



FOR THE PEOPLE  
FOR EDUCATION  
FOR SCIENCE

LIBRARY  
OF  
THE AMERICAN MUSEUM  
OF  
NATURAL HISTORY

Bound at  
A.M.N.H.  
1922









4177-0  
ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

5,06(49.2) A

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

---

SÉRIE II, TOME XV.

---

LA HAYE  
MARTINUS NIJHOFF  
1911.



# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

sciences exactes et naturelles.

SUR L'ÉTAT SOLIDE,

PAR

J. J. VAN LAAR.

1. Dans un Mémoire publié récemment <sup>1)</sup> j'ai traité la théorie complète de l'association, non seulement pour des gaz et des vapeurs, mais encore pour des liquides.

Si nous supposons que cette association ne consiste que dans la combinaison de deux molécules simples pour former une molécule double, nous avons la formule générale

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

où  $c$  est une constante et

$$\gamma = \frac{-k_1 + 2k_2}{R} ; \quad \Delta b = -b_1 + 2b_2.$$

Ainsi la quantité  $\gamma R$  est la variation de la chaleur spécifique, pour un volume constant et infiniment grand, lorsque 1 mol. gr. de molécules doubles se transforme en 2 mol. gr. de molécules simples; et  $\Delta b$  est le changement de volume des molécules dans cette transformation. La quantité  $q_0 = -(e_1)_0 + 2(e_2)_0$  représente l'absorption de chaleur qui s'effectue dans cette transformation à  $T = 0$ , et dans le premier membre  $\beta$  est le degré de dissociation des molécules doubles.

<sup>1)</sup> *Arch. Teyler*, (2), 11, 3<sup>e</sup> part., 235—331, 1909.

Dans ce travail j'ai démontré entre autres que les écarts bien connus entre les constantes critiques fournies par l'expérience et celles déduites de l'équation d'état de VAN DER WAALS, sous sa forme ordinaire, peuvent être expliqués par l'hypothèse d'une association, qui serait notable même au point critique.

Cette opinion fut déjà exprimée, si je ne me trompe, par VAN DER WAALS lui-même, il y a quelques années (1906)<sup>1)</sup> et elle fut développée par VAN RIJ dans sa thèse de doctorat (1908); mais dans le travail en question j'ai prouvé que l'accord *quantitatif* ne peut être obtenu que si  $\Delta b$  n'est pas nul. Cette quantité  $\Delta b$  joue donc un rôle important dans ma théorie, que j'ai exposée en 1902 déjà, à l'occasion d'un travail de feu le Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM<sup>2)</sup>.

Mais quelque importantes que soient ces questions, ce n'est pas de celles-là que je désire m'occuper en ce moment. Qu'il me soit permis de rappeler ce que j'ai dit à la p. 259 de mon mémoire dans les *Arch. Teyler* (p. 25 des tirés à part), savoir que, si  $\Delta b$  n'est pas nul, les isothermes présentent des particularités „très remarquables” dans le voisinage de  $v = b$  (voir pl. I, fig. 1).

Ces particularités consistent en ceci, que les isothermes, après être montées jusqu'à des pressions relativement élevées dans le voisinage de  $v = b$ , s'infléchissent de nouveau dans le domaine des pressions basses (même négatives), pour se relever abruptement une seconde fois jusqu'aux pressions les plus élevées. Nous verrons notamment que, si p. ex.  $\Delta b$  est négatif, le degré de dissociation  $\beta$  des molécules doubles s'accroît rapidement de 0 à 1 entre  $v = b_1$  et  $v = 2b_2 = b_1 + \beta \Delta b$ , en vertu de la relation ( $\alpha$ ). Il en résulte que la pression décroît et qu'elle ne remonte que lorsque  $\beta$  est devenu sensiblement égal à 1.

Il est clair que cette circonstance peut faire apparaître une nouvelle phase, et qu'outre l'équilibre entre la phase vapeur et la phase liquide, comme dans la théorie ordinaire de VAN DER WAALS, il peut se pré-

<sup>1)</sup> Dans une conférence faite à la séance de l'Académie Royale d'Amsterdam, en janvier 1906; malheureusement cette conférence ne fut jamais publiée, de sorte que je n'ai eu connaissance que de l'événement et du sujet de la conférence (voir aussi la dissertation de M. le Dr. VAN RIJ, sur „Schijnsociatie etc.”, p. 3, Amsterdam 1908).

<sup>2)</sup> Equilibres dans le système acétaldéhyde et paraldéhyde etc.; ces *Archives*, (2), 8, 97, 1903. Voir aussi VAN DER WAALS: Quelques remarques sur l'allure de la transformation moléculaire; *ibidem*, p. 104.

sender dans des circonstances particulières un équilibre entre la phase vapeur et la troisième phase, ou la phase liquide et la nouvelle.

Cette phase, dont le volume moléculaire est, pour  $\Delta b$  positif, un peu plus petit que celui de la phase liquide, et un peu plus grand pour  $\Delta b$  négatif, ne peut être autre chose qu'une *phase solide* (amorphe ou cristalline), qui se distingue de la phase liquide par ceci, que le degré de dissociation des molécules doubles (voir § 3) est voisin de 0, de sorte que les molécules sont pour la plupart à l'état de *molécules doubles*; par contre, dans l'état liquide, ce degré de dissociation peut être compris entre les valeurs 1 et 0 environ, suivant que nous avons affaire à des liquides dits normaux ou fortement associés.

Il va de soi que tout ceci n'exclut pas la formation de molécules triples ou multiples, mais pour la simplicité je ne développerai la théorie, dans les pages suivantes, que pour des molécules doubles partiellement dissociées. Dans les cas où il y aurait des molécules multiples les phénomènes ne seraient pas changés au point de vue qualitatif.

2. Avant de passer à la discussion complète de la formule (x) ci-dessus, je vais rappeler brièvement sa déduction, et aussi mettre en lumière l'influence de la pression et de la température sur l'équilibre <sup>1)</sup>.

Dans la condition d'équilibre.

$$-\mu_1 + 2\mu_2 = 0, \quad (1)$$

où  $\mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial n_1}$  et  $\mu_2 = \frac{\partial \zeta}{\partial n_2}$  représentent les potentiels thermodynamiques moléculaires respectivement pour les molécules doubles et les molécules simples, nous devons remplacer  $\mu_1$  et  $\mu_2$  par leurs valeurs bien connues.

Or

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= C_1 - \frac{\partial}{\partial n_1} [\Omega - RT \Sigma n_1 \cdot \log \Sigma n_1] + RT \log c_1 \\ \mu_2 &= C_2 - \frac{\partial}{\partial n_2} [\Omega - RT \Sigma n_1 \cdot \log \Sigma n_1] + RT \log c_2 \end{aligned} \right\},$$

où les fonctions de température  $C_1$  et  $C_2$  sont données par

<sup>1)</sup> Voir *Arch. Teyler*, 1. c.

$$\begin{aligned} C_1 &= -k_1 T(\log T - 1) + [(e_1)_0 - T(s_1)_0] \\ C_2 &= -k_2 T(\log T - 1) + [(e_2)_0 - T(s_2)_0] \end{aligned}$$

en même temps que

$$\Omega = \int p dv - pv; \quad e_1 = \frac{n_1}{\Sigma n_1}; \quad e_2 = \frac{n_2}{\Sigma n_1}.$$

La substitution dans (1) donne donc :

$$(-C_1 + 2C_2) - \left[ -\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} + 2\frac{\partial \Omega'}{\partial n_2} \right] + RT(-\log e_1 + 2\log e_2) = 0,$$

si  $\Omega' = \Omega - RT \Sigma n_1 \log \Sigma n_1$ .

Si  $\beta$  est le degré de dissociation des molécules doubles, nous avons :

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial \beta} = \frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} \frac{dn_1}{d\beta} + \frac{\partial \Omega'}{\partial n_2} \frac{dn_2}{d\beta} = -\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} + 2\frac{\partial \Omega'}{\partial n_2},$$

parce que  $n_1 = 1 - \beta$ ,  $n_2 = 2\beta$ ; de sorte que nous pouvons écrire :

$$(-C_1 + 2C_2) - \frac{\partial \Omega'}{\partial \beta} + RT \log \frac{e_2^2}{e_1} = 0,$$

ou bien, comme

$$e_1 = \frac{1 - \beta}{1 + \beta}, \quad e_2 = \frac{2\beta}{1 + \beta},$$

ceci :

$$\log \frac{4\beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{(C_1 - 2C_2) + \frac{\partial \Omega'}{\partial \beta}}{RT}. \quad (a)$$

Nous avons donc à déterminer la valeur de  $\frac{\partial \Omega'}{\partial \beta}$ . De

$$p = \frac{(1 + \beta) RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

résulte :

$$\int p dv = (1 + \beta) RT \log(v - b) + \frac{a}{v}, \quad ^1)$$

de sorte que pour  $\Omega' (\Sigma n_1 = 1 + \beta)$  nous trouvons :

<sup>1)</sup> Dans cette intégration la quantité  $\beta$  doit notamment être maintenue constante, parce qu'un équilibre éventuel entre les composants n'a pas d'influence sur la détermination des valeurs de  $\Omega'$ ,  $\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1}$  et  $\frac{\partial \Omega'}{\partial n_2}$  pour les deux com-

$$\Omega' = (1 + \beta) RT \log \frac{v-b}{1+\beta} + \frac{a}{v} - pv,$$

d'où ( $a$  est indépendant de  $\beta$ , voir plus loin):

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial \beta} = RT \log \frac{v-b}{1+\beta} - RT + \frac{(1+\beta) RT}{v-b} \left( \frac{\partial v}{\partial \beta} - \frac{db}{d\beta} \right) - \frac{a}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \beta} - p \frac{\partial v}{\partial \beta}.$$

Mais en vertu de l'équation d'état tous les termes en  $\frac{\partial v}{\partial \beta}$  disparaissent; il vient donc:

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial \beta} = RT \log \frac{RT}{p + \frac{a}{v^2}} - RT - \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \Delta b, \quad (b)$$

si nous représentons  $\frac{db}{d\beta} = -b_1 + 2b_2$  par  $\Delta b$ . Pour  $b$  nous pouvons notamment écrire:

$$b = b_1(1 - \beta) + b_2 \cdot 2\beta = b_1 + \beta(-b_1 + 2b_2) = b_1 + \beta \Delta b.$$

Pour  $a$  on peut écrire:

$$a = (1 - \beta)^2 a_1 + 2(1 - \beta) 2\beta \cdot a_{12} + 4\beta^2 a_2.$$

Mais dans le cas de simple *association* on a évidemment  $a_2 = \frac{1}{4} a_1$ ,  $a_{12} = \frac{1}{2} a_1$ , de sorte que

$$a = (1 - \beta^2) a_1 + 2(1 - \beta) \beta \cdot a_1 + \beta^2 a_1 = a_1,$$

ce qui est indépendant de  $\beta$ .

La relation (a) peut donc être mise sous la forme:

posants. Dans le calcul des potentiels thermodynamiques des composants différents d'un mélange quelconque, nous n'avons notamment pas à tenir compte du fait qu'un équilibre pourrait se produire plus tard. Donc, nous calculons ici  $\mu_1$  et  $\mu_2$  indépendamment l'un de l'autre, et pour l'équilibre nous introduisons simplement la condition additionnelle  $-\mu_1 + 2\mu_2 = 0$ . Nous avons donc à nous figurer l'intégration  $\int p dv$  pour un rapport  $\beta$  tout à fait arbitraire, et cette quantité  $\beta$  ne devient le degré de dissociation relatif à l'équilibre qu'après l'introduction de la condition  $\mu_1 = 2\mu_2$  (voir aussi *Arch. Teyler*, p. 4).

$$\log \frac{1-\beta^2}{\beta^2} = \left[ C_1 - 2C_2 + RT \log RT - RT \log \left( p + \frac{a}{v^2} \right) - RT - \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \Delta b \right] : RT,$$

ou bien, après substitution des valeurs de  $C_1$  et  $C_2$  :

$$\log \frac{1-\beta^2}{\beta^2} = \left[ T(\log T - 1)(-k_1 + 2k_2) - (-(e_1)_0 + 2(e_2)_0) + T(-(s_1)_0 + 2(s_2)_0) + RT \log R + RT \log T - RT - RT \log 4 - RT \log \left( p + \frac{a}{v^2} \right) - \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \Delta b \right] : RT.$$

Posant maintenant :

$$\left. \begin{aligned} -\frac{-k_1 + 2k_2}{R} + \frac{-(s_1)_0 + 2(s_2)_0}{R} + \log R - 1 - \log 4 &= \log c \\ \frac{-k_1 + 2k_2}{R} = \gamma \quad ; \quad -(e_1)_0 + 2(e_2)_0 &= q_0 \end{aligned} \right\},$$

il vient :

$$\log \frac{1-\beta^2}{\beta^2} = \log c + \gamma \log T - \frac{q_0}{RT} + \log T - \log \left( p + \frac{a}{v^2} \right) - \frac{p + a/v^2}{RT} \Delta b,$$

ou finalement

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

ce qui est l'équation la plus générale pour la dissociation binaire dans un état quelconque d'aggrégation. Le terme en  $\Delta b$  disparaît à l'état ga-

zeux, parce qu'alors  $\frac{p + a}{RT} = \frac{1 + \beta}{v - \beta}$ , de sorte que  $\frac{\Delta b}{v - b} = \frac{\Delta b}{v}$  tend vers 0. Mais pour des liquides (et des solides) il n'est pas du tout permis de négliger ce terme (ainsi qu'on l'a presque toujours fait jusqu'ici). Car se serait un bien grand hasard si l'on avait  $\Delta b = -b_1 + 2b_2 = 0$ . C'est précisément le terme en  $\Delta b$  qui exerce une très grande influence sur la valeur de  $\beta$ , et il est une des causes principales de l'apparition de l'état solide.

Pour des gaz parfaits  $p + \frac{a}{v^2}$  peut être remplacé par  $p$  et (2) se transforme en la formule bien connue de GIBBS pour la dissociation binaire des gaz, p. ex. de  $N^2O^4$  en  $2NO^2$ :

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{cT^\gamma + 1}{p} e^{-\frac{q_0}{RT}}.$$

Pour la suite de la discussion de l'équation (2), je renvoie à mon travail original dans les *Arch. Teyler*; je désire cependant faire les remarques générales suivantes.

Si nous faisons varier la *pression* à température constante, le second membre de (2) tend vers  $\infty$  pour  $p = 0$  ( $v = \infty$ ), à cause du dénominateur  $p$ , donc  $\beta$  tend vers 1. Ainsi donc à l'état de gaz parfait la substance est entièrement constituée par des molécules simples.

Mais aux *hautes pressions* la substance peut se comporter de deux façons différentes, suivant que  $\Delta b$  est positif ou négatif. Pour  $\Delta b$  *positif*, c. à d. lorsque le volume de deux molécules simples est plus grand que celui d'une molécule double, le second membre de (2) s'approche évidemment de 0 lorsque  $p$  tend vers  $\infty$ . Car alors ce second membre devient  $= \frac{e^{-\infty}}{\infty} = 0$ . La valeur de  $\beta$  tend alors vers 0, c. à d. qu'il y a association complète pour  $p = \infty$ . Par contre, si  $\Delta b$  est *négatif*, de sorte que le volume des molécules doubles est le plus grand, la valeur limite est  $\frac{e + \infty}{\infty} = \infty$ , et alors  $\beta$  revient vers 1, après avoir passé par une valeur minima à une certaine pression (c. à d. qu'il y a eu un maximum d'association). J'ai démontré dans les *Arch. Teyler* (p. 9) que dans ce cas  $\frac{\partial \beta}{\partial p}$  change de signe lorsque  $v$  est devenu  $= 2(b_1 - b_2) = b_1 - \Delta b$  (dans ce cas notamment  $\Delta v$  s'annule, d'après la formule (8) de la p. 8 loc. cit.).

Pour ce qui regarde l'influence de la *température* à pression constante, il est aisé de voir que pour  $T = \infty$  aussi bien que pour  $p = 0$  la dissociation est complète ( $\beta = 1$ ), parce que  $\gamma + 1$  est toujours positif.

Mais à des températures plus basses la substance se conduira de nouveau de façon différente, suivant que  $q_0 + \left(p + \frac{a}{b^2}\right) \Delta b$  ( $v$  tend alors vers  $b$ , de sorte que l'on peut remplacer  $a/v^2$  par  $a/b^2$ ) est positif ou

négatif. Si cette quantité est positive [ $\Delta b$  peut alors être  $+$  ou  $-$  ( $q_0$  est toujours positif)], le second membre de (2) tend vers 0 à  $T = 0$ , donc  $\beta$  aussi tend vers 0 (association complète). Mais si  $q_0 + \left(p + \frac{a}{b^2}\right)\Delta b$  est négatif (ce qui n'est possible que si  $\Delta b$  est négatif),  $\beta$  redevient  $= 1$  pour  $T = 0$ , de sorte qu'on passe alors par une valeur minima de la dissociation (maximum d'association). A la p. 16 de mon travail dans les *Arch. Teyler* j'ai montré que  $\frac{\partial \beta}{\partial T}$  change de signe lorsque (voir aussi p. 15 loc. cit.)  $q = q_0 + \gamma RT + \left(p + \frac{a}{v^2}\right)\Delta v = 0$ . La valeur de  $T$  pour ce minimum dépendra de la pression.

Comme pour  $\beta = 0$   $b = b_1 + \beta\Delta b$  tend vers  $b_1$ , tandis que pour  $\beta = 1$  la valeur limite de  $b$  sera  $2b_2$ , nous pouvons dire aussi que pour  $q_0 + \left(p + \frac{a}{b_1^2}\right)\Delta b$  positif  $\beta$  tend vers 0 à  $T = 0$ , tandis que pour  $q_0 + \left(p + \frac{a}{4b_2^2}\right)\Delta b$  négatif  $\beta$  tend vers 1 à  $T = 0$ .

Pour tout ceci on n'a qu'à examiner les figg. 1 à 4 des pp. 6 et 13 loc. cit.

3. Examinons maintenant l'allure d'une isotherme dans le diagramme  $p v$ , à une température pas trop élevée, et cela d'abord pour le cas où  $\Delta b$  est *négatif*. Alors, comme nous l'avons vu ci-dessus, la valeur de  $\beta$  tend vers 1 pour  $p = \infty$ , c. à d. que  $b$  tend vers  $2b_2$ , le volume des molécules simples. Ce volume est donc plus petit que  $b_1$ .

Cette allure est représentée (schématiquement) dans la fig. 1, pl. I. Outre le maximum ordinaire en  $B$  et le minimum en  $K$  de l'isotherme idéale, conformément à l'équation d'état primitive de VAN DER WAALS, on voit apparaître maintenant un autre maximum en  $D$  et un minimum en  $C$ . A  $A$  comme phase vapeur correspond la phase coexistante solide  $A'$ . A  $P'$  comme phase solide correspond la phase coexistante liquide  $P''$  [voir aussi le diagramme  $pT$  de la fig. 1 (1), où la ligne  $SM$  rebrousse chemin par suite du fait que  $\Delta b$  est négatif, ce qui implique que  $\Delta v$  est aussi négatif pour la transition solide-liquide ( $P'P''$ ). La quantité  $\Delta v$  est notamment approximativement égale à  $(\beta_l - \beta_s)\Delta b$ , où  $\beta_{liq.}$  est toujours  $> \beta_{sol.}$ ]. La pression de coexistence pour  $P'P''$  sera toujours beaucoup plus grande que celle pour  $A'A'$ , lorsque la température est notable-

ment plus basse que celle du triple-point  $S$  (voir fig. 4). Pour des valeurs de  $T$  qui ne sont pas trop basses, nous pouvons avoir aussi une coexistence métastable gaz-liquide  $QQ''$  (voir figg. 1 et 4). Si la température est très basse (comme dans le calcul suivant),  $\beta$  ne s'approchera de 1 que pour des valeurs excessivement élevées de  $v$ , tandis que pour toutes les valeurs de  $v$  comprises entre  $A$  et  $D$  la valeur de  $\beta$  est pratiquement  $= 0$  (association complète), ainsi qu'on le verra par le calcul suivant. La valeur minima de  $\beta$ , qui fut mentionnée au § 2, est alors située dans le voisinage immédiat de 0. Ce n'est qu'entre les points  $D$  et  $E$  que  $\beta$  croît rapidement de  $\beta = (\pm) 0$  à  $\beta = (\pm) 1$ , et cela par suite de la décroissance rapide de  $v = (\pm) b_1$  à  $v = (\pm) 2b_2$ . De  $E$  aux pressions les plus élevées  $\beta$  reste alors dans le voisinage immédiat de 1, et devient exactement  $= 1$  pour  $p = \infty$  ( $v = 2b_2$ ). Il va de soi que pour des valeurs plus élevées de  $T$  les valeurs de  $\beta$  pour  $P'$  et  $P''$  s'approcheront plus ou moins l'une de l'autre.

A la température du triple-point  $S$  les trois transitions  $AA'$ ,  $QQ''$  (métastable) et  $P'P''$  coïncideront. Il n'y a qu'une pression de coexistence (système de trois phases).

Aux températures supérieures à celles de  $S$  (voir figg. 2 et 4 (II)), la coexistence  $QQ''$ , qui était d'abord métastable, est devenue stable, tandis que  $AA'$  est devenu métastable, tout comme  $P'P''$  (pour ces dernières transitions la température ne doit évidemment pas être trop élevée). Maintenant il n'y a qu'une coexistence de phase liquide avec une phase vapeur.

A des températures élevées le minimum en  $C$  et le maximum en  $D$  se rapprocheront l'un de l'autre, et ils finiront pour coïncider en un point d'inflexion horizontal  $C, D$  (voir figg. 3 et 4 (III)). A partir de ce moment nous avons évidemment l'isotherme primitive de VAN DER WAALS avec la simple coexistence gaz-liquide.

Enfin, à une température plus élevée encore (la température critique en  $K$ ), les derniers maximum ( $B$ ) et minimum ( $E$ ) coïncideront.

Le lecteur comprendra aisément comment tout ceci se modifie lorsque  $\Delta b$  est positif, et qu' alors la ligne  $SM$  va vers la droite de la fig. 4. Nous y reviendrons plus tard; pour le moment nous dirons (voir fig. 1) que  $v = 2b_2$  est à la droite de  $v = b_1$ , et par conséquent la phase solide n'est pas à la droite mais à la gauche de la phase liquide. Ce ne sont pas  $C$  et  $D$ , mais  $D$  et  $E$  qui pourront se confondre en un point d'inflexion horizontal.

4. Après cette digression nous allons revenir à la forme de l'isotherme dans la fig. 1, et nous allons effectuer un calcul bien simple pour prouver nos assertions. A cet effet nous allons commencer par modifier quelque peu les équations principales.

Si nous posons

$$\frac{p + a/v^2}{RT} (-\Delta b) = \Phi \quad ; \quad \frac{RT}{q_0} = \theta, \quad (2)$$

nous pouvons mettre l'équation (2) sous la forme :

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{c q_0^\gamma}{R^{\gamma+1}} (-\Delta b) \cdot \theta^\gamma e^{-1/\theta} \frac{e^\Phi}{\Phi},$$

c. à d.

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

où

$$\frac{c q_0^\gamma}{R^{\gamma+1}} (-\Delta b) = \lambda.$$

Au lieu de

$$p = \frac{(1 + \beta) RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

nous pouvons écrire évidemment :

$$p = \frac{RT}{(-\Delta b)} \Phi - \frac{a}{v^2}, \quad (4)$$

et la valeur de  $v$  peut être déduite de :

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

ou bien, comme  $b = b_1 + \beta \Delta b$ , de

$$\underline{v = b_1 - \left( \beta - \frac{1 + \beta}{\Phi} \right) (-\Delta b)}. \quad (5)$$

Si donc nous prenons diverses valeurs de  $\Phi$  pour des valeurs données de  $\lambda$ ,  $\gamma$ ,  $b_1$ ,  $-\Delta b$  et  $\theta (T)$ , nous pouvons calculer pour chacun de ces systèmes de valeurs les valeurs correspondantes de  $\beta$ ,  $v$  et  $p$ .

Si nous admettons :

$$c = 2 \text{ (gr. cal.)}; \quad q_0 = 3200 \text{ (gr. cal.)}; \quad b_1 = 1; \quad 2b_2 = 1/2; \quad a = 2700,$$

de sorte que

$$-\Delta b = -(-b_1 + 2b_2) = 1/2,$$

et [pour  $R = 2$  (gr. cal.)]

$$\lambda = \frac{2 \times (3200)^{3/2}}{2^{5/2}} \times 1/2 = (1600)^{3/2} \times 1/2 = 64000 \times 1/2 = 32000;$$

si pour  $T$  nous prenons  $9^\circ$  (absolus), donnant :

$$\Phi = \frac{1}{36} \left( p + \frac{a}{v^2} \right); \quad \theta = \frac{9}{1600},$$

les équations (3), (4) et (5) deviennent :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} &= 32000 \times \left( \frac{9}{1600} \right)^{3/2} e^{-\frac{1600}{9}} \frac{e^\Phi}{\Phi} = \frac{27}{2} e^{-\frac{1600}{9}} \frac{e^\Phi}{\Phi} \\ v &= 1 - \frac{1}{2} \left( \beta - \frac{1 + \beta}{\Phi} \right); \quad p = 36\Phi - \frac{2700}{v^2}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Pour  $\Phi = \infty$  nous obtenons évidemment :

$$\beta = 1; \quad v = 1 - 1/2 \beta = 1/2 (= 2b_2); \quad p = \infty.$$

Pour  $\Phi = 185$  nous trouvons :

$$\begin{aligned} \log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} &= -76,077 + 0,4343 \Phi - \log^{10} \Phi \\ &= -76,077 + 80,343 - 2,267 = 1,999, \end{aligned} \quad (6'')$$

parce que :

$$\log^{10} \frac{27}{2} - \frac{1600}{9} \times 0,43429 = 1,130 - 77,207 = -76,077,$$

de sorte que :

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = 99,77; \quad \beta = 1 - \frac{1}{199,54}.$$

Ainsi donc entre  $\Phi = \infty$  et  $\Phi = 185$   $\beta$  est pratiquement  $= 1$ .

Nous trouvons donc pour  $v$ :

$$v = 1 - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{200} - \frac{2}{185} \right) = 1 - 0,492 = 0,508,$$

alors que

$$p = 6660 - \frac{2700}{(0,508)^2} = 6660 - \frac{2700}{0,258} = -3800.$$

$R$  étant exprimé en gr. cal. ( $R = 2$ ) dans l'équation d'état,  $p$  et  $\frac{a}{v}$  aussi sont exprimés en unités calorifiques, de sorte que si  $v$ ,  $b$  etc. sont donnés en  $\text{cm}^3$ . (par mol. gr.), les valeurs de  $p$  et  $\frac{a}{v}$  s'obtiennent en ergs en multipliant par  $41,74 \times 10^6$ . Alors  $p$  et  $\frac{a}{v^2}$  sont exprimés en dynes par  $\text{cm}^2$ . Comme 1 atm. =  $1,01325 \times 10^6$  dynes par  $\text{cm}^2$ , nous trouvons  $p$  et  $\frac{a}{v^2}$  en atmosphères en multipliant les valeurs trouvées par  $\frac{41,74}{1,013} = 41,20$ .

La pression trouvée, qui dans la fig. 1 sera voisine du point  $E$ , s'élève donc à  $-3800 \times 41,20 = -156600$  atm.; on voit par là combien est énorme la distance des points  $D$  et  $E$  à des températures aussi basses. (à des températures plus élevées le terme  $-76,08$  dans l'expression de  $\beta$  et le facteur 36 dans l'expression de  $p$  deviendront bien plus grands).

