ? Cette fois, comme l'on ne laisse pas au régime le temps de s'établir, le raisonnement de Gibbs, c'est-à-dire celui du paragraphe 6, n'est plus applicable, et on ne saurait affirmer que l'entropie a diminué. Il résulte néanmoins de l'analyse de la fin du paragraphe 8 que la force vive va encore en augmentant, pourvu que la force perturbatrice η'' soit très petite.

Mais on pourrait se demander s'il en est encore de même quand cette force perturbatrice n'est pas très petite ; ce n'est pas tout : au paragraphe 8 nous avons regardé cette force comme constante, c'est-à-dire que le corps troublant ne bougeait pas entre l'instant t_0 où on l'approche brusquement et l'instant t_1 où on l'éloigne brusquement. Qu'arrive-t-il si cette force perturbatrice est variable, c'est-à-dire si, entre les instants t_0 et t_1 , les longitudes l satisfont à l'équation différentielle :

$$\frac{d^2 l}{dt^2} = f(l, t),$$

f étant une fonction non seulement de l , mais encore de t ? Cela est évidemment réalisable ; il suffit de supposer que le ou les corps troublants se déplacent dans cet intervalle de temps. Le résultat du paragraphe 8 subsiste-t-il encore dans ce cas ? On pourrait en douter, puisque le raisonnement de Gibbs est inapplicable, et alors on pourrait craindre d'être conduit à des résultats contraires au principe de Carnot.

Voici comment on pourra raisonner dans ce cas. Nous savons que l'entropie grossière, celle des physiciens, va toujours en diminuant, mais cela n'est démontré que si les variations des conditions extérieures sont toujours assez lentes pour que le régime ait le temps de s'établir. Considérons au contraire l'entropie fine, telle qu'elle a été

définie au paragraphe 1. Nous savons qu'elle est toujours constante, et ce résultat n'est soumis à aucune restriction.

Cela posé, soient P_0 et P_1 les valeurs des fonctions P aux instants t_0 et t_1 , on aura :

$$P_0 = Ke^{-b\omega^2}, \quad \int P_0 d\tau = \int P_1 d\tau = 1.$$

Les entropies seront :

$$S_0 = \int P_0 \log P_0 d\tau, \quad S_1 = \int P_1 \log P_1 d\tau,$$

et les forces vives :

$$V_0 = \int \omega^2 P_0 d\tau, \quad V_1 = \int \omega^2 P_1 d\tau.$$

Le théorème de Taylor, en arrêtant la série au second terme, nous donne :

$$P_1 \log P_1 - P_0 \log P_0 = (P_1 - P_0) (\log P_0 + 1) + \frac{(P_1 - P_0)^2}{2P_2},$$

P_2 étant compris entre P_0 et P_1 ; mais nous avons :

$$\log P_0 + 1 = \log K + 1 - b\omega^2,$$

ce qui me permet d'écrire :

$$S_1 - S_0 = (\log K + 1) \int (P_1 - P_0) d\tau - b \int \omega^2 (P_1 - P_0) d\tau + \int \frac{(P_1 - P_0)^2 d\tau}{2P_2}.$$

La première intégrale du second membre est nulle ; la seconde est égale à $V_1 - V_0$, la troisième est positive, puisque P_2 est essentiellement positif ; il vient donc :

$$(S_1 - S_0) + b (V_1 - V_0) > 0.$$

Ici il s'agit de l'entropie fine, donc $S_1 = S_0$, d'où :

$$V_1 - V_0 > 0.$$

Ce qui montre que la force vive a augmenté. — C. Q. F. D.

La même conclusion subsisterait *a fortiori* si l'entropie avait diminué, c'est-à-dire si

$$S_1 < S_0.$$

La même analyse s'appliquerait donc à l'entropie grossière, mais

à la condition que les variations du corps troublant soient assez lentes pour que l'équilibre statique ait le temps de s'établir, parce que c'est seulement dans ce cas que nous pouvons affirmer que cette entropie grossière diminue. Elle s'applique au contraire *sans restriction* à l'entropie fine, qui reste constante dans tous les cas.

Le même raisonnement peut être appliqué aux gaz ordinaires, et on fait ainsi disparaître une des difficultés qui subsistaient encore dans la théorie cinétique des gaz.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DIÉLECTRIQUES LIQUIDES;

PAR M. G. GOURÉ DE VILLEMONTÉE (1).

Les recherches faites jusqu'à présent sur les diélectriques liquides peuvent être groupées de la manière suivante :

- I. Mesure du pouvoir inducteur spécifique;
- II. Coexistence du pouvoir inducteur spécifique et de la conductibilité;
- III. Conductibilité.

I. *Mesure des pouvoirs inducteurs spécifiques.* — Le pouvoir inducteur spécifique a été déterminé dans le but de vérifier le résultat théorique de Maxwell $K = n^2$ en employant : 1° les courants alternatifs (2);

(1) Communication faite à la Société française de Physique, séance du 16 février 1906.

(2) WINKELMANN, *Wied. Ann.*, t. XXXVIII, p. 160; 1889; et *J. de Phys.*, t. IX, p. 515; 1890; — DONLE, *Wied. Ann.*, t. X, p. 307; 1890; et *J. de Phys.*, t. IX, p. 515; 1890; — ELSAS, *Wied. Ann.*, t. XLIV, p. 654; 1891; et *J. de Phys.*, 3^e série, t. I, p. 251; 1892; — WERNER, *Wied. Ann.*, t. XLVII, p. 613-625; 1892; et *J. de Phys.*, 3^e série, p. 73; 1894; — NEGREANO, *J. de Phys.*, 2^e série, t. VI, p. 557; 1887; — SOKOLEFF, *Société physico-chimique russe*, t. XXIV; 1892; et *J. de Phys.*, 3^e série, t. II, p. 529; 1893; — STSCHEGLIAEFF, *J. de Phys.*, 3^e série, t. I, p. 259; 1893; et *Journal de la Société physico-chimique russe*, t. XXIII, p. 170; 1891; — SMIRNOFF, *Journal de la Société physico-chimique russe*, t. XXIV; 1892; et *J. de Phys.*, 3^e série, t. II, p. 529; 1893; — PELLAT, *J. de Phys.*, 3^e série, t. IV, p. 501; 1895; — TERESCHIN, *Wied. Ann.*, t. XXXVI, p. 792-804; 1889; et *J. de Phys.*, 3^e série, t. IX, p. 584; 1890; — WEBER, *Archives des Sc. phys. et nat.*, 3^e période; Genève, 1893; — COHN et ARONS, *J. de Phys.*, 2^e série, t. VII, p. 379; 1888.