De la même façon que ci-dessus nous calculons pour

$\odot = 180$ :

$$\log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = -76,076 + 78,173 - 2,255 = -0,160$$

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = 0,692 \quad ; \quad \beta = 0,640$$

$$v = 1 - \frac{1}{2} \left( 0,640 - \frac{1,640}{180} \right) = 1 - 0,315 = 0,685$$

$$p = 6480 - \frac{2700}{0,469} = 6480 - 5760 = 720.$$

$\odot = 170$ :

$$\log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = 76,076 - 73,829 - 2,230 = -4,478$$

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = 0,0000331 \quad ; \quad \beta = 0,00575$$

$$v = 1 - \frac{1}{2} \left( 0,0058 - \frac{1,0058}{170} \right) = 1 + 0,0001 = 1,0001$$

$$p = 6120 - \frac{2700}{1,0002} = 6120 - 2700 = 3420.$$

$\phi = 160 :$

$$\log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = -76,077 + 69,486 - 2,204 = -8,795$$

$$\beta = 0$$

$$v = 1 + \frac{1}{320} = 1,003$$

$$p = 5760 - \frac{2700}{1,006} = 5760 - 2680 = 3080.$$

$\phi = 100 :$

$$\beta = 0 \quad ; \quad v = 1 + \frac{1}{200} = 1,005$$

$$p = 3600 - \frac{2700}{1,010} = 3600 - 2670 = 930.$$

$\phi = 50 :$

$$\beta = 0 \quad ; \quad v = 1 + \frac{1}{100} = 1,01$$

$$p = 1800 - \frac{2700}{1,020} = 1800 - 2650 = -850.$$

$\phi = 10 :$

$$\beta = 0 \quad ; \quad v = 1 + \frac{1}{20} = 1,05$$

$$p = 360 - \frac{2700}{1,103} = 360 - 2450 = -2090.$$

$\phi = 1 :$

$$\beta = 0 \quad ; \quad v = 1 + \frac{1}{2} = 1,5$$

$$p = 36 - \frac{2700}{2,25} = 36 - 1200 = -1160.$$

$\phi = 0,1 :$

$$\beta = 0 \quad ; \quad v = 1 + \frac{1}{0,2} = 6$$

$$p = 3,6 - \frac{2700}{36} = 3,6 - 75 = -71.$$

$$\underline{\phi = 0,01} :$$

$$\beta = 0 \quad ; \quad v = 1 + \frac{1}{0,02} = 51$$

$$p = 0,36 - \frac{2700}{2601} = 0,36 - 1,04 = -0,68.$$

$$\underline{\phi = 0,001} :$$

$$\beta = 0 \quad ; \quad v = 1 + \frac{1}{0,002} = 501$$

$$p = 0,036 - \frac{2700}{251000} = 0,036 - 0,011 = 0,025.$$

$$\underline{\phi = 10^{-74}} :$$

$$\log \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = -76,077 + 0 + 74 = -2,077$$

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = 0,00838 \quad ; \quad \beta = 0,0911$$

$$v = 0,546 \times 10^{74} \quad ; \quad p = 36 \cdot 10^{-74}.$$

$$\underline{\phi = 0} :$$

$$\beta = 1 \quad ; \quad v = \infty \quad ; \quad p = 0.$$

Pour ce qui regarde l'allure des valeurs de  $\beta$ , nous voyons clairement par ce calcul, qu'entre les points  $F$  ( $p = \infty$ ) et  $E$  ( $p = -4130$ ) de la fig. 1  $\beta$  est pratiquement  $= 1$  ( $\beta = 0,983$  en  $E$ ). Cela tient à ce qu'entre  $\phi = \infty$  et  $\phi = 185 \log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2}$  a dans ( $6^a$ ) une valeur *positive* relativement élevée (pour  $\phi = 185$  cette valeur est 2); en effet, la valeur de  $0,4343 \phi$  est alors  $> -76,08$  (ceci est la valeur pour  $T = 9$ ), de sorte que  $\frac{\beta^2}{1 - \beta^2}$  a une valeur élevée, et que  $\beta^2$  est voisin de 1 (pour  $\phi = 185$   $\beta = 0,995$ ).

Mais entre  $E$  et  $D$ , c. à d. entre  $\phi = 185$  et  $\phi = 170$ ,  $\beta$  *change très rapidement* de valeur. Alors  $0,4343 \phi$  devient notamment  $< -76,08$ , de sorte que  $\log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2}$  passe d'une valeur positive à une valeur *négative* relativement grande (pour  $\phi = 170$  elle est déjà  $-4,5$  environ);  $\beta$  passe donc rapidement de 1 à 0. Au point  $D$  nous avons  $\beta = 0,027$ , tandis que pour  $\phi = 170$   $\beta = 0,006$ . Pour  $\phi = 180$ , aux  $\frac{2}{3}$  à peu près de la distance entre  $E$  et  $D$ , nous avons la valeur intermédiaire  $0,64$ .

Ainsi donc tout le changement de  $\beta$  s'effectue pratiquement entre les

points  $E$  et  $D$ . Passé  $D$   $\beta$  reste pratiquement  $= 0$ , jusqu'à ce que vers  $\phi = 10^{-74}$ , à une valeur énorme de  $v$  ( $v = 0,55 \times 10^{74}$ ) la valeur de  $\beta$  s'élève graduellement de 0 à 1. Dans l'équation (6<sup>a</sup>) le terme  $-\log^{10}\phi$  commence alors à s'approcher du terme  $-76,08$  en valeur absolue, et il le dépasse pour des valeurs de  $\phi < 10^{-76}$ . Pour  $\phi = 10^{-74}$   $\beta$  est déjà  $= 0,09$ , tandis que pour  $\phi = 0$  ( $v = \infty$ )  $\beta$  sera devenu  $= 1$ . Cette transition s'opère donc (pour  $T = 9$ ) au delà des limites du diagramme (fig. 1).

Ce qui vient d'être dit donne une idée claire de l'allure des valeurs de  $\beta$ , et nous voyons en même temps par là, que dans la transformation solide-liquide ( $P'P''$ ) la valeur de  $\beta_{liq}$  est pratiquement  $= 1$ , et que  $\beta_{sol}$  est pratiquement  $= 0$ . Car le point  $P''$  est situé entre  $E$  et  $D$  et le point  $P'$  au-delà de  $D$ .

Les valeurs correspondantes de  $p$  ont été indiquées partout dans la figure, et celles de  $v$  résultent du calcul ci-dessus.

5. Comme suite à la discussion précédente, je donnerai les calculs des divers maxima et minima de la fig. 1, c. à d. des points  $B$ ,  $C$ ,  $D$  et  $E$ .

De l'équation d'état

$$p = \frac{(1 + \beta) RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

il est aisé de conclure que, pour  $T$  constant (rappelons-nous que  $b = b_1 + \beta \Delta b$ ): <sup>1)</sup>

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{(1 + \beta) RT}{(v - b)^2} \left( 1 - \Delta b \frac{\partial \beta}{\partial v} \right) + \frac{RT}{v - b} \frac{\partial \beta}{\partial v} + \frac{2a}{v^3},$$

ce qui avec

$$\frac{(1 + \beta)(-\Delta b)}{v - b} = \phi$$

donne

$$\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3} - \frac{(1 + \beta) RT}{(v - b)^2} \left[ 1 - (1 - \phi) \frac{v - b}{1 + \beta} \frac{\partial \beta}{\partial v} \right].$$

Mais de l'équation (2) pour  $\beta$ , mise sous la forme :

<sup>1)</sup> Voir aussi *Arch. Teyler*, 1 c. pp. 26—27.

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{f(T)}{RT} \frac{v-b}{1+\beta} e^{-\frac{(1+\beta)\Delta b}{v-b}},$$

( $p + \frac{a}{v^2}$  a été remplacé par  $\frac{(1+\beta)RT}{v-b}$ ) d'où  $p$  a été éliminé, on déduit par différentiation logarithmique ( $T = \text{Cte}$ ), après quelques réductions (voir pp. 36—37 loc. cit.):

$$\frac{v-b}{1+\beta} \frac{\partial \beta}{\partial v} = \frac{1/2 \beta (1-\beta) (1-\Phi)}{1 + 1/2 \beta (1-\beta) (1-\Phi)^2}.$$

En substituant dans l'expression de  $\frac{dp}{dv}$  trouvée plus haut, il vient :

$$\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3} - \frac{(1+\beta)RT}{(v-b)^2} \frac{1}{1 + 1/2 \beta (1-\beta) (1-\Phi)^2}. \quad (7)$$

Cette expression se transforme dans l'expression ordinaire pour  $\beta = 0$  et  $\beta = 1$ . [Il est vrai que pour  $\beta = 1$  nous obtenons  $\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3} - \frac{2RT}{(v-b)^2}$ , mais, comme  $a$ ,  $v$  et  $b$  se rapportent à des quantités bimoléculaires,  $a = 4a'$ ,  $v = 2v'$ ,  $b = 2b'$ , ou les quantités affectées d'accents se rapportent à des quantités moléculaires simples. Il vient ainsi, comme il convient,  $\frac{dp}{dv'} = \frac{2a'}{v'^3} - \frac{RT}{(v'-b')^2}$ ].

Examinons d'abord les points  $D$  et  $E$  (fig. 1). Là  $v-b$  est petit, donc  $\Phi$  est grand. Remarquons que la quantité  $\Phi$ , que nous venons d'introduire, est la même que notre grandeur  $\Phi$  de tantôt. Dans (3) etc. nous avons en effet posé  $\frac{p + \frac{a}{v^2}}{RT} (-\Delta b) = \Phi$ , de sorte que  $\frac{(1+\beta)(-\Delta b)}{v-b} = \Phi$ . Or en  $E$   $\Phi = 185$  et en  $D$   $\Phi = 170$  (voir § 4); nous pouvons donc écrire  $1/2 \beta (1-\beta) \Phi^2$  au lieu de  $1 + 1/2 \beta (1-\beta) (1-\Phi)^2$ , — du moins si la valeur de  $\beta$  ou de  $1-\beta$  n'est pas trop petite. Or, nous allons voir que tel n'est pas le cas.

Ainsi donc aux points  $D$  et  $E$  on a approximativement:

$$\begin{aligned} \frac{2a}{v^3} &= \frac{(1+\beta)RT}{(v-b)^2} \frac{1}{1/2 \beta (1-\beta) \frac{(1+\beta)(-\Delta b)^2}{(v-b)^2}} = \\ &= \frac{RT}{1/2 \beta (1-\beta^2) (-\Delta b)^2}. \end{aligned}$$

Mais en  $D$  (voir fig. 1)  $v$  est voisin de  $b_1$ , tandis qu'en  $E$  le volume  $v$  est voisin de  $2b_2$ ; donc, si nous posons  $1 - \beta = 1$  et  $1 + \beta = 1$  pour  $D$ , où  $\beta$  est voisin de 0, et  $\beta = 1$ ,  $1 + \beta = 2$  pour  $E$ , où  $\beta$  est voisin de 1, il vient approximativement ( $R = 2$ ):

$$\beta_D = \frac{2T}{\frac{a}{b_1^3}(-\Delta b)^2}; \quad 1 - \beta_E = \frac{T}{\frac{a}{(2b_2)^3}(-\Delta b)^2}.$$

Donc pour  $T = 9$ ,  $a = 2700$ ,  $b_1 = 1$ ,  $2b_2 = 1/2$ ,  $-\Delta b = 1/2$ , nous trouvons :

$$\begin{aligned} \beta_D &= \frac{18}{2700 \times 1/4} = \frac{2}{75} = 0,027; & 1 - \beta_E &= \frac{9}{2700 \times 8 \times 1/4} = \\ & & &= \frac{1}{600} = 0,0017. \end{aligned}$$

Ainsi donc en  $D$  nous avons négligé tantôt 1 vis à vis de  $0,0133 \times 170^2 = 400$  et en  $E$  nous avons négligé 1 vis à vis de  $0,00083 \times 185^2 = 28,5$  environ; les valeurs précédentes de  $\beta_D$  et  $1 - \beta_E$  peuvent donc être considérées comme des approximations valables.

Il est maintenant aisé de calculer les pressions aux points  $D$  et  $E$ , au moyen de l'équation d'état. Avec  $\frac{(1 + \beta)(-\Delta b)}{v - b} = \phi$  celle-ci devient (voir équations (4) et (6)):

$$p = \frac{RT}{-\Delta b} \phi - \frac{a}{v^2} = 36 \phi - \frac{2700}{v^2}.$$

D'où nous tirons :

$$p_E = 6700 - 10530 = -3830,$$

puisque en vertu de (6<sup>a</sup>)  $\phi = 186$  et  $v = 0,506$  correspond à  $\beta_E = 1 - \frac{1}{600}$ .

Et puisque  $\phi = 173$  et  $v_D = 0,99$  correspond à  $\beta_D = 0,027$ :

$$p_D = 6230 - 2750 = 3480.$$

Quant aux points  $B$  et  $C$ , là  $\beta = 0$  pour  $T = 9$ , ainsi que nous l'avons vu plus haut. En ces points on a donc simplement :

$$\frac{2a}{v^3} = \frac{RT}{(v-b)^2},$$

c. à d. avec  $b = b_1 = 1$  :

$$\frac{v^3}{(v-1)^2} = 300,$$

ce qui donne  $v_B = 298$  et  $v_C = 1,063$ .

Donc de

$$p = \frac{18}{v-1} - \frac{2700}{v^2}$$

nous déduisons :

$$p_B = 0,0606 - 0,0304 = 0,0302$$

$$p_C = 280 - 2400 = -2120.$$

Résumant ce qui vient d'être dit, nous pouvons rendre compte de la manière suivante des différents maxima et minima. Dans l'expression  $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$  le terme  $\frac{RT}{v-b}$  croît plus rapidement que  $\frac{a}{v^2}$  (sensiblement = 0) entre les points  $A$  et  $B$ , par suite de la diminution de  $v$ , de sorte que  $p$  augmente. Entre  $B$  et  $C$ , par contre, l'augmentation de  $\frac{a}{v^2}$  prédomine, de sorte que  $p$  décroît. Mais au-delà de  $C$ , lorsque  $v$  se rapproche de  $b$ , le terme  $\frac{RT}{v-b}$  croît de nouveau plus rapidement que  $\frac{a}{v^2}$  (sensiblement constant =  $\frac{a}{b_1^2}$ ) et l'isotherme monte très rapidement. Elle continuerait ainsi jusqu'à  $p = \infty$  (d'après la théorie originale), mais par suite du changement rapide de la valeur de  $\beta$  de 0 à 1 entre  $D$  et  $E$ , par lequel  $v$  décroît de 1 à  $\frac{1}{2}$ , la valeur de  $\frac{a}{v^2}$  croît rapidement de  $\frac{a}{b_1^2}$  à  $\frac{a}{4b_2^2}$ , tandis que  $\frac{1+\beta}{v-b}$  ne change que très peu. En  $E$ , où cet accroissement de  $\beta$  a cessé, c'est de nouveau le terme  $\frac{RT}{v-b}$  qui l'emporte ( $\frac{a}{v^2}$  est maintenant sensiblement constant =  $\frac{a}{4b_2^2}$ ), de sorte que  $p$  peut augmenter indéfiniment.

Ainsi donc, si l'on tient compte de l'état d'association  $\beta$  des molécules, combiné avec la variation de volume  $\Delta b$  qui accompagne la dissociation d'une molécule double en deux molécules simples, non seule-

ment l'état liquide, mais aussi l'état solide (cristallisé ou non) est compris dans l'équation d'état de VAN DER WAALS.

6. Nous avons donc trouvé (§ 4) pour la dissociation des molécules doubles d'une substance quelconque l'équation

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

si nous admettons  $\gamma = \frac{3}{2}$ . Car  $\gamma = \frac{1}{R} (-k_1 + 2k_2)$ ; or pour une molécule triatomique  $k_2$  est environ égal à 6 (gr. cal.) et pour la molécule double hexa-atomique  $k_1$  est environ égal à 9; on a donc  $\gamma = \frac{1}{2} (-9 + 12) = \frac{3}{2}$ . Mais dans d'autres cas l'exposant  $\gamma$  pourra évidemment avoir une autre valeur. Dans tous les cas, pour pouvoir effectuer quelques calculs numériques, nous avons le droit de nous figurer une substance *idéale*, dont les grandeurs caractéristiques sont données par des valeurs arbitraires, mais possibles.

C'est ainsi que nous avons imaginé une substance pour laquelle (voir § 4):

$c = 2$  (gr. cal., cm.<sup>-3</sup>) ;  $q_0 = 3200$  (gr. cal.) ;  $\gamma = \frac{3}{2}$  }  
 $a = 2700$  ;  $b_1 = 1$  ;  $2b_2 = \frac{1}{2}$  ;  $-\Delta b = -(-b_1 + 2b_2) = \frac{1}{2}$  } ,  
 de sorte que l'équation (3) devenait ( $R = 2$  gr. cal.)

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = 32000 \theta^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{e\Phi}{\theta}}. \quad (3^a)$$

Si nous supposons que  $a$  et  $b$  sont des constantes, les données critiques de cette substance sont déterminées par

$$2RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} ; \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2},$$

en admettant notamment qu'au point critique la dissociation des molécules doubles est avancée au point, que pratiquement nous pouvons supposer que toutes les molécules sont devenues simples <sup>1)</sup>. Puisque  $a$  et  $b$ , comme toutes les grandeurs ci-dessus, se rapportent à des quantités moléculaires *doubles*, nous devons écrire  $2RT_c$ , puisque pour  $\beta = 1$  le facteur  $1 + \beta$ , dans  $(1 + \beta)RT$ , devient égal à 2.

Nous trouvons donc, avec  $R = 2$  (gr. cal.) et  $b = 2b_2 = \frac{1}{2}$ :

<sup>1)</sup> S'il en était autrement, les données critiques seraient déterminées par les équations (15), (16) et (17) que j'ai déduites dans les *Arch. Teyler*, (2), t. 11, 3<sup>e</sup> partie, pp. 235—331, 1909.

$$4T = \frac{8}{27} \times \frac{2700}{1/2}; \quad p_c = \frac{1}{27} \times \frac{2700}{1/4},$$

ou

$$T_c = 400 \text{ (absolu)}; \quad p_c = 400.$$

Mais, ainsi que nous l'avons vu au § 4,  $p$  et  $a/v$  sont exprimés maintenant en mesure calorique, puisque  $R$  est exprimé en gr. cal. Et pour exprimer ces quantités en ergs, donc  $p$  et  $a/v^2$  en dynes par  $\text{cm}^2$ , les valeurs trouvées de  $p$  et  $a/v^2$  doivent encore être multipliées par  $41,74 \times 10^6$ , ou par 41,20 si  $p$  et  $a/v^2$  sont exprimés en atmosphères.

Comme une pression critique de  $400 \times 41,2 = 16480$  atm. est bien trop élevée pour une substance ordinaire, nous pouvons obtenir des valeurs plus convenables pour la pression, sans rien changer à nos calculs précédents ou suivants, en rendant p. ex. toutes les valeurs de la pression 100 fois plus petites, et toutes les valeurs du volume 100 fois plus grandes, de façon à conserver à l'énergie ses valeurs <sup>1)</sup>.

Pour la basse température  $T = 9$  (absolu), qui fait  $\theta = \frac{9}{1600}$  (§ 4), l'équation (3') se transforme en (comparer (6) et (6'))

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{27}{2} e^{-\frac{1600}{9} \frac{e\Phi}{\phi}},$$

ou

$$\log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = -76,077 + 0,4343 \Phi - \log^{10} \Phi. \quad (a)$$

Alors la valeur de  $p = \frac{(1 + \beta)RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} = \frac{2T}{-\Delta b} \Phi - \frac{a}{v^2}$  devient :

$$p = 36\Phi - \frac{2700}{v^2}, \quad (b)$$

et pour  $v = b + (v - b) = (b_1 + \beta\Delta b) + \frac{(1 + \beta)(-\Delta b)}{\phi}$  on trouve ( $b_1 = 1$ ,  $-\Delta b = 1/2$ ):

$$v = 1 - 1/2 \left( \beta - \frac{1 + \beta}{\phi} \right), \quad (c)$$

ce qui, pour des valeurs de  $\beta$  voisines de 1, devient  $v = \frac{1}{2} + \frac{1}{\phi}$ , et pour des valeurs de  $\beta$  voisines de 0 devient  $v = 1 + \frac{1}{2\phi}$ .

<sup>1)</sup> La valeur de  $a$  deviendra alors = 270000, car les valeurs de  $a/v^2$ , étant des pressions, deviendront 100 fois plus petites.

J'ai calculé ainsi les valeurs suivantes de  $\beta$ ,  $v$  et  $p$  pour  $T = 9$ . Afin d'avoir un aperçu plus net de l'allure de ces valeurs, j'ai intercalé encore quelques valeurs de  $\Phi$ .

Remarquons que pour toutes les valeurs de  $T$ , si  $\Delta b$  est négatif, c. à d.  $\Phi$  positif,  $\beta$  atteint un *minimum* pour  $\Phi = 1$ . La grandeur de cette valeur minima dépend évidemment de la température. Ainsi  $\beta_{min} = 1,5 \cdot 10^{-38}$  ou pratiquement  $= 0$  à  $T = 9$  (pour  $v - b = 0, p = \infty$ ,  $\beta$  est toujours  $= 1$ , lorsque  $\Delta b$  est négatif, et pour  $v = \infty, p = 0$ ,  $\beta$  est également  $= 1$ ).

Si  $\Phi = 1$ , on a évidemment  $v = 1\frac{1}{2}$  en vertu de (c). En général  $v$  sera déterminé par  $v = b_1 - \Delta b$  pour  $\Phi = 1$  (voir aussi p. 7).

7. Il va de soi que pour le calcul précis de  $\beta$ ,  $v$  et  $p$  on a fait intervenir plus de chiffres caractéristiques qu'il n'en a été indiqué ici. Les valeurs de  $\beta$  et  $v$  ont été réduites le plus souvent à deux chiffres, tandis que celles de  $p$  ont été données avec 2 ou 3; ainsi, entre  $\Phi = 187$  et  $\Phi = 0,25$  les valeurs de  $p$  ont été arrondies en dizaines d'unités.

Pour ce qui regarde les différents maxima et minima, p. ex. pour  $T = 9$ , nous remarquons encore une fois que dans l'équation

$$p = \frac{(1 + \beta)RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{-\Delta b} \Phi - \frac{a}{v^2},$$

dans laquelle un décroissement de  $\Phi$  est toujours accompagné d'un accroissement de  $v$  <sup>1)</sup>, la pression  $p$  décroît d'abord rapidement de  $\infty$  à

<sup>1)</sup> Car de  $v = b_1 - (-\Delta b) \left( \beta - \frac{1 + \beta}{\Phi} \right)$  il résulte:

$$- \frac{dv}{d\Phi} = (-\Delta b) \left( \frac{1 + \beta}{\Phi^2} + \left( 1 - \frac{1}{\Phi} \right) \frac{d\beta}{d\Phi} \right).$$

Par différentiation logarithmique nous déduisons de  $\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = A \frac{v^4}{\Phi}$ :

$$\frac{d\beta}{d\Phi} = \frac{\beta(1 - \beta^2)}{2} \left( 1 - \frac{1}{\Phi} \right),$$

de sorte que nous trouvons pour  $-\frac{dv}{d\Phi}$ :

$$-\frac{dv}{d\Phi} = (-\Delta b) \left[ \frac{1 + \beta}{\Phi^2} + \frac{\beta(1 - \beta^2)}{2} \left( 1 - \frac{1}{\Phi} \right)^2 \right],$$

une expression qui est toujours positive.

$$T = 9.$$

$\phi = \frac{1+\beta}{v-b} (-\Delta b)$	$\log_{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2}$	$\frac{\beta^2}{1-\beta^2}$	$\beta$	$v$	$p$
$\infty$	$\infty$	$\infty$	1	0,50	$\infty$
300	51,734	$5,42.10^{51}$	$1 - \frac{1}{1,08.10^{52}}$	0,503	+36
187	2,864	731	$1 - \frac{1}{1460}$	0,506	-3830
186	2,432	270	$1 - \frac{1}{540}$	0,506	-3840
185	1,999	99,8	0,995	0,508	-3810
183	1,137	13,7	0,97	0,52	-3230
182	0,705	5,07	0,91	0,55	-2410
181	0,273	1,87	0,81	0,60	-960
180	-0,160	0,692	0,64	0,68	+720
179	-0,591	0,256	0,45	0,78	+1980
178	-1,023	0,0948	0,29	0,86	+2730
177	-1,455	0,0351	0,18	0,91	+3130
175	-2,318	0,00481	0,069	0,97	+3420
173	-3,182	0,000658	0,026	0,99	+3470
170	-4,478	0,0000333	0,0058	1,000	+3420
100	-31,648	$2,25.10^{-35}$	$4,74.10^{-18}$	1,005	+930
50	-56,061	$8,69.10^{-57}$	$9,32.10^{-29}$	1,01	-850
10	-72,734	$1,85.10^{-73}$	$4,30.10^{-37}$	1,05	-2090
8	-73,506	$3,12.10^{-74}$	$1,77.10^{-37}$	1,06	-2100
5	-74,605	$2,48.10^{-75}$	$4,98.10^{-38}$	1,10	-2050
1	-75,643	$2,28.10^{-76}$	$1,51.10^{-38}$ (min.)	1,5	-1160
0,5	-75,559	$2,76.10^{-76}$	$1,66.10^{-38}$	2,0	-660
0,25	-75,366	$4,31.10^{-76}$	$2,08.10^{-38}$	3,0	-290
0,1	-75,034	$9,25.10^{-76}$	$3,04.10^{-38}$	6,0	-71
0,01	-74,073	$8,45.10^{-75}$	$9,19.10^{-38}$	51	-0,68
0,0025	-73,474	$3,36.10^{-74}$	$1,83.10^{-37}$	200	+0,022
0,0017	-73,306	$4,94.10^{-74}$	$2,22.10^{-37}$	300	+0,030
0,0010	-73,077	$8,38.10^{-74}$	$2,89.10^{-37}$	500	+0,025
$10^{-6}$	-70,077	$8,38.10^{-71}$	$9,15.10^{-36}$	$0,50.10^6$	$36.10^{-6}$
$10^{-74}$	-2,077	0,00838	0,091	$0,55.10^{74}$	$36.10^{-74}$
$10^{-75}$	-1,077	0,0838	0,28	$0,64.10^{75}$	$36.10^{-75}$
$10^{-76}$	-0,077	0,838	0,68	$0,84.10^{76}$	$36.10^{-76}$
$10^{-77}$	0,923	8,38	0,92	$0,96.10^{77}$	$36.10^{-77}$
0	$\infty$	$\infty$	1	$\infty$	0

— 3840, lorsque  $\phi$  décroît de  $\infty$  à 186. Comme notamment  $v$  reste à peu près constant et égal à  $1/2$  (pratiquement  $\beta$  reste = 1),  $a_{1/2}$  change à peine, de sorte que toute la variation de  $p$  est pratiquement causée par la diminution de  $\phi$ , c. à d. par l'accroissement de la petite valeur de  $v-b$  [par conséquent de l'accroissement (faible) de  $v$ ]. Mais, dans le

voisinage du minimum  $E$ ,  $\beta$  commencera à changer rapidement, et décroîtra de 1 à zéro environ dans le voisinage du maximum  $D$ , de sorte que la valeur de  $v$  croîtra tout aussi rapidement de  $1/2$  à 1, et  $a|_{v^2}$  décroîtra de 10800 à 2700. Par suite de cette diminution rapide de  $a|_{v^2}$ , tandis que  $\Phi$  varie peu (de 186 à 173 pour  $T = 9$ ),  $p$  croîtra rapidement entre  $E$  et  $D$  (voir la planche I). Entre  $D$  et  $C$  nous retrouvons les mêmes circonstances qu'entre  $p = \infty$  et le point  $E$ :  $\beta$  et  $v$  ne changent presque pas (resp. = 0 et 1), de sorte que le changement de  $a|_{v^2}$  est encore une fois très faible et  $p$  ne décroîtra que par suite de la diminution de  $\Phi$  (de 173 à 8); c. à d. par l'augmentation de la petite valeur de  $v-b$ , résultant de la (petite) augmentation de  $v$ . Nous savons qu'entre  $C$  et  $B$  l'augmentation de  $v-b$  est moindre que la diminution de  $a|_{v^2}$ , par suite de l'accroissement considérable de  $v$ , de sorte que  $p$  s'élève; mais passé  $B$  la diminution subséquente de  $v-b$ , c. à d. de  $v$  prédomine, puisqu'alors  $a|_{v^2}$  peut être négligé par rapport à  $\frac{RT}{v}$ .

Remarquons qu'à la page 17 nous avons trouvé qu'au minimum  $E$   $\beta = 1 - \frac{1}{600}$ , ce qui correspond à une valeur de  $\Phi$  un peu plus grande que 186. Au point  $D$  nous avons trouvé  $\beta = 0,0267$ , ce qui correspond à une valeur de  $\Phi$  un peu plus grande seulement que 173. Comme aux points  $C$  et  $B$  les valeurs de  $v$  sont respectivement 1,063 et 298; les valeurs correspondantes de  $\Phi$  sont respectivement l'une un peu plus petite que 8, l'autre un peu plus grande que 0,0017.

8. Nous rencontrons ici une question importante. Vers quelles valeurs limites ces maxima et minima convergeront-ils, lorsque  $T$  tend vers 0?

Bien qu'il soit possible, notamment, qu'à des températures excessivement basses des facteurs entrent en jeu dont il n'est pas tenu compte dans les équations, il me semble toutefois qu'il n'est pas sans importance d'examiner ce que ces équations fournissent dans le cas où  $T = 0$ .

Dans l'équation (3), savoir :

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

$\beta$  s'approche rapidement de 1 pour des valeurs de  $\Phi > \frac{1}{\theta}$ , par suite de l'augmentation rapide du facteur exponentiel; par contre, pour des

valeurs de  $\phi < \frac{1}{\theta}$ , pour lesquelles l'exposant devient négatif,  $\beta$  tend rapidement vers 0.

La variation rapide de  $\beta$  de 1 à 0, entre  $E$  et  $D$ , qui détermine le minimum en  $E$  et le maximum en  $D$ , s'effectue donc pour des valeurs de  $\phi$  voisines de  $\frac{1}{\theta}$ .

Pour  $T = 9$  nous avons  $\frac{1}{\theta} = \frac{1600}{9} = 178$ , et nous avons effectivement trouvé  $\phi_E = 186$  et  $\phi_D = 173$ . Comme en vertu de ( $\alpha$ ) (p. 10):

$$\phi - \frac{1}{\theta} = \frac{(p + a|v^2) (-\Delta b) - q_0}{RT},$$

nous aurons évidemment  $\phi_E = \phi_D = \infty$  pour  $T = 0$ , et cette valeur sera déterminée par  $\phi = \frac{1}{\theta}$ , de sorte que nous avons:

$$(T = 0) \quad p_{E,D} = \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{v^2}. \quad (8)$$

Car, si  $T = 0$ , l'exposant  $\phi - \frac{1}{\theta}$  a la valeur  $+\infty$  ( $\beta = 1$ ) pour  $(p + a|v^2) (-\Delta b) > q_0$ , et pour id.  $< q_0$  la valeur  $-\infty$  ( $\beta = 0$ ). Ce n'est que pour  $(p + a|v^2) (-\Delta b) = q_0$  que  $\beta$  peut avoir une valeur comprise entre 1 et 0 (la portion  $ED$ ), puisqu'alors l'exposant  $\phi - \frac{1}{\theta}$  prend la forme indéterminée  $\frac{0}{0}$ .

Ainsi dans notre exemple, où  $q_0 = 3200$ ,  $-\Delta b = \frac{1}{2}$ ,  $a = 2700$ , nous trouverons en  $E$ , où  $v = 2b_2 = \frac{1}{2}$ :

$$(T = 0) \quad p_E = 6400 - 10800 = -4400,$$

et en  $D$ , où  $v = b_1 = 1$ :

$$(T = 0) \quad p_D = 6400 - 2700 = 3700.$$

Telles sont donc les valeurs limites vers lesquelles tendent les pressions en  $E$  et  $D$ , lorsque  $T$  s'approche de 0. Pour  $T = 9$  ces valeurs sont  $-3840$  et  $+3470$ .

Le fait que l'une des valeurs est *négative*, l'autre *positive*, de sorte qu'une pression de coexistence *positive* est possible, est déterminé par ceci, que  $p$  peut s'annuler quelque part entre  $D$  et  $E$ , en d'autres termes que  $q_0$  est compris entre  $\frac{a}{(2b_2)^2}(-\Delta b)$  et  $\frac{a}{b_1^2}(-\Delta b)$ . Dans notre exemple il en est ainsi, puisque  $3200 < 5400$  et  $> 1350$ .

Si  $q_0 < \frac{a}{b_1^2}(-\Delta b)$ , ce qui serait  $< 1350$  dans notre cas,  $p_D$  aussi est négatif, et alors la coexistence liquide-solide ne serait possible que sous une pression *négative*; en d'autres termes, dans ce cas il n'apparaîtrait *pas d'état solide*.

Mais si  $q_0 > \frac{a}{(2b_2)^2}(-\Delta b)$ , c. à d.  $> 5400$  dans notre cas,  $p_E$  et  $p_D$  sont tous les deux *positifs*, et alors l'état solide est possible à des pressions relativement élevées (aussi au triple-point).

Dans ce qui précède nous avons admis tacitement que  $\Delta b$  est *négatif*, donc  $-\Delta b$  positif. Si, au contraire,  $\Delta b$  est *positif*, un cas que nous traiterons séparément dans la suite, le facteur  $\frac{e^\Phi}{\Phi}$  dans le second terme

de (3) se transforme en  $\frac{e^{-\Phi}}{\Phi}$ , en vertu de (2) et (z) (nous posons alors

notamment  $\frac{1+\beta}{v-b} \Delta b = \Phi$ ), et alors  $\beta$  croît de 0 à 1 sans passer par un minimum, lorsque  $v$  croît de  $b_1$  à  $\infty$ .

Mais il est possible que dans ce cas  $\beta$  croisse déjà si rapidement entre  $b_1$  et  $2b_2$ , qu'ici encore on trouve un maximum en  $D$ , à un endroit convenable, et un minimum en  $E$ . Ainsi qu'il résulte de (3) ou (3<sub>a</sub>), cela ne sera évidemment le cas, que si la température s'élève au-dessus d'une certaine valeur (dans le voisinage de la température du triple-point), tout comme pour  $\Delta b$  négatif la température devait descendre au-dessous d'une certaine valeur, pour qu'il en fût ainsi (voir aussi la fig. 4 de la pl. I, où la ligne  $SM$  doit maintenant se diriger vers la droite).

Mais, ainsi que je l'ai dit, ces relations — surtout pour ce qui regarde la situation du triple-point et l'allure de la ligne  $SM$  — seront examinées de plus près dans la suite, aussi bien pour  $\Delta b$  positif que pour  $\Delta b$  négatif.

Voyons maintenant quelles sont les valeurs limites du minimum en

$C$  et du maximum en  $B$ , lorsque  $T$  tend vers 0. Comme au-delà de  $D$  la variation de  $\beta$  (de 1 à 0) a pris fin, pour  $T=0$ , on peut tirer  $\frac{dp}{dv}$  de  $p = \frac{RT}{v-b_1} - \frac{a}{v^2}$ , ce qui donne  $\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b_1)^2}$ . Cette expression s'annule, si

$$\frac{(v-b_1)^2}{v^3} = \frac{RT}{2a},$$

de sorte que pour  $T=0$  il faut ou bien  $v=b_1$ , ou bien  $v=\infty$ .

En substituant dans l'équation de  $p$  la valeur  $(v-b_1)^2 = \frac{RTv^3}{2a}$ , il vient :

$$p = \sqrt{\frac{2a \cdot RT}{v^3} - \frac{a}{v^2}},$$

ce qui, pour  $T=0$ ,  $v=b_1$ , conduit à :

$$(T=0) \quad p_C = -\frac{a}{b_1^2}. \quad (9)$$

Dans notre exemple cela est  $-2700$ . (Pour  $T=9$  nous avons trouvé  $-2100$ ). La valeur de  $\phi = \frac{1+\beta}{v-b} (-\Delta b)$  est ainsi  $=\infty$ . (Pour  $T=9$  nous avons  $\phi_C=8$ , de sorte que  $\phi_C$  croît rapidement à mesure que  $T$  tend vers 0).

Si  $v=\infty$ ,  $p$  est évidemment nul. Donc  $\phi$  aussi est nul <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Si à basse température  $\beta=0$  en  $C$  et en  $B$ ,  $\frac{(v-b_1)^2}{v^3} = \frac{RT}{2a}$  donne approximativement :

$$v_C - b_1 = \sqrt{\frac{Tb_1^3}{a}} \quad ; \quad v_D = \frac{a}{T}.$$

Nos valeurs donnent donc, pour  $T=9$ ,  $v_C = 1 + \sqrt{\frac{1}{300}} = 1,06$  et  $v_D = 300$ .

Pour  $\phi$  nous trouvons :

$$\phi_C = (-\Delta b) \sqrt{\frac{a}{Tb^3}} \quad ; \quad \phi_D = (-\Delta b) \frac{T}{a}.$$

Ainsi, à  $T=9$ , pour notre substance  $\phi_C = \frac{1}{2} \sqrt{252} = 7,9$ ,  $\phi_D = \frac{1}{600} = 0,0017$ .

Et pour  $p$  nous pouvons écrire :

$$p_C = \sqrt{\frac{4aT}{v^3} - \frac{a}{v^2}} \quad ; \quad p_D = \frac{2T^2}{a} - \frac{T^2}{a} = \frac{T^2}{a},$$

ce qui donne, à  $T=9$ ,  $p_C = 290 - 2400 = -2110$ ;  $p_D = 0,03$ .

Toutes ces valeurs s'accordent bien avec celles trouvées dans le tableau.

Graphiquement l'isotherme  $T = 0$  est représentée par la droite  $FE$ , c. à d. l'axe vertical  $v = 2b_2$  ( $\beta = 1$ ), la courbe  $ED$  le long de laquelle  $\beta$  varie de 1 à 0, la droite  $DC$ , c. à d. l'axe vertical  $v = b_1$  ( $\beta = 0$ ), et enfin la droite horizontale  $CB$ , qui n'atteint l'axe horizontal  $p = 0$  que pour  $v = \infty$ .

La direction de la courbe  $ED$  est fournie par l'équation générale (7) de la page 16, où l'on doit poser  $\phi = \infty$  (voir plus haut) ( $v - b$  reste égal à 0 à travers toute la variation de  $\beta$  de 1 à 0; donc  $v = b$ ). On obtient ainsi:

$$\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3} - \frac{(1 + \beta)RT}{(v - b)^2} \frac{1}{\frac{1}{2}\beta(1 - \beta)\phi^2},$$

ou bien, comme  $(v - b)^2\phi^2 = (1 + \beta)^2(-\Delta b)^2$ :

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

Le long de  $ED$  nous avons donc, pour  $T = 0$ :

$$\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3},$$

d'où

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_E = \frac{2a}{(2b_2)^3} \quad ; \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_D = \frac{2a}{b_1^3}.$$

Et comme (voir ci-dessus)

$$p_D - p_E = \frac{a}{(2b_2)^2} - \frac{a}{b_1^3},$$

la courbe  $ED$  doit monter en  $E$  plus rapidement que la droite de jonction  $ED$  et moins rapidement en  $D$ .

Puisqu'en vertu de l'équation (8) les pressions limites  $p_E$  et  $p_D$  tendent vers des valeurs *finies*, lorsque  $T$  tend vers 0, la pression de coexistence solide-liquide, qui doit dans tous les cas être comprise entre  $p_E$  et  $p_D$  doit avoir aussi une valeur finie pour  $T = 0$ , de sorte que dans la fig. 4 de la planche I la ligne  $SM$  ne peut en aucune façon s'élever à l'infini, ainsi qu'on la parfois admis autrefois; mais elle devra aboutir, pour  $T = 0$ , à une valeur bien déterminée (positive ou négative) de la pression.

Quelque basse que soit la température, si  $\Delta b$  est *négligé*, par *élévation* de la pression on pourra toujours atteindre l'état liquide en passant par l'état solide. De même pour  $\Delta b$  *positif* (*S.M* se dirige alors vers la droite), si la température est supérieure à celle du triple-point, on arrive à l'état solide en passant par l'état liquide.

Mais nous examinerons cela tantôt plus en détail. Pour le moment nous ferons encore quelques remarques.

Comme pour  $T = 0$   $p = \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{v^2}$  en tout point compris entre  $B$  et  $D$  (voir ci-dessus), la pression de coexistence solide-liquide ( $p_0$ ) est évidemment donnée par

$$p_0 = \frac{1}{v_1 - v_2} \int_{v_2}^{v_1} \left( \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{v^2} \right) dv,$$

d'où

$$(T = 0) \quad p_0 = \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{v_1 v_2}. \quad (10)$$

Dans cette expression  $v_1$  est le volume de la phase solide ( $= b_1$ ) et  $v_2$  celui de la phase liquide ( $= 2b_2$ ), et  $v_1 - v_2 = -\Delta b$ . Avec les valeurs que nous avons admises nous avons donc  $p_0 = 6\ 100 - 5\ 400 = 1000$ , c. à d. une pression positive.

L'allure de  $\beta$  le long de la courbe  $DE$  peut être déduite de

$$v = b = b_1 - \beta (-\Delta b),$$

d'où

$$(T = 0) \quad \beta = \frac{b_1 - v}{-\Delta b}, \quad (11)$$

ce qui passe de 1 (pour  $v = 2b_2$ ) à 0 (pour  $v = b_1$ ).

La valeur de  $v_0$ , qui sur l'isotherme idéale  $ED$  correspond à la pression de coexistence  $p_0$ , est donnée par  $p = \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{v^2}$ , d'où

$$\frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{v_1 v_2} = \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{v_0^2},$$

donc

$$v_0 = \sqrt{v_1 v_2}.$$

Pour ce qui est de la direction de la ligne  $pT$  (*S.M*) pour  $T = 0$ , elle peut être déduite de l'équation bien connue:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta E}{T \Delta V}$$

où  $\Delta E = E_{liq.} - E_{sol.}$ . Or, comme en général

$$E = [(1 - \beta)(e_1)_0 + 2\beta(e_2)_0] + [(1 - \beta)k_1 + 2\beta k_2] T - \frac{a}{v} + pv,$$

ou en d'autres termes (puisque  $-(e_1)_0 + 2(e_2)_0 = q_0$  et  $k_1 + 2k_2 = \gamma R$ ):

$$E = [(e_1)_0 + \beta q_0] + (k_1 + \beta \gamma R) T - \frac{a}{v} + pv,$$

nous avons (l'indice 2 se rapportant à la phase liquide)

$$\Delta E = (\beta_2 - \beta_1)(q_0 + \gamma R T) - \left( \frac{a}{v_2} - \frac{a}{v_1} \right) + p(v_2 - v_1).$$

Dans cette expression  $v_2 - v_1 = \Delta V$ ; nous avons donc en général:

$$\Delta E = (\beta_2 - \beta_1)(q_0 + \gamma R T) + \left( p + \frac{a}{v_1 v_2} \right) \Delta V. \quad (12)$$

Nous verrons plus loin (§ 15) que dans le voisinage de  $T = 0$  cette expression de  $\Delta E$  est de l'ordre

$$T(\alpha' + \beta \log T), \quad (13)$$

de sorte que dans l'expression  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta E}{T \Delta V}$  le rapport  $\frac{\Delta E}{T}$  est de l'ordre  $\alpha' + \beta \log T$ ; et comme  $\Delta V$  reste fini, l'expression  $\frac{dp}{dT}$  est du même ordre, c. à d. que pour  $T = 0$   $\frac{dp}{dT} = + \infty$ , puisque  $\Delta V$  sera négatif pour  $T = 0$ , lorsque  $\Delta b$  est négatif. La ligne  $SM$  rencontre donc l'axe vertical  $T = 0$  en un point où la pression est finie, et en ce point elle est tangente à cet axe.

Il résulte de (10) que  $p_0$  n'est positif que si  $q_0 > \frac{a}{v_1 v_2}$  ( $-\Delta b$ ). Si  $q_0$  est précisément égal à cette valeur,  $p_0 = 0$ ; et si  $q_0$  est inférieur à cette valeur,  $p_0$  serait négatif. Dans notre exemple la valeur limite en question est 2700.

Il va de soi que dans tout ceci  $\Delta b$  doit toujours être négatif. Car autrement la ligne  $SM$  ne se dirigerait pas vers la gauche, mais vers la droite, et la coexistence solide-liquide ne s'observerait pas à des températures inférieures à celle du triple-point, mais à des températures supérieures.

9. A propos des considérations précédentes on a parfois demandé pourquoi la nouvelle phase, dont l'existence — par suite de la nouvelle inflexion des isothermes dans le voisinage de  $v = b$ , dans le cas d'association et si  $\Delta b$  diffère de zéro — est indéniable, doit être une phase solide. Ne pourrait-elle pas être une seconde phase liquide, de sorte qu'il y aurait un „pli longitudinal” auquel correspondrait une miscibilité imparfaite de deux liquides?

A ceci nous répondrons qu'un véritable pli longitudinal n'est possible que dans le cas d'un mélange de deux substances différentes, qui ne sont pas en équilibre interne l'une avec l'autre, comme p. ex. le phénol et l'eau. Alors il peut exister toute une série de températures pour lesquelles il peut y avoir „équilibre de trois phases” (liquide I, liquide II, vapeur). Car si nous représentons ces trois phases par  $A, B, C$ , nous avons  $(\mu_1)_a = (\mu_1)_b = (\mu_1)_c, (\mu_2)_a = (\mu_2)_b = (\mu_2)_c$  pour l'équilibre des trois phases, c. à d. quatre relations indépendantes entre les 5 quantités  $\mu, T, x_a, x_b, x_c$ ; de sorte que pour toute valeur de  $T$  arbitrairement choisie la pression  $p$  (tension de vapeur) aussi bien que les trois concentrations  $x_a, x_b$  et  $x_c$  sont complètement déterminées. Nous savons qu'alors le domaine des températures, où il peut y avoir équilibre de trois phases, s'étend depuis les températures les plus basses jusqu'à la température critique de mélange parfait, où les deux phases deviennent identiques.

Dans notre cas les circonstances sont différentes. Par suite de l'équilibre interne entre les deux espèces de molécules (simples et complexes), nous n'avons pas affaire à deux substances dans le sens de la théorie des phases, mais à une substance seulement, dont l'état moléculaire interne est complètement déterminé par suite de l'équilibre d'association. Ici l'équilibre de trois phases n'est possible qu'à une seule température (le triple-point), — tout à fait comme dans le schéma ordinaire d'une substance simple (voir fig. 1 de la pl. I). Ici l'équilibre de trois phases est déterminé par les relations  $(\mu_1)_a = (\mu_1)_b = (\mu_1)_c$  entre les potentiels moléculaires de la 1<sup>ère</sup> composante (c. à d. des molécules complexes);

mais en même temps on a dans *chacune* des phases  $\mu_1 = \mu_2$ , la condition d'équilibre entre les deux espèces de molécules. Il résulte évidemment de là que pour la seconde composante la condition  $(\mu_2)_1 = (\mu_2)_b = (\mu_2)_c$  est également remplie. Il y a donc ici 5 relations indépendantes (notamment les deux relations  $(\mu_1)_a = (\mu_1)_b = (\mu_1)_c$  et les trois relations  $(\mu_1)_a = (\mu_2)_a$ ,  $(\mu_1)_b = (\mu_2)_b$  et  $(\mu_1)_c = (\mu_2)_c$ ) entre les 5 quantités  $p$ ,  $T$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_b$  et  $\beta_c$ , de sorte qu'il ne reste rien d'indéterminé dans l'équilibre des trois phases, et que les trois degrés de dissociation  $\beta_a$ ,  $\beta_b$  et  $\beta_c$ , de même que la pression (de saturation) et la température sont parfaitement connus.

Le phénomène que nous avons étudié répond donc tout à fait au *triple-point* pour une substance *simple* à une température *unique et déterminée*, et n'a rien de commun avec l'apparition d'un pli longitudinal pour un mélange binaire, où l'équilibre de trois phases est possible pour toute une *série* de températures. Il n'est donc pas question d'une véritable miscibilité imparfaite. Pour un mélange binaire la concentration  $x$  peut être modifiée à *volonté*; pour une substance simple en état d'équilibre interne il n'est pas possible de modifier  $\beta$  comme on veut. Dans un mélange binaire ordinaire la séparation en deux couches (résultant de variations des valeurs de  $x$  ou  $T$ ) produit deux phases, différant par la composition etc. de la phase homogène primitive; pour une substance simple, en état d'équilibre interne, il se forme tout simplement une nouvelle phase à *côté* de la phase primitive, notamment une phase solide à côté de la phase liquide, et cela uniquement par variation de la température (ou de la pression). Et ces deux phases ne peuvent coexister qu'au point de transition, et non avec une série de concentrations  $x$  de la phase homogène primitive, comme dans le cas de la miscibilité imparfaite ordinaire. Dès que la température (ou la pression) diffère un peu de ce qu'elle est au point de transition, une des deux phases *disparaît* immédiatement.

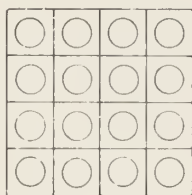
Je crois donc avoir réfuté suffisamment l'objection du „pli longitudinal”, que quelques-uns ont soulevé.

Il existerait donc une nouvelle (troisième) phase pour une substance simple, et cette phase serait certainement celle que nous connaissons pour presque toutes les substances simples: la phase solide. Au-dessous de la température du triple-point cette phase peut être en équilibre soit avec la vapeur, soit avec le liquide (à des pressions élevées si  $\Delta b$  est négatif); ce n'est qu'au triple point qu'elle peut coexister avec les deux.

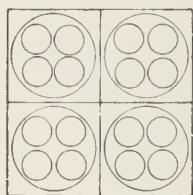
Mais pourquoi cette nouvelle phase possède-t-elle les propriétés de l'état solide ?

On doit d'abord se demander : pourquoi la seconde phase, qui d'après l'équation d'état ordinaire de VAN DER WAALS peut coexister avec la phase gazeuse, possède-t-elle les propriétés de l'état „liquide” ? Parce que sa densité est beaucoup plus *grande*. Et de là découlent toutes les propriétés que nous observons dans l'état liquide. Ces propriétés ne peuvent pas être déduites directement de l'équation d'état elle-même : le fait du plus grand frottement interne p. ex. résulte uniquement de la moindre distance entre les molécules ; il ne saurait être déduit de l'équation d'état, qui reste très simple. De même le frottement interne des gaz ne peut être déduit que de considérations cinétiques, et cela d'une manière très compliquée ; il ne se déduit pas de la relation très simples  $pv = RT$ .

Et maintenant répondons à la première question. La troisième phase est *solide*, parce que la formation des édifices moléculaires plus complexes



molécules simples  
(liquide).



molécules quadruples  
(solide).

fait décroître la *mobilité* des molécules au point, que les molécules ne peuvent plus glisser les unes sur les autres, ou le long des autres, comme dans l'état liquide ; elles sont nécessairement fixées dans leurs positions. Le fait de cette moindre mobilité est tout à fait indépendant de la valeur de  $\Delta b$ , qui le plus souvent est très faible. Nous avons notamment affaire à ce seul fait que, tandis que *le volume total reste à peu près le même*, l'espace intramoléculaire  $v - b$  est presque le même pour les petites molécules simples comme pour les molécules complexes, beaucoup plus grandes ; de sorte que le rapport entre le diamètre d'une molécule complexe et la dimension linéaire de l'espace environnant est *beaucoup plus grand* que le même rapport pour les molécules simples. Il suffit de jeter un coup d'oeil sur la représentation schématique ci-dessus pour s'en con-

vainere. Dans la figure de gauche l'étendue *relative* des intervalles entre les molécules est relativement grande par rapport au *diamètre* de celles-ci; dans la figure de droite elle est relativement petite. En d'autres termes: les molécules complexes de la figure de droite ne peuvent plus glisser les unes entre les autres: la molécule est trop grande par rapport aux intervalles, pour que cela soit possible; elle sera liée à un centre d'équilibre déterminé, autour duquel elle ne peut se mouvoir que suivant des trajectoires fermées; par contre, dans la figure de gauche, la mobilité est parfaitement assurée <sup>1)</sup>.

La transition de l'état liquide à l'état solide est donc la conséquence de ceci: que l'état *solide* est caractérisé par une abondante *formation de molécules complexes*; il se peut que non seulement *deux* molécules simples se réunissent en une molécule double, mais que dix, ou même cent forment une seule molécule multiple, conformément à l'hypothèse de „molécules cristallines” complexes.

Un petit nombre de molécules simples pourraient parfaitement former en certains cas une molécule multiple, sans que pour cela la phase formée soit nécessairement solide. Car pour tous les liquides dits associés on admet l'existence d'un nombre plus ou moins grand de molécules doubles, ou tout au plus triples.

Dans la théorie qui vient d'être exposée nous nous sommes bornés à considérer la formation de molécules doubles, dans le but de ne pas

<sup>1)</sup> Comme pour les liquides et les solides sous pression ordinaire,  $p$  peut être négligé vis à vis de  $a/v^2$ , l'équation d'état fournit pour  $v - b$  l'expression  $v - b = \frac{(1 + \beta) RT}{a, n^2}$ , de sorte que  $\theta = \frac{v - b}{v}$  prend la forme  $\frac{RT}{a} \times (1 + \beta) v$ .

Or, dans la plupart des cas  $v_2$  (liquide) différera peu de  $v_1$  (solide), de sorte que le rapport  $\theta$  sera presque proportionnel à  $1 + \beta$ ; et pour des molécules multiples à  $1 + (n - 1)\beta$ . Ainsi, si à l'état liquide  $\beta_2 = 1$  et à l'état solide  $\beta_1 = 0$ , nous avons:

$$\theta_1 : \theta_2 = 1 : n,$$

de sorte que pour l'état solide le rapport des intervalles intramoléculaires au volume total, un rapport qui jusqu'à un certain point peut servir de mesure à la mobilité, sera environ  $n$  fois plus petit que le rapport correspondant dans l'état liquide.

C'est d'ailleurs un fait bien connu que la viscosité augmente fortement par association. Voir e. a. BINGHAM, Viscosität und Fluidität, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 66, 245.

trop compliquer la question; mais nous avons déjà remarqué antérieurement (§ 5), que la théorie n'est pas du tout modifiée au point de vue qualitatif, si l'on part de complexes de molécules multiples. Je me propose d'ailleurs d'y revenir plus tard.

Pour ce qui regarde le *nombre* de molécules simples qui contribuent à la formation d'une molécule multiple, il est à remarquer que pour une même substance ce nombre peut évidemment varier suivant les circonstances. On peut expliquer ainsi que d'une même substance il existe souvent diverses modifications solides, qui se transforment l'une dans l'autre dans des conditions déterminées, et dont trois peuvent coexister, — conformément à la règle des phases — entre elles, ou bien deux ou une avec liquide et vapeur.

Le fait que les propriétés de l'état solide dépendent de la *direction* résulte également de la distance relativement faible des molécules (par rapport à leur diamètre) et de leur liaison à des centres d'équilibre fixes, par laquelle le groupement des atomes *dans* la molécule peut faire sentir son influence. Mais ce doit être surtout le groupement des molécules simples dans les molécules cristallines complexes, c. à d. la „structure” de ces molécules, qui donne naissance aux propriétés de direction, conformément aux idées cristallographiques ordinaires.

A proprement parler l'équation d'état sera différente suivant la direction, parce que les grandeurs spécifiques  $\mathcal{V}/v$  et  $\mathcal{V}/b$  varient avec la direction. Néanmoins nous pouvons traiter  $v$  et  $b$ , tout comme  $a$ , comme des grandeurs scalaires, pourvu qu'ici comme ailleurs nous envisagions des *valeurs moyennes*. Il n'y a donc pas de raison pour ne pas continuer à parler dans ces cas d'un volume spécifique déterminé  $v$ , ou d'une densité  $1/v$ , et d'un volume moléculaire  $b$ , tout comme nous pouvons continuer à parler d'une attraction spécifique déterminée  $a$ . D'ailleurs, pour tous les solides optiquement isotropes les différences de direction disparaissent pour les diverses propriétés.

Nous pouvons donc résumer comme suit les considérations précédentes:

Pour une substance simple, dont les molécules peuvent se réunir pour former des complexes plus grands, et pour lesquelles  $\Delta b$  n'est pas nul, de sorte que pour  $\Delta b$  négatif p. ex. la formation de molécules complexes diminue de nouveau considérablement dans le voisinage de  $v = \bar{b}$  par suite d'un accroissement de pression (ou diminution de volume), les cas suivants peuvent se présenter:

a. une phase à grand volume spécifique (faible densité): une *phase gazeuse*.

b. une phase à petit volume spécifique (grande densité), mais intérieurement suffisamment *mobile*, grâce à une *formation relativement faible de molécules complexes*: une *phase liquide*.

c. une phase de *grande densité* également, mais intérieurement *immobile* par suite d'une formation abondante de molécules complexes: une *phase solide*.

Si  $\Delta b$  est négatif la densité de la phase solide est même plus faible que celle de la phase liquide <sup>1)</sup>; ce n'est toutefois pas tant la densité que la formation de grands complexes qui rend la phase immobile, ainsi que nous l'avons exposé en détail plus haut.

Et tout comme il y a toutes espèces de transitions possibles entre les phases gazeuses et liquides, et que bien souvent on ne peut constater aucune différence externe entre les deux phases, p. ex. dans le voisinage de la température critique, un peu au-dessous, ou pour une phase gazeuse sous haute pression au-dessus de la température critique, de même il y aura évidemment des transitions entre les phases solides et liquides: phases liquides à mobilité relativement faible (état vitreux amorphe) et phases solides à mobilité relativement grande (p. ex. cristaux fluides ou liquides anisotropes).

L'état solide cristallin proprement dit, tout comme l'état liquide cristallin correspondant, est lié à une formation abondante de molécules complexes, tandis que l'état liquide ordinaire, avec son prolongement visqueux jusqu'à l'état vitreux amorphe, intérieurement immobile, sera

<sup>1)</sup> Car alors  $\Delta v$  est généralement négatif aussi. Cependant, nous ne devons pas oublier que  $\Delta b$  et  $\Delta v$  sont généralement différents. A la page 8 de mon travail dans les *Arch. Teyler*, j'ai déduit la relation

$$\Delta v = \frac{\Delta b + \frac{v-b}{1+\beta}}{1 - \frac{2a}{v^3} \frac{v-b}{1+a^2/v^2}}$$

On voit que ce n'est que pour des valeurs très petites de  $v-b$  (comparées à  $\Delta b$ ) que  $\Delta v$  est approximativement égal à  $-\Delta b$ . Mais si  $v-b$  est assez grand par rapport à  $\Delta b$ ,  $\Delta v$  peut même être *positif*, même si  $\Delta b$  est négatif. Nous n'avons qu'à songer à l'état gazeux, où  $\Delta b$  est négligeable vis à vis de  $v-b$ , et où  $\Delta v$  est simplement  $= \frac{v-b}{1+\beta} = \frac{v}{1+\beta}$ .

caractérisé par une formation de complexes relativement faible. Dans ce dernier état seule la température relativement basse, en rapport avec la grande densité et le volume relativement grand des molécules, est la cause de l'immobilité, de la solidité de la phase.

J'ai supposé dans ce qui précède que la forme ordinaire de l'équation d'état de VAN DER WAALS s'applique encore, lorsque la substance prend l'état „solide” par suite d'un nouveau groupement moléculaire. Je ne me cache pas qu'il reste encore certaines difficultés, surtout en ce qui concerne les forces particulières qui probablement entrent en jeu et qui peuvent modifier en certains points l'image que je viens de tracer. Je crois néanmoins que mes considérations ont permis de se faire une idée de l'origine de la *troisième* phase (solide), contenue dans l'équation d'état sous sa forme primitive, si l'on tient compte de l'association des molécules et de la variation de volume qui l'accompagne.

10. Avant de passer à la discussion de l'allure de la ligne liquide-solide dans le diagramme  $pT$ , je voudrais donner de nouvelles preuves de ce que j'avance. Pour les mêmes valeurs de  $a$  et  $b$ , admises dans ce qui précède (voir § 6), je me propose d'ajouter aux calculs de l'isotherme  $T = 9$ , déjà effectués, ceux des isothermes de  $100^\circ$ ,  $128^\circ$ ,  $144^\circ$ ,  $160^\circ$ ,  $200^\circ$  et  $400^\circ$  (toutes températures absolues). Je veux montrer ainsi que par élévation de température les isothermes présentent réellement les changements de forme que j'ai indiqués (Pl. I, figg. 1—3).

L'allure exacte de toutes ces isothermes  $p = f(v)$ , pour  $T = 0, 9, 100$  etc., est indiquée sur la pl. II. Eu égard aux dimensions dont je disposais, l'échelle des pressions devait être quelque peu réduite, ce qu'on constate surtout pour l'isotherme critique ( $T = 400$ ), où  $p_c = 400$ , c. à d.  $400 \times 41,2 = 16480$  atm., ou bien, après division par 100 (voir p. 20 <sup>1)</sup>), = 165 atm., une ordonnée assez faible dans la figure. Les valeurs de  $v$  n'ont pas été indiquées au-delà de  $v = 3$  (300), de sorte que le dernier maximum vient en dehors des limites du dessin.

L'isotherme  $T = 0$  (voir p. 27) est indiquée par un trait interrompu <sup>2)</sup>. Puis une ligne pointillée représente le lieu des maxima  $D$  et

<sup>1)</sup> Dans les tableaux suivants toutes les valeurs des pressions doivent donc être multipliées par 0,412 et toutes les valeurs des volumes par 100.

<sup>2)</sup> Les valeurs de  $p$  dans la partie courbe  $ED$  ont été calculées au moyen de l'équation  $p = \frac{g_0}{\Delta b} - \frac{a}{v^2} = 6400 - \frac{a}{v^2}$  (voir p. 24, formule (8), qui s'ap-

des minima  $C$ , passant par le point d'inflexion  $I$ , où  $C$  et  $D$  coïncident. Le lecteur se rappellera que la phase solide (pour autant qu'elle soit réalisable) est toujours située sur la portion  $CD$  des isothermes, la phase liquide sur la portion  $EF$ . La phase vapeur (entre  $A$  et  $B$ ) est en dehors des limites du tracé.

Le lieu des minima  $E$  et des maxima  $B$ , passant par le point critique  $K$ , où  $B$  et  $E$  coïncident, n'a pas été indiqué dans notre figure.

Les pressions de coexistence liquide-solide, solide-vapeur, liquide-vapeur n'ont pas davantage été indiquées par des lignes horizontales, sauf la pression de coexistence liquide-solide pour  $T = 0$  ( $p = 1000$ ), alors que la ligne pour la pression de coexistence solide-vapeur coïncide avec l'axe  $p = 0$ .

$$\underline{T = 100.}$$

Avec  $\theta = \frac{200}{3200} = \frac{1}{16}$  la formule (3<sup>a</sup>) (voir p. 19) devient:

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = 32000 \times \left(\frac{1}{16}\right)^{3/2} e^{-16 \frac{e\Phi}{\phi}} = 500 e^{-16 \frac{e\Phi}{\phi}},$$

d'où

$$\log^{10} \frac{1 - \beta^2}{\beta^2} = -4,250 + 0,1343 \phi - \log^{10} \phi;$$

et pour  $p$  nous trouvons  $p = 400 \phi - \frac{2700}{e^2}$  (voir p. 20).

plique évidemment à tous les points entre  $E$  et  $D$ , où  $\phi = \frac{1}{\beta} = \infty$ , de sorte que  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (-\Delta b) = q_0$  (voir p. 24). Les valeurs correspondantes de  $\beta$  peuvent être calculées pour cette partie au moyen de la relation  $v = b$ , qui y est applicable (car  $\phi = \frac{1 + \beta}{v - b} (-\Delta b) = \infty$ ), de sorte que  $\beta$  devient  $= \frac{b_1 - v}{-\Delta b}$  (voir la form. (11) de la page 28).

$\phi = \frac{1+\beta}{v-b}(-\Delta b)$	$\log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2}$	$\frac{\beta^2}{1-\beta^2}$	$\beta$	$v$	$\rho$
$\infty$	$\infty$	$\infty$	1	0,50	$\infty$
23	4,377	$2,38 \times 10^4$	$1 - \frac{1}{48000}$	0,54	+ 60
17	1,903	80,0	0,994	0,56	-1760
16	1,495	31,3	0,98	0,57	-1920
15	1,089	12,3	0,96	0,58	-1900
13	0,282	1,91	0,81	0,66	- 920
12	-0,117	0,763	0,66	0,74	- 130
11	-0,514	0,306	0,48	0,83	+ 440
10	-0,907	0,124	0,33	0,90	+ 670
9,5	-1,102	0,0791	0,27	0,93	+ 600
9	-1,293	0,0509	0,22	0,96	+ 660
7	-2,055	0,00881	0,093	1,03	+ 260
5	-2,777	0,00167	0,011	1,08	- 300
3	-3,424	0,000265	0,016	1,16	- 800
2	-3,682	0,000208	0,014	1,25	- 940
1	-3,815	0,000153	0,012 (min.)	1,50	- 800
0,5	-3,732	0,000185	0,014	2,0	- 470
0,25	-3,539	0,000289	0,017	3,0	- 190
0,1	-3,206	0,000622	0,025	6,1	- 32
0,03	-2,726	0,00188	0,043	18	+ 4,0
0,02	-2,542	0,00287	0,054	27	4,4
0,01	-2,245	0,00568	0,075	55	3,1
$10^{-3}$	-1,249	0,0563	0,23	620	0,39
$10^{-4}$	-0,250	0,563	0,60	8000	0,010
$10^{-5}$	0,750	5,63	0,92	96000	0,004
$10^{-6}$	1,750	56,3	0,991	$10^6$	0,0004
0	$\infty$	$\infty$	1	$\infty$	0

La valeur minima de  $\beta$  pour  $v = 1,5$  ( $\odot = 1$ ), qui n'atteignait que  $10^{-38}$  pour  $T = 9$ , s'est élevée maintenant jusqu'à  $0,012 = 10^{-2}$ .

De la relation approchée  $\frac{v^3}{(v-1)^2} = \frac{2a}{RT} = 27$ , qui s'applique en  $B$  et  $C$  si  $\beta = 0$  (voir p. 26), nous déduisons  $v_C = 1,28$  et  $v_B = 24,9$ . Et comme  $v = 1 + \frac{1}{2\odot}$  pour  $\beta = 0$ , nous avons  $\phi_C = 1,8$  et  $\phi_B = 0,021$ ; et les valeurs correspondantes de  $\rho$  sont alors  $\rho_C = -930$ ,  $\rho_B = 4,0$ . Ces valeurs approchées concordent donc assez bien avec les valeurs exactes du tableau.

$$\underline{T = 128.}$$

$$\text{Avec } \theta = \frac{256}{3200} = \frac{1}{12,5} \text{ (3"} \text{)} \text{ devient:}$$

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = 32000 \times \left(\frac{1}{12,5}\right)^{3/2} e^{-12,5 \frac{c\phi}{\Phi}},$$

ou

$$\log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = -2,569 + 0,4343 \phi - \log^{10} \Phi;$$

$$\text{et } p = 512 \phi - \frac{2700}{v^2}.$$

$\phi$	$\log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2}$	$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2}$	$\beta$	$v$	$p$
$\infty$	$\infty$	$\infty$	1	0,50	$\infty$
17	3,584	3830	$1 - \frac{1}{7700}$	0,56	+ 61
12	1,563	36,6	0,987	0,59	-1630
11	1,167	14,7	0,97	0,61	-1730
10	0,774	5,94	0,93	0,63	-1600
9	0,386	2,43	0,84	0,68	-1210
8	0,002	1,01	0,71	0,75	-660
7	-0,374	0,423	0,55	0,84	-260
6	-0,741	0,181	0,39	0,92	-120
5	-1,096	0,0801	0,27	0,99	-190
4	-1,434	0,0368	0,19	1,05	-380
3	-1,743	0,0181	0,13	1,12	-610
2	-2,001	0,00997	0,099	1,23	-770
1	-2,135	0,00733	0,085 (min.)	1,5	-690
0,5	-2,051	0,00890	0,094	2,0	-390
0,25	-1,858	0,0139	0,12	3,2	-140
0,1	-1,525	0,0290	0,17	6,8	-7,8
0,05	-1,246	0,0567	0,23	13	+ 10,1
0,04	-1,154	0,0702	0,26	17	+ 10,7
0,03	-1,033	0,0927	0,29	22	+ 10,0
0,01	-0,565	0,273	0,46	74	4,6
0,001	0,432	2,70	0,85	930	0,51
0,0001	1,431	27,0	0,98	9900	0,051
0	$\infty$	$\infty$	1	$\infty$	0

La valeur minima de  $\beta$  est presque 0,1 à cette température.

Au maximum en  $D$  la pression est maintenant négative, de sorte qu'à 128° nous sommes déjà au dessus de la température du triple-point.

$$\underline{T = 144.}$$

Avec  $\theta = \frac{288}{3200} = \frac{9}{100}$  l'équation (3<sup>a</sup>) devient :

$$1 - \beta^2 = 32000 \times \left(\frac{9}{100}\right)^2 e^{-\frac{100}{9} e\Phi} \Phi,$$

d'où

$$\log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = -1,889 + 0,4313 \Phi - \log^{10} \Phi;$$

$$p \text{ est donné par } p = 576 \Phi - \frac{2700}{v^2}.$$

$\Phi$	$\log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2}$	$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2}$	$\beta$	$v$	$p$
$\infty$	$\infty$	$\infty$	1	0,50	$\infty$
14,5	3,449	2810	$1 - \frac{1}{5600}$	0,57	+ 16
10	1,454	28,4	0,98	0,61	-1550
9	1,065	11,6	0,96	0,63	-1640
8	0,682	4,81	0,91	0,66	-1510
7	0,306	2,02	0,82	0,72	-1160
6	-0,061	0,868	0,68	0,80	-770
5	-0,416	0,383	0,53	0,89	-530
4	-0,754	0,176	0,39	0,98	-510
3	-1,063	0,0865	0,28	1,07	-620
2,5	-1,201	0,0629	0,24	1,13	-690
2	-1,321	0,0477	0,21	1,20	-733
1,5	-1,414	0,0386	0,19	1,30	-730
1	-1,455	0,0351	0,18 (min.)	1,5	-620
0,5	-1,371	0,0426	0,20	2,1	-320
0,25	1,178	0,0663	0,25	3,1	-90
0,10	-0,846	0,143	0,35	7,6	+ 10,7
0,07	-0,731	0,186	0,40	10,8	+ 17,3
0,06	-0,641	0,229	0,43	12,7	+ 17,9
0,05	-0,566	0,271	0,46	15,4	+ 17,4
0,01	0,115	1,30	0,75	89	5,4
0,001	1,111	12,9	0,96	980	0,57
0,0001	2,111	129	0,996	10000	0,058
0	$\infty$	$\infty$	1	$\infty$	$\infty$

$\beta_{\min}$  est encore plus grand, déjà 0,18. Le maximum en  $D$  et le minimum en  $C$  sont venus très près l'un de l'autre; nous allons voir maintenant qu'à  $160^\circ$  la coïncidence se produit en un point d'inflexion  $I = C, D$ . (Voir fig. 3 de la planche I).

$$\underline{T = 160.}$$

Avec  $\vartheta = \frac{320}{3200} = \frac{1}{10}$  nous avons:

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = 32000 \times (1/110)^{3/2} e^{-10} \frac{e\phi}{\phi},$$

ou

$$\log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = -1,338 + 0,1343 \phi - \log^{10} \phi.$$

La pression est donnée par  $p = 640 \phi - \frac{2700}{v^2}$ .

$\phi$	$\log^{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2}$	$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2}$	$\beta$	$v$	$p$
$\infty$	$\infty$	$\infty$	1	0,50	$\infty$
12,5	2,994	986	$1 - \frac{1}{2000}$	0,58	- 19
8	1,233	17,1	0,97	0,64	-1530
7	0,857	7,20	0,94	0,67	-1536
6	0,490	3,09	0,87	0,72	-1350
5	0,135	1,36	0,76	0,80	-1060
4	-0,203	0,627	0,62	0,89	- 832
3,5	-0,362	0,435	0,55	0,95	- 775
3	-0,512	0,308	0,49	1,005	- 753
2,5	-0,650	0,224	0,43	1,07	- 751
2	-0,770	0,170	0,38	1,15	- 745
1,5	-0,862	0,137	0,35	1,28	- 700
1	-0,904	0,125	0,33 (min).	1,5	- 560
0,5	-0,820	0,151	0,36	2,2	- 250
0,25	-0,627	0,236	0,44	3,7	- 40
0,1	-0,294	0,508	0,58	8,6	27,6
0,09	-0,253	0,559	0,60	9,6	28,2
0,08	-0,206	0,622	0,62	10,8	28,1
0,07	-0,152	0,704	0,64	12,4	27,3
0,01	0,667	4,64	0,91	96	6,1
0,001	1,663	46,0	0,99	1000	0,64
0	$\infty$	$\infty$	1	$\infty$	0

(C, D)

La valeur minima de  $\beta$  est 0,33. Le point d'inflexion  $I = C, D$  est évidemment situé dans le voisinage de  $\phi = 2,5, v = 1,07, p = -750$ .

A 200° il n'y a plus trace de point d'inflexion avec tangente horizontale; on ne voit plus que le minimum  $E$  et le maximum  $B$  de l'isotherme ordinaire de VAN DER WAALS, ainsi que le prouve le tableau suivant.

11. Mais nous donnerons d'abord un aperçu de la situation du maximum  $D$  et du minimum  $C$  aux différentes températures, pour lesquelles nous avons effectué les calculs, de  $T = 0$  à  $T = 160$ .

	$T = 0$	9	100	128	144	160
$\left\{ \begin{array}{l} \phi_D \\ \phi_C \end{array} \right.$	$\infty$	173	9,4	5,9	4,4	2,5
	$\infty$	8	1,8	1,8	1,8	
$\left\{ \begin{array}{l} \beta_D \\ \beta_C \end{array} \right.$	0	0,027	0,27	0,37	0,45	0,43
	0	$1,77 \cdot 10^{-37}$	0,014	0,096	0,20	
$\left\{ \begin{array}{l} v_D \\ v_C \end{array} \right.$	1	0,99	0,93	0,93	0,94	1,07
	1	1,06	1,28	1,26	1,24	
$\left\{ \begin{array}{l} p_D \\ p_C \end{array} \right.$	+ 3700	+ 3470	+ 690	— 120	— 500	— 750
	— 2700	— 2100	— 940	— 770	— 730	

Ainsi que je l'ai dit tantôt, le lieu de ces maxima et minima (une courbe continue, sur laquelle se trouve également le point d'inflexion) a été indiqué sur la figure par une ligne pointillée.

Pour connaître exactement les éléments du point d'inflexion, nous pouvons les déduire des formules, que j'ai établies dans les *Arch. Teyler* pour un point critique (c. à d. pour tout point où un maximum et un minimum dans l'isotherme  $p = f(v)$  se confondent en un point d'inflexion à tangente horizontale), c. à d. (voir loc. cit. pp. 29 et 31)

$$\frac{v_c}{b_c} = 3 \frac{m^2}{3m^2 - n^2} ; \quad RT_c = \frac{8 a}{27 b_c} \frac{1}{1 + \beta} \frac{n^2(3m^2 - 2n)}{m^5}, \quad (14)$$

où  $m$  et  $n$  ont la signification suivante :

$$\left. \begin{array}{l} m = 1 + \frac{1}{2} \beta(1 - \beta)(1 - \phi)^2 \\ n = 1 + \frac{3}{4} \beta(1 - \beta)(1 - \phi) + \frac{1}{8} \beta(1 - \beta)(1 - 3\beta^2)(1 - \phi)^3 \end{array} \right\} \quad (15)$$

Puis la pression est déterminée par l'équation d'état, où  $\beta$  dépend de  $T$  et  $\phi$ . c. à d. de  $T$  et  $v$ , en vertu de la formule (3) (p. 10).

Comme  $\phi_c = \frac{(-\Delta b)(1 + \beta_c)}{v_c - b_c} = \frac{1/2(1 + \beta_c)}{v_c - b_c}$ , et que  $v_c - b_c$  est évidemment égal à  $2b \times \frac{n}{3m^2 - 2n}$ , ainsi qu'il résulte de l'équation précédente pour  $v_c$ , nous avons :

$$\Phi_c = \frac{1}{4} \frac{1 + \beta_c}{1 - \frac{1}{2}\beta_c} \frac{3m^2 - 2n}{n}, \quad (14^a)$$

puisque  $b = b_1 + \beta \Delta b = 1 - \frac{1}{2}\beta$ . Puis, comme  $a = 2700$  et  $R = 2$ ,

$$T_c = \frac{400}{(1 + \beta_c)(1 - \frac{1}{2}\beta_c)} \frac{n^2(3m^2 - 2n)}{m^5}. \quad (14^b)$$

Remarquons encore (*Arch. Teyler* loc. cit.) que pour  $\beta = 0$  ou 1 les formules (14) deviennent  $r_c = 3b_c$  et  $RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b_c}$ , comme il le fallait;  $m$  et  $n$  sont alors égaux à 1. Il est vrai que pour  $\beta = 1$  nous trouvons pour  $RT_c$  l'expression  $\frac{8}{27} \frac{a}{b_c} \cdot \frac{1}{2}$ , mais, comme toutes les grandeurs se rapportent à des quantités bimoléculaires,  $a = 4a_2$ ,  $b_c = 2b_2$  pour  $\beta = 1$ , donc  $RT_c = \frac{8}{27} \frac{a_2}{b_2}$ .

Maintenant, afin de calculer les valeurs exactes de  $\Phi_c$ ,  $\beta_c$  et  $T_c$  au moyen de (14<sup>a</sup>) et (14<sup>b</sup>), combinées avec (3), nous pouvons commencer par attribuer à  $\Phi$  une valeur arbitraire, voisine de la valeur attendue pour  $\Phi_c$ . Avec quelques valeurs de  $\beta_c$ , qui sont également voisines de  $\beta_c$ , nous pouvons alors calculer les valeurs correspondantes de  $m$  et  $n$ , et puis celles de  $\Phi_c$  et  $T_c$  au moyen de (14<sup>a</sup>) et (14<sup>b</sup>). Ensuite, nous déterminons  $\beta$  par interpolation, de telle façon que la valeur calculée de  $\Phi$  coïncide avec la valeur admise. A celle-ci correspond alors une valeur de  $T_c$  (à trouver également par interpolation).

On examine maintenant (au moyen des tableaux précédents) quelle est la valeur de  $\beta$  qui, à la valeur déterminée de  $T_c$ , correspond à la valeur admise pour  $\Phi$  (formule (3), p. 10). Ceci exige évidemment une nouvelle interpolation. La valeur de  $\beta$  ainsi trouvée ne concordera pas du coup avec celle qui a été déterminée tantôt; on aura donc à répéter tout le calcul avec une autre valeur de  $\Phi$ , jusqu'à ce que les deux valeurs de  $\beta$  concordent.

Nous trouvons ainsi e. a. avec  $\Phi = 2,5$ :

$$\Phi = 2,5 \left\{ \begin{array}{c|cc|cc|cc|c} & m & n & f & T_c & f' & \Phi \\ \hline \beta = 0,4 & 1,27 & 0,6774 & 0,4838 & 172,8 & 5,134 & 2,251 \\ \beta = 0,5 & 1,281 & 0,6924 & 0,4916 & 174,8 & 5,114 & 2,557 \end{array} \right\};$$

par raison de simplicité l'expression  $\frac{n^2(3m^2 - 2n)}{m^5}$  a été représentée par  $f$  et  $\frac{3m^2 - 2n}{n}$  par  $f'$ .

Nous voyons de suite que nous devons prendre  $\beta = 0,48$  pour trouver  $\phi = 2,5$ , conformément à la valeur admise. Alors  $T_c$  serait  $= 174,4$ . Mais d'après les tables pour  $160^\circ$  et  $200^\circ$  (p. 45) il correspond à cela, pour  $\phi = 2,5$ , une valeur <sup>1)</sup>  $\beta = 0,59$ , qui ne s'accorde pas du tout avec  $\beta = 0,48$ . La valeur admise pour  $\phi$  n'est donc pas exacte.

Prenons maintenant  $\phi = 2,6$ .

$$\phi = 2,6 \left\{ \begin{array}{c|c|c|c|c|c|c} & m & n & f & T_c & f' & \phi \\ \hline \beta = 0,4 & 1,307 & 0,6481 & 0,4214 & 150,5 & 5,911 & 2,586 \\ \hline \beta = 0,5 & 1,32 & 0,6680 & 0,4332 & 154,0 & 5,823 & 2,912 \end{array} \right\}.$$

Ainsi donc, pour trouver  $\phi = 2,6$  il faut prendre  $\beta = 0,404$ , ce qui donne  $T_c = 150,7$ . Mais, comme en vertu des tables il résulte de là  $\beta = 0,34$ ,  $\phi = 2,6$  n'est pas encore la valeur exacte.

Comme pour  $\phi = 2,5$  la première valeur trouvée pour  $\beta$  est plus basse de 0,11 que la seconde, tandis que pour  $\phi = 2,6$  la première est plus élevée de 0,064, la valeur exacte de  $\phi$  sera voisine de 2,55

$$\phi = 2,55 \left\{ \begin{array}{c|c|c|c|c|c|c} & m & n & f & T_c & f' & \phi \\ \hline \beta = 0,43 & 1,291 & 0,6643 & 0,4492 & 160,5 & 5,567 & 2,535 \\ \hline \beta = 0,44 & 1,296 & 0,6654 & 0,4491 & 159,9 & 5,573 & 2,572 \end{array} \right\}.$$

Prenant donc  $\beta = 0,434$ , nous trouvons  $\phi = 2,55$ .  $T_c$  devient alors  $= 160,3$ , à quoi correspond  $\beta = 0,439$ , de sorte que 2,55 est encore un peu trop petit.

$$\phi = 2,56 \left\{ \begin{array}{c|c|c|c|c|c|c} & m & n & f & T_c & f' & \phi \\ \hline \beta = 0,40 & 1,292 & 0,6600 & 0,4462 & 159,4 & 5,586 & 2,444 \\ \hline \beta = 0,45 & 1,303 & 0,6643 & 0,4437 & 157,9 & 5,645 & 2,640 \end{array} \right\}.$$

Il résulte de là  $\beta = 0,430$ ,  $T_c = 158,5$ . Et comme cette valeur donne  $\beta = 0,421$ ,  $\phi = 2,56$  est un peu trop fort.

<sup>1)</sup> Il résulte de ces deux tables et de celle pour  $144^\circ$ , que dans le voisinage de  $\phi = 2$  ou 3 et  $T = 160^\circ$   $\beta$  augmente environ de 0,011 pour chaque élévation de température de  $1^\circ$ .

La valeur exacte de  $\phi_c$  est donc  $= 2,55 + \frac{5}{5+9} \times 0,01 = 2,554$ ,  
à laquelle correspond  $\beta_c = 0,433$ ,  $T_c = 159,6$ .

De  $v = 1 - \frac{1}{2} \left( \beta - \frac{1+\beta^2}{\phi} \right)$  nous déduisons ensuite pour  $v_c$  la  
valeur 1,064, et de  $p = 638,4 \phi - \frac{2700}{v^2}$  nous déduisons pour  $p_c$  la va-  
leur 1630—2385 = —755.

Ainsi donc les valeurs trouvées théoriquement s'accordent parfaite-  
ment avec celles du point d'inflexion, déduites de la table pour  $160^\circ$ .

12. Donnons maintenant les tables pour  $T = 200$  et  $T = 100$ .

$T = 200$ .

Avec  $\theta = \frac{400}{3200} = \frac{1}{8}$  la formule pour  $\beta$  devient :

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = 32000 \times \left(\frac{1}{8}\right)^{3/2} e^{-8\frac{e\phi}{\phi}}$$

de sorte que

$$\log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = -0,3238 + 0,4343 \phi - \log^{10} \phi;$$

la pression est donnée par  $p = 800 \phi - \frac{2700}{v^2}$ .

$\phi$	$\log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2}$	$\frac{\beta^2}{1-\beta^2}$	$\beta$	$v$	$p$
$\infty$	$\infty$	$\infty$	1	0,50	$\infty$
9	2,631	427	$1 - \frac{1}{800}$	0,61	— 16
6	1,504	31,9	0,98	0,67	—1150
5	1,149	14,1	0,97	0,71	—1300
4	0,811	6,48	0,93	0,78	—1280
3	0,502	3,18	0,87	0,88	—1120
2	0,244	1,75	0,80	1,05	— 850
$1\frac{1}{2}$	0,152	1,42	0,77	1,21	— 660
1	0,110	1,29	0,75 (min).	1,5	— 400
0,5	0,194	1,56	0,78	2,4	— 72
0,25	0,387	2,44	0,84	4,3	+ 51
0,15	0,565	3,67	0,89	6,8	+ 62
0,10	0,720	5,24	0,92	10	+ 54
0,01	1,681	47,9	0,990	100	+ 7,7
0,001	2,677	475	$1 - \frac{1}{950}$	1000	0,80
0	$\infty$	$\infty$	1	$\infty$	0

L'influence de la température sur les valeurs de  $\beta$  devient donc de plus en plus forte. Alors qu'à 160° la valeur de  $\beta_{min}$  n'était que de 0,33, à 200 cette valeur a monté jusqu'à 0,75. Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, à cette température il n'y a plus trace d'inflexion; il ne reste plus que le minimum *E* et le maximum *B* de l'isotherme ordinaire de VAN DER WAALS.

$$\underline{T = 400.}$$

Dans ce cas nous avons pour  $\beta$  la relation

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = 32000 \times \left(\frac{1}{4}\right)^{3/2} e^{-4} \frac{e^\phi}{\phi} = 4000 e^{-4} \frac{e^\phi}{\phi},$$

puisque  $\theta = \frac{800}{3200} = \frac{1}{4}$ . Ceci donne:

$$\log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = 1,865 + 0,4343 \phi - \log^{10} \phi.$$

La valeur de  $p$  est donnée par  $p = 1600\phi - \frac{2700}{v^2}$ .

$\phi$	$\log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2}$	$\frac{\beta^2}{1-\beta^2}$	$\beta$	$v$	$p$
$\infty$	$\infty$	$\infty$	1	0,50	$\infty$
5	3,337	2175	$1 - \frac{1}{4400}$	0,70	2490
4	3,000	1000	$1 - \frac{1}{2000}$	0,75	1600
3	2,691	491	$1 - \frac{1}{980}$	0,83	910
2	2,433	271	$1 - \frac{1}{540}$	1,00	500
1	2,299	199	0,9975 (min.)	1,5	400 ( <i>K</i> )
0,5	2,383	242	$1 - \frac{1}{490}$	2,5	370
0,25	2,576	368	$1 - \frac{1}{740}$	4,5	270
0,1	2,908	810	$1 - \frac{1}{1600}$	10	140
0,01	3,869	7400	$1 - \frac{1}{15000}$	100	16
0,001	4,865	73300	$1 - \frac{1}{150000}$	1000	1,6
0	$\infty$	$\infty$	1	$\infty$	0

Ici la température est déjà tellement élevée, que la dissociation des molécules doubles est presque complète; même pour  $\phi = 1$  la valeur minima n'est que 0,9975. Si  $\beta$  était exactement = 1, l'isotherme de 400° serait l'isotherme *critique* (voir les calculs au § 6); en réalité elle l'est *pratiquement*. La pression critique est 400, le volume critique = 1,5, c. à d. tout juste trois fois le volume des molécules simples (= 0,5). Le fait que le point critique correspond à la valeur minima de  $\beta$  est un pur effet du hasard. Car en général, si  $\beta = 1$ ,  $v_c = 3 \times 2b_2$ . D'autre part le minimum de  $\beta$  correspond à  $v_m = 2(b_1 - b_2) = b_1 - \Delta b$  (voir plus haut), donc  $v_c = v_m$  si  $6b_2 = 2(b_1 - b_2)$ , c. à d. que  $b_1 = 2 \times 2b_2$ . Or nous avons admis pour notre substance idéale  $b_1 = 1$ ,  $2b_2 = 0,5$ , de sorte que cette condition se trouve précisément vérifiée.

Il résulte du tableau et de la planche II que le minimum primitif en *E* et le maximum en *B* se sont confondus ici en un *point d'inflexion horizontal*, c. à d. au point *critique K*. Aux températures supérieures à 400° ce point d'inflexion aussi disparaît graduellement.

Les différents minima *E* et maxima *B* sont tous situés sur une courbe, qui passe par le point critique *K*, parce qu'en ce point le maximum et le minimum en question coïncident. Ce lieu n'est pas représenté sur le dessin (voir p. 37).

Le tableau suivant donne un aperçu de la situation de ces maxima et minima.

	$T=0$	9	100	128	144	160	200	400
$\left\{ \begin{array}{l} \phi_E \\ \phi_B \end{array} \right.$	$\infty$ 0	186 <sup>+</sup> 0,0017 <sup>+</sup>	16 0,02	11 0,04	9 0,06	7 0,085	5 0,15	1
$\left\{ \begin{array}{l} \beta_E \\ \beta_B \end{array} \right.$	1 0	$1 - \frac{1}{600}$ 2,2.10 <sup>-37</sup>	0,98 0,054	0,97 0,26	0,96 0,43	0,94 0,61	0,97 0,89	$1 - \frac{1}{400}$
$\left\{ \begin{array}{l} v_E \\ v_B \end{array} \right.$	0,50 $\infty$	0,506 298	0,57 27	0,61 17	0,63 13	0,67 10	0,71 7	1,5
$\left\{ \begin{array}{l} p_E \\ p_B \end{array} \right.$	-4400 0	-3840 +0,030	-1920 +4,4	-1730 +11	-1640 +18	-1540 +28	-1300 +62	+400

13. Dans mon travail publié dans les *Archives Teyler*, auquel j'ai renvoyé maintes fois, j'ai déduit au § 6 (pp. 34—35) la formule pour

la pression de coexistence de deux phases quelconques (liquide-vapeur, liquide-solide), dans l'hypothèse qu'il y a *association* pour les deux phases.

Je désire établir encore une fois cette formule fondamentale.

Pour qu'il y ait équilibre entre deux phases coexistantes, il faut que les potentiels thermodynamiques moléculaires des composants soient les mêmes dans les deux phases. Distinguant les composants par les indices 1 (molécules complexes) et 2 (molécules simples), nous avons dans notre cas :

$$(\mu_1)_{liq} = (\mu_1)_{sol}. \quad (a)$$

En vertu de la condition d'équilibre  $\mu_1 = 2 \mu_2$  pour les deux phases, on a évidemment  $(\mu_2)_{liq} = (\mu_2)_{sol}$ . Or

$$\mu_1 = C_1 - \frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} + RT \log c_1, \quad (b)$$

où (voir p. 4).

$$\Omega' = \int p dv - pv - RT \sum n_1 \cdot \log \sum n_1,$$

ou bien

$$\Omega' = \sum n_1 \cdot RT \log \frac{v-b}{\sum n_1} + \frac{a}{v} - pv, \quad (c)$$

si nous faisons usage de l'équation d'état de VAN DER WAALS :

$$p = \frac{\sum n_1 \cdot RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Nous trouvons donc pour  $\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1}$  :

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log \frac{v-b}{\sum n_1} - RT - \frac{\sum n_1 \cdot RT}{v-b} b_1 + \frac{2a_1}{v},$$

puisque  $b = n_1 b_1 + n_2 b_2$  donc  $\frac{\partial b}{\partial n_1} = b_1$ , et que  $a = n_1^2 a_1 + 2n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2$  donc  $\frac{\partial a}{\partial n_1} = 2n_1 a_1 + 2n_2 a_{12} = (2n_1 + n_2) a_1$ ;  $a_{12}$  étant égal à  $1/2 a_1$  (voir aussi p. 5). Puis  $2n_1 + n_2 = 2(1 - \beta) + 2\beta = 2$ ,

de sorte que finalement  $\frac{\partial a}{\partial n_1} = 2a_1$ . Les termes en  $\frac{\partial v}{\partial n_1}$  s'entredétruisent mutuellement en vertu de l'équation d'état.

Nous pouvons donc écrire pour l'expression trouvée :

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log \frac{v-b}{\Sigma n_1} - \frac{RT}{v-b} \left[ v + n_2 (b_1 - b_2) \right] + \frac{2a_1}{v},$$

puisque  $(v-b) + \Sigma n_1 \cdot b_1 = v - (n_1 b_1 + n_2 b_2) + (n_1 + n_2) b_1 = v + n_2 (b_1 - b_2)$ .

Si nous remplaçons encore  $\frac{p + a/v^2}{\Sigma n_1}$  par  $\frac{RT}{v-b}$ , il vient :

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log \frac{v-b}{\Sigma n_1} - \frac{p + a/v^2}{\Sigma n_1} v + \frac{2a_1}{v} - \frac{RT}{v-b} n_2 (b_1 - b_2),$$

ou

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log \frac{v-b}{1+\beta} - \frac{pv}{1+\beta} + \frac{a}{v} \frac{1+2\beta}{1+\beta} - 2\beta RT \frac{b_1 - b_2}{v-b}, \quad (d)$$

puisque  $a = a_1$  (voir p. 5),  $\Sigma n_1 = 1 + \beta$  et  $n_2 = 2\beta$ .

Si  $\beta = 0$ , l'expression se réduit à

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log (v-b) - pv + \frac{a}{v},$$

c. à d. à l'expression (c) pour  $\Omega'$ , parce qu'alors il n'y a qu'une seule espèce de molécules (notamment complexes), de sorte que  $\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1}$  être  $= \Omega'$ , lorsque  $\Sigma n_1 = 1 + \beta = 1$ .

Nous trouvons maintenant pour la relation d'équilibre (a), en vertu de (b) et (d), la fonction de température  $C_1$  disparaissant,

$$RT \log \frac{v'-b'}{v-b} \frac{1+\beta}{1+\beta'} - p \left( \frac{v'}{1+\beta'} - \frac{v}{1+\beta} \right) + a \left( \frac{1}{v'} \frac{1+2\beta'}{1+\beta'} - \frac{1}{v} \frac{1+2\beta}{1+\beta} \right) - 2RT(b_1 - b_2) \left( \frac{\beta'}{v'-b'} - \frac{\beta}{v-b} \right) - RT \log \left( \frac{1-\beta'1+\beta}{1+\beta'1-\beta} \right) = 0,$$

parce que  $c_1 = \frac{n_1}{\Sigma n_1} = \frac{1-\beta}{1+\beta}$ . Les quantités affectées d'accents se rap-

portent à la phase *solide*. Si nous remplaçons maintenant  $\frac{RT}{p + a/v^2}$  par  $\frac{v-b}{1+\beta}$ , nous trouvons enfin, après division par  $RT$ :

$$\log \frac{p + a|_{v^2}}{p + a|_{v^2}} = \frac{p}{RT} \left( \frac{v'}{1 + \beta'} - \frac{v}{1 + \beta} \right) - \frac{a}{RT} \left( \frac{1}{v'} \frac{1 + 2\beta'}{1 + \beta'} - \frac{1}{v} \frac{1 + 2\beta}{1 + \beta} \right) + \left. \begin{aligned} &+ 2(b_1 - b_2) \left( \frac{\beta'}{v' - b'} - \frac{\beta}{v - b} \right) + \log \left( \frac{1 - \beta'}{1 + \beta'} \frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right) \end{aligned} \right\} (16)$$

[Dans le cas de coexistence liquide-vapeur ou bien de liquide-solide, à des températures suffisamment basses, où  $v$  (liquide) peut être négligé vis à vis de  $v'$  (vapeur),  $\frac{1}{v'}$  vis à vis de  $\frac{1}{v}$  et  $\frac{1}{v' - b'}$  vis à vis de  $\frac{1}{v - b}$ , et où  $p + a|_{v^2} = a|_{v^2}$  et  $p + \frac{a}{v^2} = p$ , cette relation se transforme en

$$\log \frac{a|_{v^2}}{p} = \frac{pv'}{(1 + \beta')RT} + \frac{a|_v}{RT} \frac{1 + 2\beta}{1 + \beta} - 2\beta \frac{b_1 - b_2}{v - b} + \log \left( \frac{1 - \beta'}{1 + \beta'} \frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right),$$

ou encore en

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

parce que  $\frac{pv'}{(1 + \beta')RT} = 1$  et  $1 - 2\beta \frac{b_1 - b_2}{v - b} =$

$$= \frac{v - (1 - \beta)b_1 - 2\beta b_2 - 2\beta(b_1 - b_2)}{v - b} = \frac{v - (1 + \beta)b_1}{v - b}.$$

Si en outre  $\beta = 0$  et  $\beta' = 0$ , de sorte que nous avons affaire à une substance simple, il vient (comme  $b = b_1$ )

$$\log \frac{a|_{v^2}}{p} = \frac{a|_v}{RT} + 1,$$

ce qui est la relation bien connue qui fournit d'après VAN DER WAALS la pression de coexistence, car  $a|_{v^2}$  peut être exprimé au moyen de  $p_c$  et  $a|_v$  au moyen de  $T_c$  (voir *Arch. Teyler*, pp. 36—37)].

14. Revenons à la coexistence liquide-solide. La formule (16) qui s'y applique aurait pu être déduite de la relation :

$$p_0 = \frac{1}{v' - v} \int_v^{v'} p dv = \frac{1}{v' - v} \int_v^{v'} \left( \frac{(1 + \beta)RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \right) dv,$$

où l'on doit maintenant considérer la quantité  $\beta$  comme variable durant l'intégration de  $v$  à  $v'$ . Mais cette méthode aurait été bien plus longue, car nous aurions eu alors à faire usage de la condition d'équilibre (2) (voir p. 6). Cependant nous nous sommes convaincus que le résultat est identique à (16).

Comme  $v$  et  $v'$  peuvent être éliminés au moyen de l'équation d'état,  $\beta$  et  $\beta'$  au moyen de la condition d'équilibre (2), la relation (16) est réellement la relation  $p = f(T)$  cherchée. Malheureusement ces éliminations ne peuvent s'effectuer en réalité, de sorte que nous devons nous borner à déduire de la relation (16), combinée avec (2) et l'équation d'état, la valeur de la pression de coexistence  $p$  aux divers points de la courbe  $SM$  (voir pl. III, fig. 6).

Pour  $T = 0$  nous avons déjà trouvé d'une autre façon (p. 28) que

$$(T = 0) \quad p_0 = \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{vv'}. \quad (10)$$

En effet, dans la formule (2) de la p. 6, savoir

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

$\beta$  sera toujours = 1 pour  $T = 0$ , lorsque  $(p + a/v^2)(-\Delta b) > q_0$  (portion  $FE$  de la fig. 5, pl. II;  $v$  est alors constamment =  $2b_2$ ). Car alors le second membre =  $0 \times e^\infty = \infty$ . Si d'autre part  $(p + a/v^2)(-\Delta b) < q_0$  (portion  $DC$ , où  $v$  est constamment =  $b_1$ , et portion  $CB$ , où  $v$  croît de  $b_1$  à  $\infty$ ),  $\beta$  sera toujours = 0 en vertu de  $0 \times e^{-\infty} = 0$ .

Le long de la portion  $ED$  de l'isotherme, où  $\beta$  varie de 1 à 0 avec  $v$ ,  $(p + a/v^2)(-\Delta b) - q_0$  doit nécessairement être = 0, car autrement  $\beta$  serait égal à 0 ou à 1, en vertu de ce qui précède. Mais il est facile de voir que par rapport à  $T$  la grandeur en question doit être de l'ordre

$RT \log \frac{\lambda}{T^{\gamma+1}}$ , car alors

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{e^{T\gamma+1}}{p + a/v^2} \frac{\lambda}{T^{\gamma+1}} = \frac{e\lambda}{p + a/v^2},$$

ce qui reste fini pour  $T = 0$ , et peut fournir des valeurs différentes de  $\beta$  pour diverses valeurs de  $v$ . Dans le second membre nous avons

$p + a/v^2 = \frac{q_0}{-\Delta b}$  le long de la portion  $ED$ , de sorte que  $p + a/v^2$  a une

valeur constante, et à toute valeur de  $v$  il correspond une valeur déterminée de  $p$ . La formule (10) découle alors immédiatement de la formule

$p_0 = \frac{1}{v' - v} \int_v^{v'} p \, dv$ . Et comme  $\frac{p + a/v^2}{RT} = \frac{1 + \beta}{v - b}$ ,  $v - b$  restera toujours  $= 0$ , donc  $v = b = b_1 + \beta \Delta b$ , de sorte que  $\beta$  peut se déduire de  $\beta = \frac{b_1 - v}{-\Delta b}$  (voir aussi la 2<sup>e</sup> note au bas de la page 36). En comparant cette dernière expression de  $\beta$  avec celle de tantôt, la valeur de  $\lambda$ , restée indéterminée, peut être aisément trouvée.

15. Passons maintenant à un examen plus approfondi de l'expression  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta E}{T \Delta V}$ .

L'équation générale de  $\Delta V$  peut se déduire de

$$\Delta V = v - v' = (b - b') + [(v - b) - (v' - b')],$$

où  $b = b_1 + \beta \Delta b$ ,  $b' = b_1 + \beta' \Delta b$ , de sorte que  $b - b' = (\beta - \beta') \Delta b$ ; nous trouvons donc:

$$-\Delta V = (\beta - \beta')(-\Delta b) - RT \left[ \frac{1 + \beta}{p + a/v^2} - \frac{1 + \beta'}{p + a/v'^2} \right]. \quad (17)$$

Or, comme  $\beta - \beta'$  est toujours *positif* (nous avons caractérisé par un accent la phase ayant la plus *faible* valeur de  $\beta$ , c'est à dire la phase *solide*), et que nous admettons que  $-\Delta b$  soit *positif*,  $-\Delta V$  aura sa *plus grande valeur positive* à  $T = 0$ , savoir  $-\Delta b$ . Car alors  $\beta - \beta'$  atteint sa valeur maxima  $1 - 0$ , et le terme en  $RT$ , où  $\frac{1 + \beta}{p + a/v^2} > \frac{1 + \beta'}{p + a/v'^2}$ , sera aussi petit que possible. <sup>1)</sup>

Pour  $\Delta E$  nous pouvons écrire (voir (12) à la p. 29):

$$\Delta E = (\beta - \beta')(q_0 + \gamma RT) + \left( \mu + \frac{a}{v'} \right) \Delta V,$$

ou bien, après substitution de la valeur trouvée pour  $\Delta V$ :

<sup>1)</sup> Car pratiquement  $v$  et  $v'$  différeront fort peu, tandis que  $\beta$  sera le plus souvent bien plus grand que  $\beta'$ . (voir aussi la note au bas de la page 33, où nous avons démontré que pour le même motif  $v - b$  est toujours  $> v' - b'$ ).

$$\Delta E = (\beta - \beta') \gamma RT + (\beta - \beta') \left[ q_0 - \left( p + \frac{a}{v'} \right) (-\Delta b) \right] + \left. \begin{aligned} &+ RT \left( p + \frac{a}{v'} \right) \left[ \frac{1 + \beta}{p + \frac{a}{v'^2}} - \frac{1 + \beta'}{p + \frac{a}{v'^2}} \right] \end{aligned} \right\} (18)$$

Or, la grandeur  $q_0 - \left( p + \frac{a}{v'} \right) (-\Delta b)$ , c. à d.  $q_0 - \left( p_0 + \frac{a}{v_0^2} \right) (-\Delta b)$ ,  $p_0$  étant la pression de coexistence à  $T = 0$  et  $v_0$  le „troisième” volume sur la portion  $ED$  (voir aussi p. 29), est de l'ordre

$$- (RT \log \lambda - (\gamma + 1) RT \log T),$$

c. à d. de l'ordre

$$\alpha T + \beta T \log T,$$

de sorte que l'expression trouvée ci-dessus pour  $\Delta E$  doit être de l'ordre

$$\alpha' T + \beta T \log T = T(\alpha' + \beta \log T)$$

dans le voisinage de  $T = 0$ . Il résulte donc de ceci que pour  $T = 0$  on a aussi  $\Delta E = 0$ ; que pour  $T > 0$   $\Delta E$  est d'abord *négalif* (car  $\frac{d(\Delta E)}{dT} = (\alpha' + \beta) + \beta \log T$ , ce qui a la valeur  $-\infty$  pour  $T = 0$ , puisque  $\beta$  est toujours positif), passe par un *maximum* négatif (évidemment lorsque  $\log T = -\frac{\alpha' + \beta}{\beta}$ ), augmente pour des valeurs plus élevées de  $T$ , passe par 0 (pour  $\log T = -\frac{\alpha}{\beta}$ ), reste ensuite *positif* et va toujours croissant, parce que l'accroissement de  $T$  et celui de  $q_0 - \left( p + \frac{a}{v'} \right) (-\Delta b)$  l'emportent toujours sur la diminution de  $\beta - \beta'$ , par suite de l'abaissement continu de la pression de coexistence  $p$ .

Dans l'expression

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta E}{T(-\Delta V)}$$

$\frac{\Delta E}{T}$  sera de l'ordre  $\alpha' + \beta \log T$  dans le voisinage de  $T = 0$ , de sorte que  $-\frac{dp}{dT}$  aussi est de l'ordre  $\alpha' + \beta \log T$ , puisque  $-\Delta V$  reste fini.

En d'autres termes:  $\frac{dp}{dT}$  est  $= +\infty$  pour  $T = 0$ , devient  $= 0$  pour  $\log T = -\frac{\alpha'}{\beta}$ , où  $\Delta E$  devient  $= 0$  pour la seconde fois (voir plus haut), et devient ensuite *négatif* et continue à décroître, parce qu'au delà du minimum de  $\Delta E$  (correspondant à  $\log T = -\frac{\alpha' + \beta}{\beta}$ )  $\Delta E$  continue à décroître (voir ci-dessus) puisque, comme nous l'avons déjà vu,  $-\Delta V$  est une quantité qui *décroit* lorsque  $T$  augmente.

Ainsi donc l'allure de  $\frac{dp}{dT}$  donne à la ligne  $SM$  (coexistence liquide-solide), pour des valeurs *négatives* de  $\Delta b$  et  $\Delta V$ , la forme représentée pl. III, fig. 6 ( $S$  est le triple-point). La ligne  $SMN$  touchera donc l'axe des pressions au point  $N$  ( $T = 0$ ), puisqu'en ce point  $\frac{dp}{dT} = \infty$ .<sup>1)</sup>

Au point  $S$ ,  $\frac{dp}{dT}$  peut même devenir *positif*, notamment lorsque  $-\Delta V$  devient négatif. Ceci est p. ex. le cas lorsque  $-\Delta b$  a une *faible* valeur positive, de sorte que dans (17) le terme en  $RT \left[ \frac{1 + \beta}{p + \frac{a}{v^2}} - \frac{1 + \beta'}{p + \frac{a'}{v'^2}} \right]$  commence à prédominer aux hautes valeurs de  $T$ ; en d'autres termes: lorsque le signe de  $v - v'$  n'est plus donné par celui de  $b - b'$ . Dans ce cas la ligne  $SM$  a l'allure indiquée par la fig. 7: il y a une tangente verticale en  $A$ , où  $-\Delta V$  passe d'une valeur positive à une valeur négative. Ce point  $A$  peut évidemment correspondre à une pression très élevée, de sorte qu'il semble que la ligne  $SM$  continue à se diriger vers la droite. (ceci n'est évidemment le cas que si  $\Delta b$  est positif).

16. De la formule (10) de la page 28, savoir

$$(T = 0) p_0 = \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{v'v},$$

que nous avons déjà discutée, il résulte que pour de *petites* valeurs de

<sup>1)</sup> Le fait que la valeur de  $p$  elle-même va d'abord *croissant*, résulte aussi de

$$q_0 - \left( p + \frac{a}{v'v} \right) (-\Delta b) = \alpha T + \beta T \log T,$$

une expression qui décroît pour  $T = 0$ , tandis que  $vv'$  reste invariable.

$q_0, p_0$  (la portion  $ON$  à  $T = 0$ ) peut devenir nul et même négatif. Nous aurions alors la forme indiquée dans les figures 8 à 11.

La région solide se rétrécit de plus en plus, à mesure que  $p_0$  décroît. En même temps le triple point  $S$  se retire de plus en plus vers le point zéro absolu.

Si  $p_0$  est négatif (fig. 9), il y a nécessairement deux triple-points  $S$  et  $S'$ , puisque la pression de coexistence réalisable reste évidemment positive. Ainsi donc, en abaissant suffisamment la température (la pression restant entre celles de  $M$  et  $S$ ), nous pénétrons d'abord dans la région solide, pour revenir ensuite dans la région liquide.

La possibilité d'une pareille allure a déjà été suggérée par TAMMANN (voir entre autres BAKHUIS ROOZEBOOM, „Die heterogenen Gleichgewicht", I, p. 83, fig. 9), toutefois avec cette importante différence, que TAMMANN admet, outre une tangente verticale en  $A$  (voir notre fig. 7) et une horizontale en  $M$ , une autre tangente verticale en  $A'$  et une autre horizontale en  $M'$  (voir fig. 12). Mais une pareille allure est incompatible avec nos considérations théoriques, puisque pour  $T = 0$  il y a toujours une pression de coexistence (positive ou négative). Les raisons qui faisaient admettre à TAMMANN la possibilité d'une pareille allure ne sont donc pas justifiées théoriquement, du moins pour ce qui concerne les points  $A'$  et  $M'$ .

Aussi BAKHUIS ROOZEBOOM a-t-il substitué le „demi" œuf à l'œuf „entier" de TAMMANN (loc. cit., p. 93, fig. 10); mais son allure aussi (voir notre fig. 13) est incompatible avec notre théorie.

BAKHUIS ROOZEBOOM tâcha d'expliquer par son diagramme comment il se fait que certains liquides ne cristallisent pas, de sorte que par abaissement de température il s'établit une transition continue entre l'état liquide et l'état vitreux amorphe, sans que celui-ci soit métastable.

Mais ce phénomène est également expliqué par notre théorie. Car, pour des valeurs suffisamment basses de  $q_0, p_0$  devient de plus en plus petit et même à des pressions relativement basses la région solide n'est pas atteinte (voir fig. 9, flèche supérieure). Finalement la région solide descend complètement au-dessous de la ligne  $OK$  et même au-dessous de l'axe  $p = 0$  (figg. 10 et 11), et nous avons une région liquide continue, notamment à partir du moment où la ligne  $NM$  touche la ligne  $OS'SMK$  (fig. 10), en quel cas  $S'$  et  $S$  se confondent.

Sauf l'inexactitude relative à l'allure de la ligne  $SM$  au delà du point  $M$ , la figure de TAMMANN est probablement plus près de la vérité (id-

diquée par notre fig. 9) que celle de BAKHUIS ROOZEBOOM, avec deux pressions de coexistence, en  $B$  et  $C$ , à  $T = 0$ . Dans le diagramme de ce dernier (fig. 13) l'état solide pourrait parfois être atteint par *accroissement* de pression; suivant moi (fig. 9) c'est uniquement par *diminution* de pression qu'on peut l'atteindre.

*L'absence* de l'état solide peut donc être attribuée à quatre causes.

1. La masse liquide est déjà tellement visqueuse *avant* d'atteindre le point de fusion (situé sur la ligne  $SM$ ), qu'elle passe à l'état vitreux amorphe. Par suite la vitesse de cristallisation est si faible, lorsque le point de fusion est atteint, qu'il ne se produit pas de cristallisation, du moins pas immédiatement. M. le prof. JAEGER m'écrit que dans ces cas il se produit parfois une dévitrification au bout d'un temps très long. Dans ce cas la seule chose à faire c'est d'attendre.

2. Le point de fusion est atteint dans l'état liquide, mais la pression (p. ex. celle d'une atmosphère), est *trop élevée* (fig. 9, flèche supérieure). Dans ce cas nous pourrions essayer de refroidir le liquide dans un tube scellé (d'abord rempli complètement de liquide). Le liquide est alors continuellement sous la pression de saturation, de sorte que nous atteignons le point  $S$  le long de la ligne  $KS$ <sup>1)</sup>.

3. Le refroidissement n'a pas été poussé assez loin. Car dans des cas comme ceux de la fig. 9 le triple point  $S$  se trouve généralement à des températures très basses. Alors on doit évidemment continuer à refroidir. Il est cependant à craindre que dans ces conditions le cas 1. se présente avant que la ligne  $SM$  soit atteinte.

4. Il n'y a pas d'état cristallin (figg. 10 et 11), du moins pas d'état stable.

---

<sup>1)</sup> Ne pourrait-on pas essayer de faire cristalliser ainsi quelques-unes des nombreuses substances que M. JAEGER m'a citées, p. ex. divers éthers d'acides organiques, le nitrile succinique et d'autres?

SUR LES CONSÉQUENCES RÉGULIÈRES D'UNE RÉFRACTION  
IRRÉGULIÈRE DANS LE SOLEIL

PAR

W. H. JULIUS.

---

Les images qui se forment sur la rétine de l'œil, ou dans le plan focal d'une lunette, peuvent être considérées comme les projections géométriques d'objets lumineux. Notre représentation de l'objet, dérivée de la forme de l'image, repose sur l'exactitude de cette règle. Si elle ne se vérifie pas, comme par exemple lorsqu'une masse d'air tourbillonnante se trouve sur le chemin des rayons lumineux, qui sont infléchis de ce fait, de sorte que les faisceaux de lumière ne restent plus homocentriques, la répartition de la lumière dans le plan focal nous donne une idée inexacte de l'objet. Ce que nous voyons alors ne mérite plus le nom d'„image”.

On ne peut pas raisonnablement douter de ce que les rayons lumineux, qui parcourent les masses gazeuses étendues des corps célestes, ne soient dans ces parcours déviés de la ligne droite d'une façon irrégulière. En recevant ces rayons dans une lunette, on n'obtient point une image exacte de la source lumineuse.

Si nous voulons néanmoins tirer de la distribution de la lumière dans le plan focal des conclusions relatives à la répartition de la matière et aux autres conditions physiques de la source lumineuse même et de son entourage, tout ce que nous pouvons faire, c'est de tenir compte de l'allure probable des rayons à l'intérieur du corps céleste considéré.

La plupart des savants qui s'occupent de l'étude des phénomènes solaires ne reconnaissent pas encore cette nécessité. On parle des taches solaires, des facules, des flocculi, des protubérances, comme si c'étaient des „objets”, dont les lunettes nous montrent les „images” projetées géométriquement. On suppose donc, que l'inflexion des rayons lumineux dans la masse solaire est trop faible pour modifier sensiblement les phénomènes.

Il est d'ailleurs tout à fait explicable que les astrophysiciens ne se décident pas facilement à abandonner leur conviction, que les configurations observées sont les images vraies d'objets réels. A première vue il semble en effet qu'en ce faisant on perdrait tout point d'appui dans cette étude, que toutes nos conceptions se perdraient dans le vague. Mais le nouveau point de vue s'impose inéluctablement, et nous voulons essayer de démontrer qu'au lieu de conduire au vague il en résulte des conceptions plus nettes, qui permettent de se faire une bonne idée des relations entre les principaux phénomènes solaires.

---

SUR LE DEGRÉ DE RÉFRACTION AUQUEL ON PEUT S'ATTENDRE  
DANS LA MASSE SOLAIRE.

Qu'on se représente le soleil comme une masse incandescente, dans une enveloppe gazeuse, que nous appellerons l'„atmosphère solaire". Nous laissons de côté la question de savoir si la transition de cette dernière à la masse principale du soleil se fait graduellement ou non. Les parties constituantes de l'atmosphère peuvent être intimement mélangées, mais la composition et la densité moyennes du mélange sont variables dans le sens radial.

*Dans cette étude nous nous occuperons exclusivement de l'influence exercée par le mélange gazeux de l'atmosphère solaire à pouvoir absorbant sélectif, sur la lumière blanche émise par les couches plus profondes du soleil.* Il peut y avoir des accumulations locales de certaines matières: nous laissons de côté cette possibilité, aussi bien que le fait que le rayonnement sélectif de l'atmosphère solaire contribue peut-être d'une façon appréciable à la lumière solaire observée.

En dehors de la variation radiale de la densité il y a sans doute des variations dans d'autres directions, et cela d'une façon tout à fait irrégulière, par suite de mouvements dans la masse gazeuse. Il s'agit seulement de savoir, si ces dernières variations de densité (dans un sens autre que le sens radial) peuvent donner lieu à des gradients de densité, de valeur suffisante pour produire des phénomènes de réfraction appréciables.

Or, s'il existe dans la masse solaire des gradients irréguliers de densité du même ordre de grandeur que le gradient vertical dans notre at-

mosphère terrestre ( $\frac{d\Delta}{ds} = 16 \times 10^{-10}$ )<sup>1)</sup>, ces gradients doivent déjà avoir une influence trèsappréciable sur la répartition de la lumière sur le disque solaire; en effet, pour les gaz on a très approximativement la relation<sup>2)</sup>:

$$\frac{d\Delta}{ds} = \frac{1}{R\rho}$$

entre le gradient de densité, la constante de réfraction ou le pouvoir réfringent spécifique  $R = \frac{n-1}{\Delta}$ , et le rayon de courbure  $\rho$  des rayons lumineux qui se propagent perpendiculairement au gradient. En admettant que la valeur moyenne de  $R$  pour le mélange gazeux moyen de l'atmosphère solaire ne diffère pas trop de 0,5, on trouve pour  $\rho$  la valeur  $1,25 \times 10^9$  cm.; cela veut dire que le rayon de courbure des rayons lumineux, qui se propagent dans le sens perpendiculaire au gradient supposé, est plus de 50 fois plus petit que le rayon de la photosphère, ( $r = 7 \times 10^{10}$  cm.). Même dans une couche relativement mince de la chromosphère la lumière venant de couches plus profondes peut donc subir une déviation sensible de sa direction primitive.

Cela est vrai a fortiori pour les couches où la pression atteint plusieurs atmosphères, et où l'existence, dans les tourbillons, de gradients de densité plus grands que ceux que nous venons de considérer, est donc fort probable.

L'importance de l'inflexion des rayons lumineux augmente considérablement pour les espèces de lumière de l'entourage immédiat des lignes d'absorption. Car ce sont ces espèces de lumière qui subissent la réfraction anormale. La constante de réfraction du gaz absorbant peut être dans ce cas plusieurs centaines de fois supérieure à 0,5; de sorte qu'alors même que ce gaz ne forme que quelques pourcents du mélange et que dès lors ses gradients de densité ne sont que quelques pourcents de ceux de l'atmosphère solaire, cette lumière sujette à la réfraction anormale sera plus fortement infléchie que les rayons réfractés normalement. Dans ce cas les rayons de courbure sont une fraction encore plus petite du rayon de la photosphère, et des gradients encore bien inférieurs à celui

<sup>1)</sup> *Contributions from the Mount-Wilson Solar Observatory*, n°. 29, p. 8; *Astroph. Journal*, n°. 28, p. 367 (1908); ces *Archives*, (2), 14, 473, 1909.

<sup>2)</sup> *Astroph. Journal*, 25, p. 107 (1907); ces *Archives*, (2), 12, 472, 1907.

que nous venons de considérer, seraient suffisants pour occasionner des effets de réfraction très prononcés pour de tels rayons.

SUR LA DISTRIBUTION DE LA LUMIÈRE OCCASIONNÉE PAR UNE RARÉFACTION  
OU UNE CONDENSATION LOCALES DANS L'ATMOSPHÈRE SOLAIRE.

Soit  $SS'$  (pl. IV, fig. 1) une partie d'un grand cercle de la surface photosphérique. Pour les considérations qui vont suivre nous n'avons pas besoin de nous arrêter à la question s'il existe oui ou non dans cette surface une véritable discontinuité de l'état de la matière. La surface ne sera probablement pas tout à fait opaque, et il est permis de supposer qu'un point  $M$ , situé à l'extérieur, reçoit plus de lumière suivant la direction  $ab$  que suivant les autres directions,  $cd$ ,  $ef$ ,  $gh$ , etc. <sup>1)</sup>

L'observateur se trouve à une grande distance, dans la direction  $MN$ . Pour fixer les idées nous supposons que la densité de l'atmosphère  $SQQ'S'$  soit uniforme, excepté aux environs du point  $M$ ; là elle atteint un minimum („premier cas") ou bien un maximum („second cas"), pour passer graduellement, dans tous les sens, à la valeur normale de la densité de l'atmosphère  $SQQ'S'$ .

Le gradient a son maximum entre le cercle plein et le cercle pointillé (voir la figure). Le „premier cas" est représenté par la figure 1. Les rayons qui quittent l'entourage de  $M$  dans la direction  $MN$  ont été courbés, dans cette région non-homogène, de telle façon que le côté concave se trouve du côté de la plus grande densité optique, c. à d. du côté opposé à  $M$ . D'un point éloigné,  $N$ , on observera une certaine répartition de la lumière, déterminée:

1°. par la direction et la grandeur des gradients de densité,

2°. par la direction et l'intensité de la lumière incidente. Une solution rigoureuse du problème exigerait la connaissance de la densité en chaque point et de l'intensité dans chaque direction des rayons incidents, mais il est facile de se rendre compte que d'une façon générale le résultat peut se résumer ainsi:

au milieu, la région considérée montre l'intensité du fond, suivant la direction  $ef$ ; près du bord  $m_1$  l'intensité sera plus grande, corres-

<sup>1)</sup> Cette supposition trouvera un appui dans des considérations ultérieures (voir la note au bas de la page 74).

pendant à la direction  $ab$ ; encore plus loin vers l'extérieur elle sera peut être plus petite (direction  $cd$ ), mais elle sera certainement bien faible près du bord  $m_2$ , d'où seuls des rayons ne provenant plus de la photosphère peuvent atteindre l'observateur.

Cette région non-homogène, tout en étant parfaitement transparente, affecte donc l'apparence d'un objet, dont le côté gauche serait plus sombre que le fond et le côté droit plus clair.

Si autour de la région considérée la densité de l'atmosphère n'était pas parfaitement constante, la répartition intérieure de la lumière serait certainement influencée, mais le caractère général de cette répartition subsisterait.

Ce „premier cas” permet donc de formuler la règle suivante:

„Une région relativement petite de l'atmosphère solaire, à l'intérieur de laquelle la densité est un *minimum*, et qui se projette excentriquement sur le disque solaire, paraîtra *plus sombre* que son entourage du côté *opposé au centre* du disque, et peut paraître *plus claire* que son entourage du côté *dirigé vers le centre* du disque, à condition, quant à cette dernière particularité, que la distance du centre ne soit pas trop petite. Lorsque la région de densité minimale se projette près du centre du disque, elle paraît complètement entourée d'une zone plus sombre.”

Considérons maintenant le parcours des rayons dans une région peu étendue à l'intérieur de laquelle se trouve un *maximum* de densité (second cas, figure 2). Les rayons s'infléchissent de nouveau de telle manière, que le côté concave se trouve de côté de la densité maxima, c. à d. maintenant du côté de  $M$ .<sup>1)</sup>

Vue du point  $N$ , la région autour de  $M$  produit donc l'impression d'un objet qui serait plus lumineux que le fond du côté gauche, moins lumineux du côté droit.

Le „second cas” conduit donc à la règle suivante:

„Une région relativement petite de l'atmosphère solaire, à l'intérieur de laquelle la densité optique est un *maximum*, et qui se projette excentriquement sur le disque solaire, paraîtra *plus sombre* que son entourage, du côté *dirigé vers le centre* du disque, et peut paraître *plus*

<sup>1)</sup> Si les gradients de densité avaient la même valeur absolue dans les deux cas, la déviation serait dans le „second cas” plus grande en général que dans le „premier cas”, puisqu'alors les rayons seraient infléchis dans le même sens que les surfaces d'égale densité, et auraient donc un parcours plus long dans la région non-homogène.

„c'aire que son entourage du côté opposé au centre du disque, à condition, quant à cette dernière particularité, que la distance du centre ne soit pas trop petite. Lorsque la région de densité maximale se projette près du centre du disque, elle doit paraître entourée complètement d'une zone plus sombre.”

Dans notre schéma nous avons supposé que les régions de plus grande ou de plus petite densité optique étaient à peu près de forme sphérique. Pour nous convaincre que le caractère essentiel de la répartition de la lumière est toujours conforme aux deux règles que nous venons d'énoncer, alors même que le système des gradients de densité est moins simple, ou même tout à fait irrégulier, nous pouvons compléter ces considérations par quelques expériences fort simples.

#### QUELQUES EXPÉRIENCES CONCERNANT DES RAYONS LUMINEUX COURBÉS.

La densité à 15° d'une solution saturée de chlorure de sodium est 1,204; celle du mélange de 78 % de glycérine pure avec 22 % d'eau a la même valeur. Une goutte d'un de ces deux liquides reste longtemps en suspension dans l'autre liquide, mais finit par s'y diffuser lentement. Grâce à la grande viscosité de la glycérine peu diluée, il ne se produit point dans ce processus de trop fortes convections: le chlorure de sodium et la glycérine se pénètrent par diffusion.

La solution de glycérine ayant pour la lumière jaune l'indice de réfraction 1,44, la solution de sel l'indice 1,38 il existe dans la région de diffusion un forte chute de densité optique. Les rayons lumineux y peuvent être infléchis suivant une courbe d'un rayon de quelques millimètres. Si à un moment donné l'épaisseur de la zone de diffusion est par exemple de 0,02 cm., la valeur moyenne de  $\frac{dn}{ds}$  est  $\frac{1,44 - 1,38}{0,02} = 3$ , et le rayon de courbure:

$$\rho = \frac{n}{\frac{dn}{ds}} = \frac{1,44}{3} = 0,47 \text{ cm.}$$

A l'aide de ces deux liquides nous pouvons donc imiter la réfraction

irrégulière dans l'atmosphère solaire, tout en conservant approximativement le même rapport entre les rayons de courbure des rayons lumineux et la dimension de la source lumineuse, si nous donnons à cette dernière un diamètre de quelques centimètres.

Les expériences furent disposées de la façon suivante :

Contre la paroi postérieure d'une petite cuvette en cristal on plaça un diaphragme à ouverture circulaire, couverte d'un verre dépoli. Un système de lentilles très convergentes projeta l'image peu agrandie des crayons d'une lampe à arc à une distance d'environ 6 cm. en arrière du centre de l'ouverture du diaphragme. Le verre dépoli devint donc une source lumineuse circulaire, dont l'intensité diminuait graduellement du centre vers les bords.

Dans la cuvette se trouve la solution de glycérine; à l'aide d'un petit tube de verre dont une extrémité est étirée en pointe très fine (afin d'agiter la glycérine le moins possible) l'autre bout étant fermé par un capuchon en caoutchouc, on introduit dans la glycérine une goutte de solution de sel de cuisine. L'image  $\alpha$  de la planche V montre trois gouttes, exprimées successivement du même tube. On voit que leur forme ne change que très lentement. La goutte à droite est la plus ancienne; le procès de la diffusion y est plus avancé que dans les gouttes suivantes. Il paraît se former dans la goutte des solutions de densités différentes, puisqu'une partie du contenu a un mouvement de descente, une autre partie monte vers la surface. Cela est encore plus visible en  $\beta$ , où l'on remarque trois gouttes dans une période encore plus avancée. Partout la densité optique est un minimum à l'intérieur de la goutte, même dans les excroissances minces où la diffusion est déjà plus complète, et partout on constate que la règle énoncée ci-dessus pour le „premier-cas” se vérifie d'une façon parfaite sous tous les rapports.

En  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  nous avons des exemples du „second cas”. La petite cuvette était remplie de la solution de chlorure de sodium; on y introduisit quelque gouttes de la solution de glycérine à densité optique plus grande. Par suite de la viscosité moindre du milieu ces gouttes se transforment et se déplacent plus rapidement que dans le cas précédent; et puisqu'avant de faire les photographies on attendait que la diffusion fût suffisamment avancée, les gouttes étaient déjà à ce moment très irrégulièrement allongées. Mais ici encore le caractère général saute clairement aux yeux: toujours le côté sombre d'une région à plus grande densité optique se trouve dirigé vers le centre de la source lumineuse, le côté

clair vers l'extérieur. Même les filaments minces qui en  $\varepsilon$  descendent des grosses gouttes montrent la même particularité.

Ensuite nous remarquons que près du centre du disque une raréfaction aussi bien qu'une condensation optiques ne provoquent qu'une *diminution* de l'intensité lumineuse moyenne par unité de surface. Si donc on introduisait dans le liquide un très grand nombre de gouttes de densité optique plus grande ou plus petite, de sorte qu'il se formerait partout des filaments ou des stries, les régions centrales du disque lumineux montreraient en moyenne une intensité beaucoup plus faible, que si le liquide était homogène. A certains endroits, toutefois, on pourrait fort bien, par suite de circonstances fortuites, y retrouver l'intensité lumineuse primitive, qui alors dépasserait de beaucoup l'intensité moyenne.

Près du centre du disque solaire on observe en effet certaines régions dont la clarté dépasse de beaucoup celle du fond moyen.

FÉNYI <sup>1)</sup> a allégué ce fait comme un argument *contre* la supposition, que la lumière des protubérances pourrait être de la lumière photosphérique réfractée, parce qu'aucun système optique, aucune réflexion, aucune réfraction ne peuvent augmenter la clarté intrinsèque d'un objet. Les considérations qu'on vient de lire ne contiennent cependant rien qui soit incompatible avec cette loi, de sorte que l'objection de FÉNYI se trouve réfutée.

Les deux cas que nous venons d'étudier peuvent être réalisés simultanément à l'aide de nos liquides.

En remplissant la petite cuvette d'un mélange de parties égales des deux solutions, et en y introduisant une goutte de chacun des deux liquides primitifs, nous obtenons un endroit de densité maxima et un de densité minima. L'image  $\zeta$  montre à gauche une goutte de glycérine, à droite une goutte de solution de sel, qui se distinguent par leurs effets optiques opposés.

Pour diverses raisons on considère comme fort probable l'existence de tourbillons dans l'atmosphère solaire. Dans l'axe d'un tourbillon la densité est un minimum. La réfraction dans une telle région doit alors être comparable à celle de nos gouttes allongées.

Dans les taches solaires il existe probablement des tourbillons dont les axes sont approximativement orientés normalement à la photosphère <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> *Memorie della Soc. d. Spettroscopisti italiani*, XXXVII, p. 182 (1908).

<sup>2)</sup> HALE, *Contrib. from the Mount Wilson Solar Observatory*, nos 26 et 30; *Astrophys. Journal*, XXVIII, sept. et nov. 1908.

Lorsqu'une tache se trouve près du méridien central, notre ligne visuelle ne forme qu'un angle fort petit avec l'axe du tourbillon; la lumière parcourt alors des chemins de grande longueur à travers la région non-homogène, et les effets de l'inflexion des rayons seront encore plus grands que si la région à densité minima était sphérique.

Pour réaliser par l'expérience des cas analogues, il suffit de faire passer la lumière à travers nos liquides dans le sens vertical, puisque c'est dans ce sens que les gouttes s'allongent de préférence. Le même diaphragme avec verre dépoli fut donc placé horizontalement et là-dessus on plaça un petit vase à fond de cristal. A l'aide de deux surfaces à réflexion totale, placées au dessus et en dessous du vase sous un angle de  $15^\circ$  avec la verticale, on pouvait reproduire sensiblement les mêmes conditions pour l'éclaircissement et la photographie que dans les expériences précédentes.

La planche VI montre quelques résultats. Les photographies  $\gamma$  et  $\theta$  se rapportent à des gouttes de sel dans la glycérine. Même au centre du disque lumineux il se forme des taches très sombres, aussitôt que la ligne visuelle fait un angle suffisamment petit avec les longues surfaces de niveau cylindriques des régions hétérogènes. Car les rayons sortant près de l'axe de densité minima suivant la ligne visuelle ont tous subi dans le liquide une déviation tellement forte, qu'ils doivent provenir de l'entourage sombre de la source lumineuse.

Lorsque la région raréfiée est située loin du centre du disque, elle montre de nouveau, comme dans les premières expériences, un bord clair du côté dirigé vers le centre.

Il fut moins facile d'obtenir des filaments verticaux convenables à l'aide de gouttes de glycérine dans une solution de sel, à cause de la plus grande fluidité du liquide. Néanmoins les photographies  $\iota$  et  $\kappa$  suffisent pour démontrer que dans ce cas on peut également produire des taches sombres qui, contrairement à ce que nous venons de voir dans l'expérience précédente, ont un bord clair du côté opposé au centre.

Quelquefois le petit vase fut divisé en deux compartiments par une plaque de verre. Dans la figure  $\lambda$ , on avait à droite de la cloison le milieu de plus grande densité optique avec une raréfaction locale; à gauche, le milieu de densité faible, avec condensation locale.

Enfin la figure  $\mu$  montre les deux cas dans un même milieu: à gauche, deux gouttes de sel, à droite, deux gouttes de glycérine, en suspension

dans un mélange des deux liquides. Toutes ces gouttes étaient allongées dans un sens à peu près normal au plan du papier.

### QUE SONT LES TACHES SOLAIRES ?

Les considérations précédentes suggèrent l'idée qu'on ne doit voir dans l'obscurité des taches, et en général dans la distribution de la lumière dans leur voisinage, qu'une conséquence de la réfraction.

La tache solaire typique présente toutefois une particularité importante, que nous ne retrouvons pas comme telle dans nos imitations, notamment une pénombre, qui entoure l'ombre, et s'en distingue en général assez nettement. Il n'y a là pourtant qu'une discordance apparente.

En effet, on ne doit pas perdre de vue qu'il y a une différence essentielle entre l'allure des gradients de densité optique dans une goutte pendant sa diffusion, et celle autour d'un tourbillon. Dans la goutte en voie de diffusion les gradients maxima se trouvent dans la couche où la diffusion est la plus forte, e. à d. non loin de la surface extérieure; dans la région de circulation autour d'une masse gazeuse tourbillonnante *le gradient va en croissant vers l'intérieur*.

La réalisation expérimentale de ce dernier cas et de ses conséquences optiques est beaucoup moins simple; mais la nécessité de l'apparition d'une ombre et d'une pénombre découle immédiatement de la figure schématique n°. 3, pl. IV. A l'intérieur de l'espace cylindrique *abcd* se trouve la région de circulation, qui entoure le tourbillon *W*. Les rayons qui atteignent l'observateur, en venant de la région centrale, ont subi la plus forte déviation; ils proviennent de l'espace en dehors de la photosphère, et possèdent l'intensité lumineuse minima. Les zones un peu plus éloignées du centre de la tache nous envoient les rayons tangentiels de la photosphère: c'est la limite de l'ombre. Vient ensuite les rayons pénombreux; ceux de la zone intérieure de la pénombre ont quitté la photosphère sous de grands angles avec la normale, et sont donc assez faibles; à mesure qu'on s'approche du bord extérieur de la région de circulation, on rencontre des rayons lumineux venant de la photosphère suivant un parcours de moins en moins infléchi.

Une perturbation dans cet ordre pour ainsi dire „normal” de gradients

ouvre la possibilité que la lumière photosphérique émane quelque part des régions même centrales de la tache suivant un chemin moins courbé. Les langues claires bien connues et les ponts lumineux apparents des taches se trouvent ainsi facilement expliqués.

Dans une masse gazeuse en mouvement la vitesse change dans la plupart des cas périodiquement („coups de vent”), de sorte qu'on rencontre alternativement des couches de plus grande et de plus petite densité, orientées perpendiculairement à la direction du mouvement. Autour d'un tourbillon ces couches doivent être placées à peu près radialement, tout en étant légèrement courbées en spirale. La réfraction dans un système optique ainsi constitué provoque une distribution de la lumière qui nous est connue comme la structure radio-fibreuse de la pénombre. <sup>1)</sup>

Nous n'avons pas besoin, pour notre théorie des taches, d'hypothèse déterminée en ce qui concerne la forme de la région à l'intérieur de laquelle la densité est un minimum. Si cette région ressemble à un cylindre dont l'axe est orienté vers l'observateur, les conséquences de la réfraction seront, il est vrai, un peu plus prononcées que si elle était sphérique p. ex., mais même dans ce dernier cas elles peuvent être assez fortes et présentent le même caractère général. Notre explication de l'ombre et de la pénombre repose exclusivement sur la supposition, que les gradients de densité dans une certaine région atteignent une valeur suffisante <sup>2)</sup>, et qu'ils y diminuent d'une façon continue de l'intérieur vers l'extérieur.

---

#### LA DISPERSION ANOMALE DANS LA RÉGION D'UNE TACHE SOLAIRE.

Jusqu'ici nous ne nous sommes occupés que des conséquences de la réfraction en général, sans nous arrêter à la diversité de ce phénomène

---

<sup>1)</sup> Il est probable que les flocculi spiriques, qui, dans les spectrohéliogrammes de M. HALE, obtenus à l'aide de la lumière  $H_{\alpha}$  (*Astrophys. Journal*, 28, sept. 1908), s'étendent autour des taches sur une région de circulation beaucoup plus vaste, ont la même origine.

<sup>2)</sup> Ceux qui n'hésitent pas à admettre des éruptions violentes dans les taches solaires, et en général l'existence sur toute la surface solaire de vitesses irrégulières de plusieurs kilomètres par seconde, ne considéreront certainement pas les gradients de densité que demande notre explication comme étant d'une grandeur invraisemblable.

pour les différentes espèces de lumière du spectre, c. à d. à la *dispersion*.

En général la constante de réfraction des matières transparentes est positive; elle augmente, pour les ondulations du spectre visible, dans le sens des longueurs d'onde décroissantes. Mais dès qu'une matière offre des raies d'absorption, la constante de réfraction prend, dans le voisinage immédiat de part et d'autre de cette raie, des valeurs tellement différentes, que la dispersion normale dont nous venons de parler ne peut plus guère y être comparée. Les ondes voisines de la raie d'absorption, du côté dirigé vers le rouge du spectre, seront dans la suite désignées comme lumière R, celles du côté du violet comme lumière V. Pour la lumière R la constante de réfraction a des valeurs *positives*, croissant rapidement à l'approche de la raie; pour la lumière V elle a des valeurs *négatives*, croissant rapidement quand nous approchons de la raie.

Le pouvoir réfringent  $n-1$  d'un gaz est égal au produit  $R\Delta$  de sa constante de réfraction et de sa densité. ARAGO & BIOT ont trouvé que le pouvoir réfringent d'un mélange de gaz est égal à la somme des pouvoirs réfringents des parties constituantes:

$$R_n \Delta_m = R_1 \Delta_1 + R_2 \Delta_2 + \text{etc.}$$

Puisque pour la grande majorité des espèces de lumière tous les gaz ont une constante  $R$  positive,  $R_m \Delta_m$  est en général positif pour le mélange. Mais, pour la lumière V,  $R_m \Delta_m$  peut être négatif, puisque le terme de la somme, se rapportant à la partie constituante qui donne naissance à la raie d'absorption considérée, peut avoir pour la lumière V une valeur négative telle, qu'elle dépasse la somme des autres termes positifs. Pour cela il faut évidemment que le  $\Delta$  de cette partie constituante ne soit pas trop petit, c. à d. que le système vibre, auquel il faut attribuer la raie en question, ne soit pas trop faiblement représenté dans le mélange.

Près des raies des constituants *principaux* la réfraction anormale est tellement prépondérante, que le pouvoir réfringent négatif du mélange pour la lumière V, en valeur absolue, diffère relativement peu de la valeur positive pour la lumière R.

Quelles sont les conclusions qu'il convient de tirer de là, en ce qui concerne le spectre des taches solaires?

Considérons d'abord le cas où une région à minimum de densité se trouve juste devant le milieu du disque solaire. Les espèces de lumière,

pour lesquelles  $R_m \Delta_m$  est positif, donc surtout la lumière R fortement réfractée, y dévient conformément à l'allure des rayons lumineux dans nos gouttes de solution saline; par contre, la lumière V, pour laquelle  $R_m \Delta_m$  a de grandes valeurs négatives, dévie dans cette même région en sens opposé, c. à d. suivant le schéma des gouttes de glycérine. La lumière R aussi bien que la lumière V se trouvent donc plus affaiblies que les autres parties du spectre: les raies de FRAUNHOFER sont élargies dans le spectre des taches. Il ne faut point attribuer cet élargissement à une *absorption* plus forte; il serait donc plus correct de parler dans ce cas d'une *bande de dispersion*, <sup>1)</sup> qui enveloppe la raie, plutôt que d'une raie d'absorption élargie.

Toutefois, cet élargissement ou renforcement ne se produit pas pour toutes les raies de FRAUNHOFER dans le spectre de la tache. J'espère avoir l'occasion de revenir dans une communication ultérieure sur la question des différences individuelles. Pour le moment il suffit de se rappeler que la composition du mélange des gaz ne peut pas être la même à toutes les profondeurs dans l'atmosphère solaire. Quelles sont les lignes du spectre de la tache, qui seront entourées de larges bandes de dispersion, cela dépendra donc dans une certaine mesure de la profondeur à laquelle se trouve la raréfaction locale.

Examinons en second lieu le cas d'une tache située excentriquement sur le disque solaire.

La distribution d'intensité de la lumière R doit alors présenter le même caractère que celle trouvée dans les expériences avec les gouttes de *NaCl*, c. à d. que cette lumière est renforcée du côté de la tache, dirigé vers le centre solaire, très faible du côté opposé au centre.

La lumière V est infléchiée en sens opposé, et donne une distribution d'intensité comme celle des gouttes de glycérine, c. à d. qu'elle est renforcée du côté de la tache opposé au centre, très faible du côté dirigé vers le centre.

Ces deux règles n'impliquent encore aucune supposition spéciale en ce qui concerne la façon dont les gradients de densité se succèdent à l'intérieur de la région non-homogène.

Nous pouvons donc préciser davantage notre représentation des endroits occupés par la lumière R et la lumière V dans l'image d'une tache

<sup>1)</sup> *Astrophysical Journal*, 21, p. 271—295, (1905) et 25, p. 95—115, (1907); ces *Archives*, (2), 10, 90, 1905 et 12, 459, 1907.

située excentriquement, en supposant que dans la région de la tache le gradient décroît de l'intérieur vers l'extérieur. Pour simplifier nous nous représentons cette région comme étant à peu près sphérique.

Les figures 4 et 5 (planche IV) représentent schématiquement le parcours de la lumière R et de la lumière V (les espèces de lumière non-sujettes à la réfraction anormale se comporteraient comme l'indique le schéma de la fig. 4, le degré de réfraction étant cependant beaucoup plus faible; elles offriraient donc une tache, dont l'ombre et la pénombre seraient plus petites que celles de la fig. 4). On voit que pour la lumière R l'ombre se trouve déplacée vers le bord du disque solaire, tandis que dans la direction du centre, près de  $c$ , on trouve un endroit lumineux puisque c'est de là que nous arrive la lumière qui a quitté le photosphère suivant une normale. Pour la lumière V, au contraire, l'ombre est déplacée vers le centre; la lumière photosphérique normale la plus intense nous vient de l'endroit  $p$ .

Cette différence se montrera le plus nettement sur deux spectrohélogrammes pris simultanément à l'aide de la lumière R et de la lumière V d'une même ligne.

Le spectroscope nous montrera le phénomène suivant :

Supposons que l'on ait disposé la fente devant l'image du soleil de telle façon, qu'elle divise la tache en deux parties égales et soit dirigée suivant un diamètre du disque. Soit, dans la fig. 6,  $PC$  une raie de FRAUNHOFER; le bord du disque se trouve du côté de  $P$ , le centre du côté de  $C$ . Les bandes horizontales représentent le spectre de l'ombre et de la pénombre, pour la lumière réfractée normalement.

Dans la lumière R l'ombre est plus grande, l'extension se produisant surtout du côté de  $P$  (voir la figure 4), de sorte que dans la partie supérieure du spectre la raie de FRAUNHOFER paraît déplacée vers le rouge, impression qui est accentuée par le fait qu'au même endroit de la tache la lumière V montre un maximum d'intensité en  $p$  (voir la figure 5). Du côté de  $C$  les rôles de la lumière R et de la lumière V se trouvent intervertis. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> La répartition de la lumière dans la fig. 6 est dérivée de celle des figg. 4 et 5, en tenant compte de la forme de la courbe de dispersion indiquée par la figure 8. Il faut en effet se représenter la tache de la fig. 4 d'autant plus petite que l'espèce de lumière considérée est plus éloignée de la raie d'absorption, parce que les ordonnées  $(R_m \Delta_m)_R$  de la fig. 8 décroissent du côté du rouge, jusqu'à ce qu'elles atteignent la valeur constante  $R_0 \Delta_0$  (voir page 75).

L'élargissement de la raie s'étend encore en dehors de la pénombre moyenne, puisque pour la lumière R et la lumière V la pénombre est plus grande que pour la lumière qui n'a point subi de dispersion anormale.

Dans le spectre d'une tache située excentriquement les raies de FRAUNHOFER doivent donc être plus ou moins courbées en forme de S (la fente étant placée radialement par rapport au disque solaire), et cela dans une mesure qui dépend de la valeur de la dispersion anormale à laquelle elles donnent lieu, ainsi que de la distance de la tache au centre du disque. Si cette distance est si petite qu'il n'existe plus d'asymétrie suffisante dans la lumière pénétrant dans la région de la tache, le phénomène devient imperceptible.

Lorsque la fente est orientée d'une façon différente, l'effet est moins fort; il disparaît lorsque la fente est placée perpendiculairement à la ligne réunissant la tache au centre du disque.

---

FAUT-IL ADMETTRE UN MOUVEMENT RADIAL DANS  
LES TACHES SOLAIRES?

Le Bulletin n°. XV du Kodaikánal Observatory (février 1909) contient une communication remarquable de M. J. EVERSLED, intitulée: „Radial movement in sunspots.” L'auteur y décrit des phénomènes, *parfaitement* conformes aux conséquences nécessaires de la réfraction, que nous venons d'analyser. Dans toutes les taches soumises à l'examen M. EVERSLED trouve des déplacements de raies, répondant à la loi suivante:

Les distributions de lumière qu'on rencontrerait successivement sur la ligne PC de la figure 4 ont été figurées dans la figure 6 les unes à côté des autres, du côté rouge de la ligne d'absorption.

On a fait de même du côté violet. Là, les ordonnées négatives de la fig. 8 décroissent à mesure qu'on s'éloigne de la raie d'absorption, de sorte qu'il faut reporter sur la fig. 6, à une échelle décroissante, la distribution de la lumière que l'on trouve le long de la ligne PC de la fig. 5. Or, en  $c'$ , fig. 8,  $(R_m \Delta_m)v$  devient nul; la lumière de cette longueur d'onde ne subit point de réfraction dans l'atmosphère solaire, de sorte que le spectre de la tache y est interrompu. Ensuite  $(R_m \Delta_m)v$  prend des valeurs positives croissantes, jusqu'à  $R_o \Delta_o$ , de sorte qu'il faut emprunter la distribution de la lumière à la figure 4.

Les raies de la tache ne sont donc pas seulement inclinées, mais encore asymétriques, ce qui se manifestera surtout pour les raies faibles, pourvu que la dispersion de l'appareil spectroscopique soit suffisante.

„Quelle que soit la situation de la tache sur le disque solaire, pourvu que sa distance au centre soit supérieure à  $10^\circ$ , la plupart des raies de FRAUNHOFER de son spectre sont invariablement légèrement inclinées, lorsque la fente passe par le centre de la tache et est dirigée vers le centre du disque. L'inclinaison disparaît aussitôt que l'on dispose la fente perpendiculairement à cette direction.

Le déplacement se produit toujours vers le rouge, du côté de la tache dirigé vers le bord du soleil, et vers le violet du côté de la tache dirigé vers le centre du soleil; sa valeur varie pour les différentes raies.'<sup>1)</sup>

Pour expliquer tout cela M. EVERSHED a recours au principe de DOPPLER. Il lui faut alors admettre que dans une tache la matière a un mouvement radial du centre vers le bord, parallèle à la surface solaire, et cela à une vitesse croissante. A la périphérie de la pénombre cette vitesse s'épuise presque subitement. Au milieu de la tache les raies spectrales ne sont presque pas déplacées; là, il n'y a donc pas de mouvement sensible dans une direction normale à la photosphère.

Nous nous trouvons donc devant une énigme insoluble: d'où vient la matière qui se répand continuellement sur la tache, et où s'accumule-t-elle? Ensuite le mouvement des différents éléments se fait à des vitesses différentes, variant de 0 à plus de 2 kilomètres par seconde. Ces mouvements sont d'ailleurs, comme le remarque M. EVERSHED lui-même, absolument incompatibles avec la conclusion à laquelle est arrivé M. HALE dans son étude sur les tourbillons et les champs magnétiques dans les taches solaires.

Les difficultés auxquelles se heurte l'explication de M. EVERSHED des phénomènes importants, qu'il a découverts, me paraissent insurmontables. Ces déplacements systématiques de raies ne peuvent pas être occasionnés par un mouvement dans la direction de la ligne visuelle. On ne peut pas davantage les attribuer à une pression, ou à l'action de champs magnétiques, sans introduire des hypothèses auxiliaires absolument invraisemblables.

<sup>1)</sup>  $H\beta$  ne montra point cette inclinaison. Nous attribuons cette particularité à ce que la dispersion anormale de l'hydrogène dans l'atmosphère solaire est trop forte pour se manifester de la même façon que pour les autres raies. La largeur de la bande de dispersion de  $H\beta$  dans le spectre moyen du soleil dépasse déjà une unité Angström; dans le spectre d'une tache cette bande s'étend tellement qu'on est tenté de ne plus la considérer comme appartenant à la raie, qu'on croit alors être affaiblie. La ligne médiane très-fine est la raie d'absorption  $H\beta$ , et celle-ci ne peut être ni déplacée ni infléchie par réfraction.

Par contre rien ne semble s'opposer, pour autant que je puisse voir à l'heure actuelle, à une explication qui ne repose que sur la réfraction anormale de la lumière photosphérique, et sur l'existence de raréfactions locales.

#### SUR L'ORIGINE DES RAIES DE FRAUNHOFER.

Nous avons considéré une tache solaire comme une région où partout le gradient de densité décroît avec une certaine régularité de l'intérieur à l'extérieur, et conserve donc le même signe sur de grandes étendues.

En dehors des taches, dans l'atmosphère solaire tout entière, nous admettons l'existence de gradients de densité, qui à plusieurs endroits peuvent être d'un même ordre de grandeur que dans les taches, mais qui changent fréquemment de signe et sont moins systématiquement ordonnés, par suite de l'absence d'un mouvement tourbillonnaire régulateur.

Or, tout comme l'élargissement des raies de FRAUNHOFER dans le spectre d'une tache provient de la dispersion anormale dans une vaste „dépression”, la largeur des raies dans le spectre solaire moyen doit être occasionnée en grande partie par la dispersion dans des raréfactions ou des condensations moindres.

Si l'on se bornait à un examen superficiel, on pourrait douter de cette possibilité; car on pourrait dire que si la lumière R et la lumière V n'étaient pas *absorbées* dans l'atmosphère solaire, mais simplement envoyées dans une autre direction, il faudrait en somme qu'elles quittassent le soleil, fût-ce en des endroits différents, de sorte qu'elles ne feraient pas défaut dans la lumière solaire moyenne.

Mais ce raisonnement est inexact.

Pour s'en assurer il suffit d'imaginer que toute l'atmosphère solaire soit divisée, par des surfaces fictives, en cellules telles qu'à l'intérieur de chacune d'elles se trouve soit un maximum de densité, soit un minimum. Ces cellules peuvent avoir des formes quelconques.

Considérons d'abord une cellule à peu près sphérique, à l'intérieur de laquelle on trouve un *minimum* de densité (fig. 7). La totalité de la lumière, émise par la photosphère, qui atteint cette région dans une direction faisant un angle  $\varphi$  avec la normale sur la photosphère, formera, en quittant la cellule, un faisceau divergent. La divergence sera d'autant plus forte, que la constante de réfraction  $R_m$  pour l'espèce de

lumière considérée est plus grande (Si  $R_m$  est négatif, le faisceau commence par converger, mais ensuite il diverge également).

Pour de faibles valeurs de  $\phi$  et pour une réfraction pas trop forte, les rayons du faisceau considéré, en quittant la cellule, ont encore des directions telles qu'ils s'éloignent de la photosphère. Mais lorsque  $\phi$  ou  $R_m$  augmentent, soit l'un des deux, soit tous les deux, la chance augmente qu'une partie de la lumière du faisceau, quittant la cellule, soit de nouveau dirigée vers la photosphère, et ne quitte pas le soleil.

La quantité totale de la lumière qui entre dans notre cellule s'obtient par intégration autour de la normale et ensuite par rapport à l'angle  $\phi$ , entre les limites 0 et  $\frac{\pi}{2}$ . (Il est vrai qu'il peut y pénétrer de la lumière provenant des cellules supérieures, par suite de la réfraction qu'elle y a subie, mais cette contribution est petite vis-à-vis de la lumière qui vient d'en bas). Tout cela quitterait le corps céleste s'il n'y avait pas d'inflexion des rayons; sous l'influence de cette inflexion une partie retourne à la photosphère, et cette partie est d'autant plus grande que  $R_m$  a une plus grande valeur (positive ou négative).

Il est vrai que les cellules ne sont pas sphériques, mais il est évident que pour des formes différentes notre conclusion ne perd en moyenne rien de sa validité.

Enfin, une région qui contient un *maximum* de densité donne d'abord lieu à une convergence des rayons lorsque  $R_m$  est positif, mais plus loin à une divergence; lorsque  $R_m$  est négatif, elle ne donne qu'une divergence.

Toutes les irrégularités de la densité contribuent donc à empêcher à une partie de la lumière le passage à travers l'atmosphère solaire <sup>1)</sup>.

*La lumière du voisinage immédiat des raies d'absorption est donc émise par le soleil en quantité moindre que les autres espèces de lumière, non pas parce qu'elle serait absorbée dans l'atmosphère solaire, mais parce qu'elle retourne en partie dans les couches plus profondes. Les raies de FRAUNHOFER sont des raies d'absorption, entourées de bandes de dispersion.*

---

<sup>1)</sup> Il résulte encore de ces considérations que l'intensité lumineuse du disque doit diminuer du centre au bord, à cause de la réfraction irrégulière, même quand on suppose la loi des cosinus valable pour la photosphère, et abstraction faite d'une absorption ou d'une diffusion générales que l'atmosphère solaire pourrait exercer (voir la note p. 60).

## L'ASYMÉTRIE DES RAIES DE FRAUNHOFER.

La nouvelle conception du spectre solaire qu'on vient de lire, conception qui ne fait que compléter l'interprétation de KIRCHHOFF, sans l'attaquer, implique que toutes les raies de FRAUNHOFER doivent montrer certaines particularités systématiques, par rapport à ce que nous feraient voir des raies d'absorption pures.

Des bandes de dispersion, nées dans l'atmosphère solaire, doivent en effet être asymétriques, les bandes étroites dans une mesure plus forte que les bandes larges.

Car le pouvoir réfringent de cette atmosphère pour chaque espèce de lumière R, appartenant à une raie déterminée, peut être représenté par :

$$(R_m \Delta_m)_R = (R_1 \Delta_1)_R + (R_o \Delta_o)_R,$$

où le terme  $R_1 \Delta_1$  se rapporte à la partie constituante de l'atmosphère, qui donne naissance à la raie en question, tandis que  $R_o \Delta_o$  représente le pouvoir réfringent du mélange des autres matières, pour l'espèce de lumière choisie. Les deux termes sont positifs.

Dans l'expression analogue pour la lumière V, appartenant à la même raie :

$$(R_m \Delta_m)_V = (R_1 \Delta_1)_V + (R_o \Delta_o)_V$$

le terme  $(R_o \Delta_o)_V$  aura sensiblement la même valeur que  $(R_o \Delta_o)_R$ ; par contre  $R_1$  est maintenant négatif. A des distances égales de part et d'autre de la raie,  $R_1$  a des valeurs à peu près identiques mais de signes contraires, suivant les lois de la dispersion anormale. Si donc on choisit une longueur d'onde du côté violet de la raie, située symétriquement avec la lumière R que nous venons de considérer, on peut écrire :

$$(R_m \Delta_m)_V = - (R_1 \Delta_1)_R + (R_o \Delta_o)_R,$$

de sorte que pour des espèces de lumière situées symétriquement nous avons la relation :

$$(R_m \Delta_m)_R + (R_m \Delta_m)_V = 2 R_o \Delta_o = \text{const.}$$

Supposons que nous nous approchions de la raie également des deux côtés; alors  $(R_m \Delta_m)_R$  et  $(R_m \Delta_m)_V$  sont d'abord tous les deux positifs; le premier augmente, l'autre diminue, et lorsque  $(R_m \Delta_m)_R$  a atteint la valeur  $2 R_o \Delta_o$ ,  $(R_m \Delta_m)_V = 0$ , pour prendre ensuite des valeurs négatives croissantes. Mais en valeur absolue  $(R_m \Delta_m)_V$  reste toujours in-

férier à  $(R_m \Delta_m)_R$ ; la différence augmente de 0 jusqu'à  $2 R_o \Delta_o$  et reste constante quand on s'approche davantage de la raie.

Tout cela est représenté clairement par la fig. 8. Les ordonnées figurées correspondent deux à deux aux valeurs de  $R_m \Delta_m$  situées symétriquement par rapport à la raie d'absorption. La ligne pointillée donne la valeur sensiblement constante de  $R_o \Delta_o$ .

Le degré de dispersion que subit la lumière par suite de la réfraction dans l'atmosphère solaire est déterminé par la valeur *absolute* de  $R_m \Delta_m$ ; il est donc plus grand en moyenne du côté violet. Cette asymétrie dans la bande de dispersion doit se manifester comme un déplacement de la raie de FRAUNHOFER vers le rouge. Mais quand dans une large région les termes  $\pm R_1 \Delta_1$  l'emportent fortement sur  $R_o \Delta_o$ , c. à d. lorsque les systèmes vibrants qui donnent naissance à notre raie forment une partie constituante très importante de l'atmosphère solaire, l'asymétrie, et par suite le déplacement, deviennent imperceptibles.

Déjà en 1896 M. JEWELL découvrit un déplacement de la plupart des raies de FRAUNHOFER vers le côté des grandes longueurs d'onde, se montant à quelques millièmes d'unité Angström. Mais il y avait de nombreuses exceptions: des raies ne montrant pas de déplacement du tout, ou même un déplacement vers le violet, par rapport à la situation de cette raie dans le spectre d'émission.

Tout récemment MM. FABRY et BUISSON <sup>1)</sup> ont appliqué leur belle méthode interférentielle à la comparaison de raies du fer dans le spectre de l'arc électrique aux mêmes raies du spectre solaire. De cette façon ils ne pouvaient étudier que des raies fines. Ils ont trouvé la confirmation des résultats de M. JEWELL: généralement un déplacement vers le rouge, mais de nombreuses exceptions. Ces dernières toutefois ne se produisaient que pour les raies qui, dans les conditions ordinaires, ne sont pas bien nettes dans le spectre de l'arc électrique, et subissent un élargissement asymétrique quand on renforce le courant. Pour de telles raies la localisation dans le spectre d'émission pourrait avoir laissé à désirer quant à l'exactitude.

MM. FABRY et BUISSON réussirent <sup>2)</sup> à donner une plus grande netteté à ces raies douteuses, en produisant l'arc dans le vide. En comparant le spectre solaire au spectre d'émission ainsi obtenu, les exceptions

<sup>1)</sup> FABRY et BUISSON, *Comptes rendus*, 15 mars et 29 mars 1909.

<sup>2)</sup> FABRY et BUISSON, *Comptes rendus*, 10 mai 1909.

n'existaient plus: toutes les raies étudiées étaient déplacées dans le spectre solaire du côté du rouge.

Le déplacement était de 0,005 jusqu'à 0,010 unités Angström pour les raies dont la largeur variait entre 0,07 et 0,16 unités (intensité de 1 à 8 suivant l'échelle de ROWLAND).

Au début de leurs communications intéressantes MM. FABRY et BUISSON disent: „Le déplacement des raies permet (done) de mesurer „les variations de pression. En comparant les raies du spectre solaire „avec les raies correspondantes de l'arc à pression atmosphérique, on a „un moyen d'évaluer la pression de la couche renversante, si toutefois „aucun autre phénomène n'intervient.” Dans la supposition qu'il n'y eût point d'autres phénomènes perturbateurs que ceux qu'ils ont exclus dans leurs expériences, ils calculent que la pression moyenne dans la couche renversante doit atteindre 5 à 6 atmosphères.

Nous avons la conviction que l'évaluation de cette valeur est en tous cas trop élevée.

On ne doit pas attribuer exclusivement à la pression les déplacements des raies de FRAUNHOFER vers le rouge, qu'on a observés, parce que la réfraction y contribue sans aucun doute.

Et si peut-être d'autres considérations conduisaient plus tard à considérer comme vraisemblables des pressions beaucoup moins fortes dans les mêmes parties du soleil, cette conclusion ne serait point incompatible avec les résultats des expériences de MM. FABRY et BUISSON que nous venons de citer, puisqu'à la rigueur on peut les expliquer *entièrement* par la dispersion anormale.

Il en est de même en ce qui concerne un autre phénomène général, notamment certaines différences systématiques qu'on a trouvées entre le spectre du milieu et celui du bord du disque solaire.

Ces phénomènes sont résumés comme suit par MM. BUISSON et FABRY: <sup>1)</sup>

1°. „Il y a un changement d'aspect pour certaines raies. Pour les „fortes raies, la pénombre est affaiblie dans le spectre du bord. Parmi „les autres raies, quelques-unes sont renforcées ou affaiblies sur les bords „du disque, et le changement est en général de même sens que dans le „spectre des taches. <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> BUISSON et FABRY, *Comptes rendus*, 28 juin 1909.

<sup>2)</sup> HALE and ADAMS, *Astrophys. Journ.*, 25, June 1907.

2°. „HALM a annoncé <sup>1)</sup> que certaines raies subissent, du centre aux „bords, un léger accroissement de longueur d'onde; ses mesures ont „été faites sur deux raies rouges du fer, en comparant leurs positions „à celles de deux raies telluriques voisines. Il a trouvé un déplacement „de 0,012 Angström.”

MM. BUISSON et FABRY ont étudié eux-mêmes, à l'aide de leur méthode interférentielle, 14 raies de différents métaux (intensité 2 à 6 de l'échelle de ROWLAND) et trouvèrent la confirmation du résultat de HALM: un déplacement vers le rouge, variant de 0,004 à 0,006 Angstr., en passant du centre au bord du disque (seules deux raies du vanadium ne montrèrent point de déplacement.) En outre ils trouvèrent que ces raies étaient plus larges d'environ 0,010 Angstr. au bord qu'au centre du disque. On peut donc dire que l'élargissement se produit surtout du côté rouge de la raie.

Si l'on veut expliquer ce phénomène, ainsi que l'ont fait les auteurs cités, comme un effet de la pression, il faut admettre que les couches plus profondes, se trouvant sous une pression plus élevée, contribuent relativement plus à la formation de raies d'absorption aux environs du bord qu'au centre du disque.

Nous ne nous arrêterons point aux diverses difficultés qu'on rencontre en développant cet ordre d'idées; il est probable qu'on puisse les écarter à l'aide d'hypothèses spéciales sur l'épaisseur des couches, la température et les autres propriétés des gaz absorbants.

Mais en tous cas il est inutile de rendre la pression dans les gaz solaires seule responsable des phénomènes observés au bord du disque, car la réfraction anormale, qui se produit sans aucun doute, a précisément cette conséquence nécessaire, qu'il faut s'attendre dans le spectre du bord à l'élargissement des raies minces du côté du rouge.

En effet, les rayons du bord ont parcouru en moyenne un chemin plus long à travers les gaz solaires que les rayons centraux, et ont donc eu plus d'occasion que ces derniers de perdre en intensité, par suite du retour par inflexion d'une partie de la lumière vers la photosphère. La grandeur de l'inflexion irrégulière des rayons est déterminée par la valeur absolue de  $R_n \Delta_n$ ; celle-ci, pour les faibles raies du spectre solaire, est sensiblement plus grande pour la lumière R que pour la lumière V.

A mesure que les chances d'une perte d'intensité augmentent, ces

<sup>1)</sup> HALM, *Astronomische Nachrichten*, nos. 4146—47, 1907.

raies doivent donc s'élargir et se renforcer, surtout du côté rouge.

En se basant sur la théorie de la réfraction on n'a guère besoin d'expliquer encore pourquoi les particularités du spectre du bord du soleil ressemblent sous plusieurs rapports à celles du spectre des taches; car le zônes intérieures de la pénombre nous envoient en réalité de la lumière ayant quitté la photosphère à peu près tangentiellement.

Par contre il reste dans l'aspect de différentes raies de FRAUNHOFER de nombreux détails qui ne découlent pas si facilement de l'application des lois de la réfraction, — peut-être parce que des causes toutes différentes entrent en jeu, peut-être aussi parce que les conséquences de la réfraction doivent être poursuivies et étudiées encore beaucoup plus loin (on se rappellera l'affaiblissement, dans le spectre du bord, des larges bandes diffuses entourant certaines raies; l'affaiblissement de certaines raies dans le spectre des taches; l'apparence différente des raies de l'hydrogène dans les spectres du bord et des taches, etc.). Tout cela exige une étude détaillée et minutieuse, qui ne portera de fruits que lorsqu'on pourra disposer d'une très grande quantité d'observations.

Enfin je tiens à signaler une conséquence nécessaire de notre conception du spectre solaire, qui pour autant que je sache ne s'est pas manifestée jusqu'ici dans les observations.

Dans la lumière V il doit y avoir des ondulations pour lesquelles  $R_m \Delta_n = 0$  (à l'endroit  $e'$  dans la fig. 8). Les rayons de cette longueur d'onde ainsi que les rayons voisins subissent une réfraction moindre que la lumière des régions du spectre entre les raies; ils doivent donc donner lieu à des endroits plus lumineux dans le spectre du milieu du disque solaire (des raies d'émission apparentes). Pour les fortes raies de FRAUNHOFER le point  $e'$  est assez éloigné et se trouve sur une partie si peu inclinée de la courbe de dispersion, que la bande lumineuse doit être vague et probablement imperceptible; mais pour les faibles raies le satellite lumineux est étroit et relativement plus important. Sa distance à la raie d'absorption est toujours plus petite que la largeur de la raie de FRAUNHOFER. Peut être la méthode excessivement sensible de MM. FABRY et BUISSON permettra-t-elle de trouver la confirmation de cette conclusion.

*Utrecht*, septembre 1909.

# EQUILIBRES DANS LES SYSTÈMES QUATERNAIRES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS. <sup>1)</sup>

## IV. LE SYSTÈME

EAU — ALCOOL ÉTHYLIQUE — CHLORURE DE SODIUM — SULFATE DE SODIUM  
(en collaboration avec M<sup>lle</sup> W. C. DE BAAT).

### 1. Introduction.

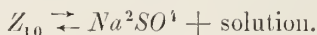
Le système quaternaire est édié par les quatre systèmes ternaires suivants:

Eau — alcool — sulfate de sodium,  
Eau — alcool — chlorure de sodium,  
Eau — sulfate de sodium — chlorure de sodium,  
Alcool — sulfate de sodium — chlorure de sodium.

Nous allons donc examiner d'abord ces systèmes ternaires.

### 2. Le système: eau — alcool — sulfate de sodium.

Outre le sel anhydre  $Na^2SO^4$ , ce système présente encore comme phase solide l'hydrate  $Na^2SO^4 \cdot 10 H^2O$ , que nous appellerons dans la suite  $Z_{10}$ . En solution aqueuse saturée il se produit la réaction:



Divers auteurs en ont déterminé la température de transformation: VAN 'T HOFF et VAN DEVENTER <sup>2)</sup> trouvèrent 32,6°; COHEN <sup>3)</sup> 32,6 et 32,8; VERSCHAFFELT <sup>4)</sup> 52,71°; LÖWENHERZ <sup>5)</sup> 32,46 et 32,39°; RICHARDS <sup>6)</sup> 32,484°; nous admettrons dans la suite 32,5°.

M. DE BRUYN <sup>7)</sup> a examiné ce système ternaire et a trouvé qu'à l'état

<sup>1)</sup> Suite de la page 478 du tome 14.

<sup>2)</sup> *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **1**, 185, 1887.

<sup>3)</sup> *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **14**, 53, 1894.

<sup>4)</sup> *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **15**, 437, 1894.

<sup>5)</sup> *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **18**, 70, 1895.

<sup>6)</sup> *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **26**, 690, 1898.

<sup>7)</sup> *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **32**, 98, 1900. Dissertation, Leyde, 1899.

métastable il peut se produire une séparation en deux couches liquides; mais nous n'avons pas tenu compte de cette séparation.

Les figg. 7, 8 et 9 représentent les équilibres quaternaires déterminés à 15°, 25° et 35°; pour les rendre un peu plus intuitives, je les ai quelque peu schématisées. Les sommets  $E$ ,  $A$ ,  $C$  et  $S$  du tétraèdre représentent les composants eau, alcool éthylique,  $NaCl$  et  $Na^2SO^4$ ; le point  $Z_{10}$  sur l'arête  $ES$  l'hydrate  $Na^2SO^4 \cdot 10 H^2O$ . Le tétraèdre est projeté sur un plan parallèle aux arêtes  $EA$  et  $CS$ .

Les équilibres qui se présentent dans le système ternaire: eau — alcool — sulfate de sodium sont donc marqués sur la face  $EAS$  du tétraèdre. <sup>1)</sup>

A 15° l'isotherme se compose des deux courbes de saturation  $ae$  et  $eh$ ; la première représente les solutions saturées de  $Z_{10}$ , la seconde celles saturées de  $Na^2SO^4$ ; leur point d'intersection  $e$  fait connaître la solution saturée à la fois de  $Z_{10}$  et de  $Na^2SO^4$ .

Si la température s'élève, les circonstances restent en grands traits les mêmes; mais le point  $e$  se rapproche du côté  $ES$ , parce que le champ de l'hydrate  $Z_{10}$  se rétrécit et que celui de  $Na^2SO^4$  s'étend. La fig. 8 représente l'isotherme de 25°. A 32,5°, la température de transformation, les points  $a$  et  $e$  se confondent, de sorte qu'à des températures relativement élevées les isothermes ne se composent plus que de la courbe de saturation du sel anhydre. Dans la fig. 9 cette courbe est dessinée pour 35°.

M. DE BRUYN (loc. cit.) a déterminé plusieurs isothermes, notamment celles de 15, 25, 36 et 45°. Dans le tableau 12 nous reproduisons ses déterminations et les nôtres pour 25°; celles M. DE BRUYN sont indiquées par  $B$ .

Tableau 12.

Compositions en poids des solutions saturées à 25°.

% eau	% alcool	% $Na^2SO^4$	Solide
78.1	0	21.9 (B)	$Z_{10}$
78.5	9.3	12.2 (B)	„
72.8	22.9	4.3 (B)	„
63.41	34.84	1.75	„
49.0	50.5	0.5	„
46.6	53.0	0.4	$Z_{10} + Z_0$
45.6	54.0	0.4 (B)	$Z_{10} + Z_0$
34.9	64.95	0.15	$Z_0$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 65, 564, 1909.

La composition du solide a été déterminée par la méthode des restes.

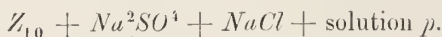
3. *Le système: eau — alcool — chlorure de sodium.*

Les isothermes dans ce système ne se composent que d'une seule courbe de saturation, relative au solide  $NaCl$ ; dans chacune des figures cette courbe est représentée par la ligne  $dg$ , située dans la face  $EAC$ . Des déterminations de solubilité <sup>1)</sup> de  $NaCl$  dans des alcools aqueux de diverses compositions et températures on peut déduire diverses isothermes. Dans chaque figure  $d$  représente la solution aqueuse saturée de  $NaCl$ ,  $g$  la solution alcoolique. Comme  $NaCl$  est fort peu soluble dans l'alcool pur, il faut que  $g$  soit tout près du point  $A$ ; il en est de même du point  $h$ , puisque le sel anhydre  $Na^2SO^4$  est également fort peu soluble dans l'alcool. Mais pour la clarté des figures nous avons exagéré un peu les distances des points  $h$  et  $g$  au point  $A$ .

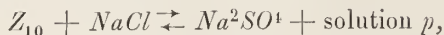
4. *Le système: eau — sulfate de sodium — chlorure de sodium.*

Comme au-dessus de  $32,5^\circ$ , la température de transformation de l'hydrate  $Z_{10}$ , il n'existe que le sel anhydre, l'isotherme de  $35^\circ$  doit se composer de deux courbes de saturation. Dans la fig. 9  $ac$  est la courbe de saturation de  $Na^2SO^4$ ,  $dc$  celle de  $NaCl$  et le point  $c$  est représentatif de la solution saturée à la fois par  $Na^2SO^4$  et  $NaCl$ . Si l'on abaisse la température, il apparaît au-dessous de  $32,5^\circ$  une nouvelle courbe de saturation, savoir celle de l'hydrate  $Z_{10}$ , de sorte que l'isotherme de  $25^\circ$  se compose de trois parties. Dans la fig. 8  $ab$  est la courbe de saturation de l'hydrate  $Z_{10}$ ,  $bc$  celle du sel anhydre  $Na^2SO^4$  et  $cd$  celle de  $NaCl$ . Le point  $b$  est la solution saturée à la fois par  $Z_{10}$  et  $Na^2SO^4$ , le point  $c$  celle saturée à la fois par  $Na^2SO^4$  et  $NaCl$ .

Si la température devient plus basse encore, les points  $b$  et  $c$  se rapprochent de plus en plus et finissent par se confondre. La courbe de saturation du sel anhydre disparaît alors. Si l'on nomme  $p$  le point où  $b$  et  $c$  de la fig. 8 coïncident, on a en ce point l'équilibre, invariable à pression fixe:



Entre ces phases peut s'opérer la réaction:



<sup>1)</sup> Tables de LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3<sup>e</sup> éd., p. 587.

de sorte que la température, à laquelle s'établit l'équilibre, est la température de transformation de l'hydrate  $Z_{10}$  en présence de  $NaCl$  solide. Cette température a été fixée à  $17,9^\circ$  par VAN 'T HOFF et MEYERHOFFER <sup>1)</sup>.

Aux basses températures l'isotherme se compose donc de nouveau de deux courbes seulement, notamment des courbes de saturation de  $Z_{10}$  et  $NaCl$ . Dans la fig. 7 la première est représentée pour  $15^\circ$  par  $ab$ , la seconde par  $bd$ , de sorte que  $b$  est la solution saturée à la fois par  $Z_{10}$  et  $NaCl$ .

Les isothermes de  $10$ ,  $21,5$ ,  $25$ ,  $27$ ,  $30$ ,  $33$  et  $35^\circ$  ont été déterminées, entièrement ou en partie, par SEIDEL <sup>2)</sup>; dans le tableau 13 nous donnons nos déterminations pour une isotherme de  $15^\circ$ .

Tableau 13.

Compositions en poids des solutions saturées à  $15^\circ$ .

% $Na^2SO^4$	% $NaCl$	Solide
$\pm 11.5$	0	$Z_{10}$
7.86	5.42	"
5.87	11.51	"
5.23	15.97	"
5.26	21.03	"
5.64	23.39	$Z_{10} + NaCl$
2.26	25.21	$NaCl$
0	$\pm 26.3$	"

La solubilité de  $Z_{10}$  et de  $NaCl$  dans l'eau pure a été déduite par interpolation des solubilités connues. Il résulte immédiatement du tableau 13, que la teneur en  $Na^2SO^4$  des solutions saturées de  $Z_{10}$  commence par diminuer à mesure que la proportion de  $NaCl$  augmente et croît ensuite.

##### 5. Le système: alcool — sulfate de sodium — chlorure de sodium.

Les équilibres offerts par ce système n'ont pas été examinés; mais il est clair que les isothermes doivent se composer des courbes de saturation des composantes  $Na^2SO^4$  et  $NaCl$ . Dans les figures ces courbes sont représentées par les lignes  $hf$  et  $fg$ , qui sont placées dans le voisinage immédiat du point  $A$ .

<sup>1)</sup> Ber. Berl. Akad., 1904, 1418.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ., 27, 52—62, 1902.

6. *Le système quaternaire.*

a. *Les équilibres à 15°* (fig. 7).

Comme à cette température les phases solides sont  $Na^2SO^4$ ,  $Z_{10}$  et  $NaCl$ , l'isotherme doit se composer des trois surfaces de saturation correspondantes. Mais, comme le sel anhydre  $Na^2SO^4$  ne se présente que dans les systèmes ternaires: eau — alcool —  $Na^2SO^4$  et alcool —  $Na^2SO^4$  —  $NaCl$ , la surface de saturation qui s'y rapporte ne peut aboutir qu'aux faces  $EAS$  et  $ACS$ . On obtient par conséquent les circonstances représentées fig. 7; les surfaces représentées par  $Z_{10}$ ,  $Z_0$  et  $NaCl$  sont les surfaces de saturation de l'hydrate  $Na^2SO^4 \cdot 10 H^2O$ , du sel anhydre  $Na^2SO^4$  et de  $NaCl$ .

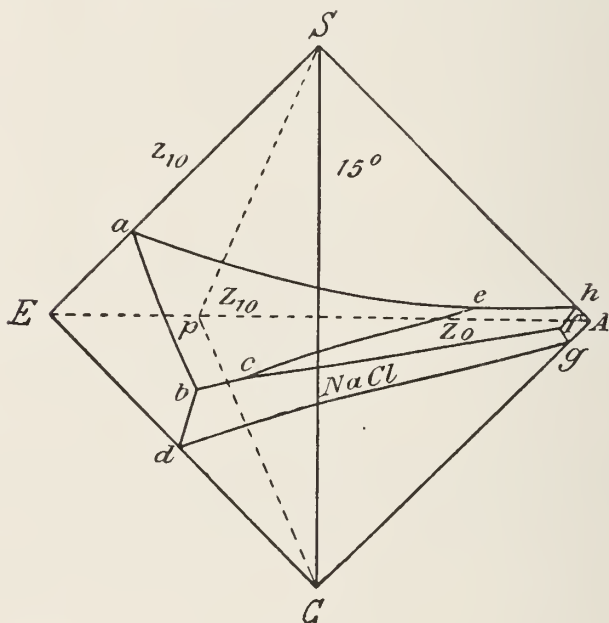


Fig. 7.

Les trois courbes d'intersection des surfaces de saturation représentent les solutions saturées à la fois par deux solides; savoir:

$bc$  la courbe de saturation de  $Z_{10} + NaCl$ ,  
 $ce$  " " " " "  $Z_{10} + Z_0$ ,  
 $cf$  " " " " "  $Z_0 + NaCl$ .

Le point d'intersection  $c$  des trois surfaces est la solution saturée à la fois par les trois solides, de sorte qu'il représente l'équilibre:



On a donc en tout les équilibres suivants :

$Z_{10} + S$	représenté par des points de la surface $Z_{10}$ ,
$Z_0 + S$	„ „ „ „ „ „ „ „ $Z_0$ ,
$NaCl + S$	„ „ „ „ „ „ „ „ $NaCl$ ,
$Z_{10} + NaCl + S$	„ „ „ „ „ „ „ courbe $bc$ ,
$Z_{10} + Z_0 + S$	„ „ „ „ „ „ „ „ $ce$
$Z_0 + NaCl + S$	„ „ „ „ „ „ „ „ $cf$
$Z_{10} + Z_0 + NaCl + S$	„ „ le point $c$ .

La situation des trois courbes et celle du point  $c$  ont été déterminées; ces déterminations sont données au tableau 14; on y trouve aussi deux points de la surface de saturation  $Z_0$ .

Tableau 14.

Compositions en poids des solutions saturées à 15°.

% alcool	% $Na_2SO_4$	% $NaCl$	Solide	
0	5.64	23.39	$Z_{10} + NaCl$	} Point $b$
7.13	3.5	20.8	„	
8.81	3.47	20.25	„	
9.78	2.96	19.94	$Z_{10} + Z_0 + NaCl$	} Courbe $bc$
9.78	2.96	19.94	$Z_{10} + Z_0 + NaCl$	
10.11	2.92	19.76	$Z_0 + NaCl$	} Point $c$
13.69	2.06	18.63	„	
15.35	1.78	17.98	„	
24.77	0.85	14.93	„	
45.42	0.15	8.48	„	
73.86	0.008	2.05	„	
9.78	2.96	19.94	$Z_{10} + Z_0 + NaCl$	} Courbe $ef$
21.45	1.25	14.79	$Z_{10} + Z_0$	
30.91	0.68	11.41	„	
41.90	0.23	7.65	„	
57.64	0.03	2.67	„	
72.0	0.03	0	„	} Point $e$
43.25	0.22	8.24	$Z_0$	
61.87	0.03	2.79	$Z_0$	} Surface $Z_0$

b. *Les équilibres à 25°* (fig. 8).

A mesure que la température s'élève, la surface de saturation  $Z_0$  s'étend; le point  $e$  se déplace vers  $a$  et  $c$  se rapproche du point  $b$  avec lequel il coïncide à 17,9°. A des températures plus élevées encore se présentent les circonstances représentées dans la fig. 8 pour 25°; comme la courbe  $bc$  de la surface  $Z_{10}$  et  $NaCl$  de la fig. 7 a disparu, il n'y a plus de solutions saturées à la fois par  $Z_{10}$  et  $NaCl$ . Il n'y a donc que les équilibres suivants:

$Z_{10} + S,$	$S$ représenté par des points de la surface $Z_{10}$
$Z_0 + S$	” ” ” ” ” ” ” ” $Z_0$
$NaCl + S$	” ” ” ” ” ” ” ” $NaCl$
$Z_{10} + Z_0 + S$	” ” ” ” ” ” ” ” courbe $bc$
$Z_0 + NaCl + S$	” ” ” ” ” ” ” ” $cf$

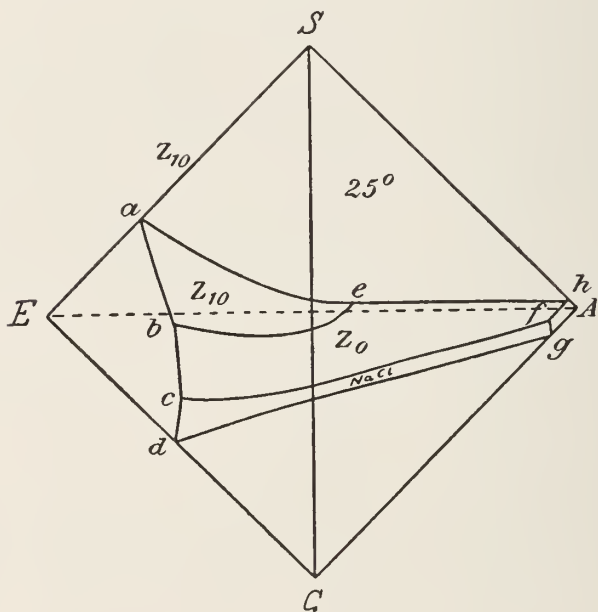


Fig. 8.

Les deux courbes  $bc$  et  $cf$  se laissent aisément représenter à l'aide des déterminations communiquées au tableau 15; on a déterminé aussi deux points de la surface de saturation  $Z_0$ .

Tableau 15.

Compositions en poids des solutions saturées à 25°.

% alcool	% $Na^2SO^4$	% $NaCl$	Solide	Point <i>b</i> Courbe <i>be</i>
0	15.22	13.78	$Z_{10} + Z_0$	
6.24	10.10	11.82	"	
11.84	6.41	10.42	"	
20.33	3.26	7.95	"	
29.44	1.51	5.40	"	
37.62	0.69	3.35	"	
53.0	0.4	0	"	Point <i>e</i>
0	6.85	22.85	$Z_0 + NaCl$	Point <i>e</i> Courbe <i>cf</i>
10.69	2.41	19.97	"	
19.09	1.26	17.11	"	
21.03	1.07	16.46	"	
31.03	0.57	13.20	"	
37.62	0.34	11.48	"	
37.88	0.34	11.12	"	
57.30	0.005	5.88	"	
72.68	0.000	2.52	"	
36.96	0.60	4.79	$Z_0$	Surface $Z_0$
20.93	2.53	9.35	$Z_0$	

*c. Les équilibres à 35° (fig. 9).*

A mesure que la température s'élève, la surface de saturation  $Z_{10}$  se resserre de plus en plus et elle disparaît à 32°,5 au point *a* de l'arête *ES*; au-dessus de 32°,5 les circonstances sont celles représentées pour 35° dans la fig. 9. Comme la surface de saturation  $Z_{10}$  a disparu, les circonstances sont plus simples que dans les figg. 7 et 8. Il n'y a que les équilibres:

$Z_0 + S$                       *S* représenté par des points de la surface  $Z_0$   
 $NaCl + S$                     "    "    "    "    "    "    "    "    "    *NaCl*  
 $Z_0 + NaCl + S$             "    "    "    "    "    "    "    "    "    courbe *cf*

La situation de la courbe *cf* résulte des déterminations du tableau 16.



constructions, c'est de représenter les liquides et les restes non pas dans un tétraèdre régulier, mais dans un tétraèdre rectangle. Dans la fig. 7 nous menons par l'arête  $CS$  du tétraèdre un plan  $CpS$ ; celui-ci coupe les surfaces de saturation et l'intersection se modifie avec la situation du point  $P$ . Si le point  $p$  coïncide avec  $E$ , on obtient le système  $NaCl - Na^2SO^4$  — eau; si  $p$  coïncide avec  $A$ , c'est le système  $NaCl - Na^2SO^4$  — alcool qui se présente. Mais si  $p$  est compris entre  $E$  et  $A$ ,  $p$  représente un alcool aqueux. Si donc  $p$  se déplace de  $E$  vers  $A$ , la courbe d'intersection se compose de deux courbes, comme  $ab$  et  $bd$  de la figure; puis (lorsque le plan tournant a passé le point  $e$ ) il y a trois courbes, et les courbes d'intersection ont la forme des lignes  $ab$ ,  $bc$  et  $cd$  de la fig. 8; enfin, lorsque le plan tournant a passé par le point  $e$ , les courbes d'intersection ont des formes comme  $hfy$  de la fig. 7 ou  $acd$  de la fig. 9.

On peut maintenant trouver ce qui arrive, lorsqu'on mélange à 15, 25 ou 35° de l'eau, de l'alcool, du chlorure de sodium et du sulfate de sodium anhydre ou hydraté. Comme c'est à 35° que les circonstances sont les plus simples, c'est la fig. 9 que nous allons considérer la première. Pour trouver les espaces dans lesquels il faut diviser le tétraèdre, nous allons mener, par le point  $C$  aussi bien que par le point  $S$ , une droite, que nous faisons mouvoir le long de la courbe  $cf$ , de façon à engendrer deux cônes; le premier nous l'appellerons le cône  $C$ , le second le cône  $S$ . Les points qui sont situés dans l'espace enfermé par les plans  $dgC$ ,  $cdC$  et  $fyC$ , la surface de saturation  $NaCl$  et le cône  $C$  représentent des complexes formés de  $NaCl$  solide et d'une solution de la surface de saturation  $NaCl$ . Nous appellerons cet espace l'espace  $NaCl +$  solution.

On trouve d'une façon analogue les espaces  $Na^2SO^4 +$  solution et  $NaCl + Na^2SO^4 +$  solution.

On a encore l'espace des solutions non saturées, représenté par  $EAgfhacd$ . Si l'on met en présence les quatre composants, où l'on peut d'ailleurs remplacer  $Na^2SO^4$  par l'hydrate  $Z_{10}$ , le complexe considéré peut être représenté par un point. La situation de ce point représente l'équilibre qui s'établit. Si p. ex. le complexe tombe dans l'espace des solutions non saturées, c'est une pareille solution qui se forme; s'il tombe dans l'espace  $NaCl +$  solution, il se forme une solution saturée de  $NaCl$ . Pour trouver la composition de la solution, on doit mener une droite par le point représentatif du complexe et le sommet  $C$ ; le point d'intersection de cette droite avec la surface de saturation  $NaCl$  fait connaître la composition de la solution.

Si le point se trouve dans l'espace  $NaCl + Na^2SO^4 +$  solution, il se forme à côté des solides  $NaCl$  et  $Na^2SO^4$  une solution saturée de ces deux sels; on trouve sa composition comme suit. Par les points  $C$  et  $S$  et par le point représentatif du complexe  $K$  on mène un plan qui coupe en  $p$  l'arête  $EA$ ; le point d'intersection  $c'$  de ce plan avec la courbe  $cf$  représente alors la solution cherchée, et il est aisé de trouver la proportion des trois phases dans lesquelles le complexe se décompose. Si  $K$  est situé à l'intérieur du secteur  $Sc'a'$ , le complexe donne  $Na^2SO^4$  avec une solution de la courbe  $c'a'$ ; cette solution est représentée par le point d'intersection de la courbe  $c'a'$  avec la droite  $SK$ . On obtient quelque chose de semblable, lorsque  $K$  tombe dans le secteur  $Cc'd'$ .

On peut opérer de même à 25 et à 15°.

Il y a bien d'autres questions encore que l'on pourrait résoudre; prenant p. ex. une solution ternaire ou un complexe ternaire, auquel on ajoute la quatrième composante ou une combinaison contenant cette composante, on peut se demander quelles seront les solutions ou quels seront les complexes qui prendront naissance. Comme le complexe parcourt par là une droite, il est clair qu'on n'aurait qu'à déterminer la position de celle-ci et les espaces qu'elle traverse, ainsi que les surfaces de saturation qu'elle coupe; ce qui encore une fois s'effectuerait aisément.

---

## V. LE SYSTÈME

OXYDE DE SODIUM — OXYDE DE BARYUM — ACIDE CHLORHYDRIQUE — EAU.

---

### I. Introduction.

Le système quaternaire constitué par les quatre composants: eau, oxyde de sodium, oxyde de baryum et acide chlorhydrique contient les systèmes ternaires:

- a. Eau—oxyde de sodium—oxyde de baryum
- b. Eau—oxyde de sodium—acide chlorhydrique
- c. Eau—oxyde de baryum—acide chlorhydrique
- d. Eau—chlorure de sodium—chlorure de baryum;

tous ont été examinés à 30°, ainsi que le système quaternaire.

## 2. Le système: eau—oxyde de sodium—oxyde de baryum.

A 30° ce système présente comme phases solides:  $NaOH.H^2O = Na^2O. 3 H^2O$ ,  $Ba(OH)^2.H^2O = BaO. 2 H^2O$ ,  $Ba(OH)^2. 3 H^2O = BaO. 4 H^2O$  et  $Ba(OH)^2. 8 H^2O = BaO. 9 H^2O$ . Si l'on considère comme composants l'eau,  $Na^2O$  et  $BaO$ , on peut indiquer le premier solide par un point placé sur le côté eau— $Na^2O$  d'un triangle, les trois autres par des points sur le côté eau— $BaO$ .

L'isotherme de 30° se compose ainsi de quatre courbes de saturation, représentant les compositions des solutions saturées de  $NaOH.H^2O$ ,  $BaO. 2 H^2O$ ,  $BaO. 4 H^2O$  et  $BaO. 9 H^2O$ . Dans la fig. 11 on a porté sur l'axe Eau— $BaO$  le nombre de molécules  $BaO$  pour cent, et sur l'axe Eau— $Na^2O$  le nombre de molécules  $Na^2O$  pour cent.

La courbe *ab* représente les solutions contenant  $NaOH$  et saturées de  $BaO. 9 H^2O$ ; *bc* est la courbe de saturation de l'hydrate  $BaO. 4 H^2O$ , *cd* celle de l'hydrate  $BaO. 2 H^2O$  et *ed* celle de  $NaOH.H^2O$ . Le point *a* représente donc la solution aqueuse saturée de  $BaO. 9 H^2O$ ; le point *e* indique la solubilité de  $NaOH.H^2O$  dans l'eau pure; *d*, *c* et *b* sont les solutions saturées de  $NaOH.H^2O + BaO. 2 H^2O$ ,  $BaO. 2 H^2O + BaO. 4 H^2O$  et  $BaO. 4 H^2O + BaO. 9 H^2O$ .

Le tableau 17 fait connaître les compositions en poids des solutions et des solides par lesquels elles sont saturées.

Tableau 17.

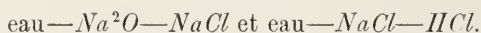
Compositions en poids à 30°.

°/o $BaO$	°/o $Na^2O$	Solide
4.99	0	$BaO. 9 H^2O$
1.29	4.78	"
0.89	6.43	"
0.57	9.63	"
0.53	11.62	"
0.47	17.87	"
1.06	23.28	"
1.87	24.63	$BaO. 9 H^2O + BaO. 4 H^2O$
1.84	26.14	$BaO. 4 H^2O$
1.75	27.72	"
1.58	28.43	"
1.34	29.24	$BaO. 4 H^2O + BaO. 2 H^2O$
0.82	32.12	$BaO. 2 H^2O$
0.59	34.72	"
0.57	41.09	$BaO. 2 H^2O + NaOH.H^2O$
0	+42	$NaOH.H^2O$

On n'a pas seulement déterminé les compositions des solutions, mais encore celles des restes correspondants; c'est par là qu'on a calculé les compositions des solides qui sont en équilibre avec les solutions. On voit immédiatement par le tableau 17, qu'à mesure que la teneur en  $Na^2O$  augmente la teneur en  $BaO$  des solutions saturées de  $BaO.9 H^2O$  commence par diminuer, pour augmenter ensuite, jusqu'à ce qu'enfin il se produit une transformation de  $BaO.9 H^2O$  en  $BaO.4 H^2O$ . Dans la suite l'accroissement de la teneur en  $Na^2O$  fait diminuer la proportion de  $BaO$ ; au moment où la solution est saturée à la fois de  $NaOH.H^2O$  et  $BaO.2 H^2O$ , elle ne contient plus que 0,57 %  $BaO$ .

3. *Le système: eau—oxyde de sodium—acide chlorhydrique.*

En dehors de  $NaOH.H^2O$  on ne trouve dans ce système comme solide que  $NaCl$ , de sorte qu'on peut se figurer ce système comme décomposé en ces deux autres systèmes ternaires:



a. *Le système: eau—}Na^2O\text{—}NaCl.*

Dans ce système les solides sont  $NaOH.H^2O$  et  $NaCl$ ; l'isotherme se compose donc de deux courbes de saturation. Dans la fig. 11 on a porté sur l'axe eau— $Na^2Cl^2$  le nombre de molécules  $Na^2Cl^2$  et sur l'axe eau— $Na^2O$  le nombre de molécules  $Na^2O$  sur cent molécules de solution. La courbe *gf* est la courbe de saturation de  $NaCl$  et *ef* celle de  $NaOH.H^2O$ ; le point *f* représente la solution saturée à la fois par les deux solides.

Le tableau 18 donne les compositions des solutions et les solides par lesquels elles sont saturées.

Tableau 18.

Compositions en poids à 30°.

% $Na^2O$	% $NaCl$	Solide
0	26.47	$NaCl$
4.47	21.49	"
12.22	13.62	"
21.48	4.36	"
29.31	2.40	"
37.85	1.12	"
41.42	0.97	$NaCl + NaOH.H^2O$
±42	0	$NaOH.H^2O$

Ainsi qu'on le voit par ce tableau et par l'allure de la courbe *gf*, à mesure que la proportion de *NaOH* augmente la solubilité de *NaCl* s'abaisse continuellement; la solution saturée de *NaOH.H<sup>2</sup>O* et *NaCl* ne contient plus que 0,97 % *NaCl*.

*b. Le système: eau—HCl—NaCl.*

Aussi loin que nous avons étudié ce système, la seule phase solide qui se présente à 30° est *NaCl*; le tableau 19 permet de tracer la courbe de saturation.

Tableau 19.

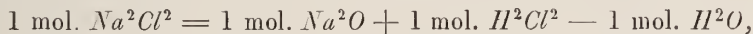
Compositions en poids à 30°.

% <i>HCl</i>	% <i>NaCl</i>	Solide
0	26.47	<i>NaCl</i>
6.93	16.16	"
12.50	9.35	"
17.35	4.52	"
35.60	0.11	"

On voit que la solubilité de *NaCl* s'abaisse considérablement par augmentation de la teneur en *HCl*.

*c. Le système eau—Na<sup>2</sup>O—HCl.*

Choisissant l'eau, *Na<sup>2</sup>O* et *HCl* pour composants, on peut réunir en un seul les deux systèmes: eau—*Na<sup>2</sup>O—NaCl* et eau—*HCl—NaCl*. On doit alors considérer *NaCl* comme une combinaison de *Na<sup>2</sup>O* et *HCl*, dans laquelle il se sépare de l'eau. Remplaçant les molécules simples *HCl* et *NaCl* par des molécules doubles *H<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>* et *Na<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>* il vient:



ou bien



Pour chaque solution des tableaux 18 et 19 on peut maintenant se figurer que *NaCl* se décompose, par absorption de la quantité d'eau nécessaire, en *Na<sup>2</sup>O* et *HCl*, de sorte qu'on peut exprimer la composition tout aussi bien en poids qu'en molécules *H<sup>2</sup>O*, *Na<sup>2</sup>O* et *H<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>*. On obtient ainsi le tableau 20 suivant.

Tableau 20.  
Compositions des solutions à 30°.

en poids		en molécules		Solide
% $Na^2O$	% $HCl$	% $Na^2O$	% $H^2Cl^2$	
±42	0	17.36	0	$NaOH.H^2O$
41.94	0.61	17.44	0.21	$NaCl + NaOH.H^2O$
38.44	0.70	15.45	0.24	$NaCl$
30.58	1.50	11.50	0.48	"
26.79	2.72	9.85	0.85	"
19.45	8.49	7.07	2.63	"
15.87	13.39	5.89	4.21	"
14.05	16.50	5.25	5.25	$NaCl$ dans l'eau pure
8.58	17.01	3.07	5.18	$NaCl$
4.96	18.33	1.74	5.78	"
2.40	20.16	0.84	5.99	"
0.06	35.65	0.24	12.01	"

Pour faire une représentation graphique de ces phases, nous prenons un système de coordonnées, dont les deux axes forment entre'eux un angle de 90° ou de 60°; la fig. 10 représente le dernier cas. Pour représenter graphiquement une phase, nous porterons sur  $EX$  les nombres de molécules  $H^2Cl^2$  et sur  $EY$  les nombres de molécules  $Na^2O$  de cette phase. L'acide chlorhydrique pur sera donc représenté par le point  $A$ , tel que  $EA = 100$ , et  $Na^2O$  sera représenté par le point  $N$ , tel que  $EN = 100$ ; le triangle  $EAN$  est donc équilatéral.

Pour représenter  $NaCl$  on doit songer qu'on peut le décomposer de la façon suivante dans les trois composants du système:

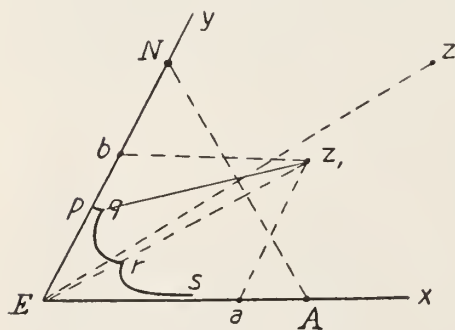
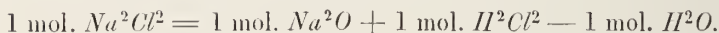


Fig. 10.

La solution contient ainsi en tout  $1 + 1 - 1 = 1$  mol., de sorte qu'elle contient en molécules 100%  $Na^2O$  et 100%  $H^2Cl^2$ . Dans la fig. 10 le chlorure de sodium est donc représenté par le point  $Z$ , tel que  $AZ$  et  $NZ$  sont égaux à 100. Si l'on exprime les compositions des phases en pourcents en poids, la représentation devient un peu différente; alors les points  $E, A$  et  $N$  con-

servent évidemment leur situation, mais celle du point *Z* est changée.

Comme 100 g  $NaCl = 53,07$  g  $Na^2O + 62,33$  g  $HCl - 15,40$  g  $H^2O$ ,  $NaCl$  contient 53,07 %  $Na^2O$  et 62,33 %  $HCl$ . Si donc on prend  $Ea = 62,33$  et  $Eb = 53,07$ , on obtient  $Z_1$  comme point représentatif de  $NaCl$ .

L'hydrate  $NaOH.H^2O$  doit évidemment être représenté par un point de la droite  $EN$ , et comme l'hydrate contient 53,94 %  $Na^2O$ , ce point est situé tout près de  $b$ ; nous le nommerons également  $b$  dans la suite.

Si l'on porte les solutions du tableau au moyen de leurs compositions en poids dans la fig. 10, on obtient les courbes  $pq$ ,  $qr$  et  $rs$ . Le point  $p$  représente la solution saturée de  $NaOH.H^2O$ ,  $q$  celle saturée à la fois de  $NaOH.H^2O$  et  $NaCl$ . Les courbes  $qr$  et  $rs$  sont les courbes de saturation de  $NaCl$ ; le long de la première il y a un excès de  $Na^2O$ , le long de la seconde un excès de  $HCl$ ; le point  $r$  est le point représentatif de la solution saturée de  $NaCl$  dans l'eau pure. Les deux courbes  $qr$  et  $rs$  se rencontrent sur la droite  $EZ_1$ ; elles ne sont pas le prolongement l'une de l'autre; comme les tangentes menées par le point  $r$  ne coïncident pas, il y a là un point anguleux.

#### 4. Le système: eau—oxyde de baryum—acide chlorhydrique.

Ce système peut également être considéré comme formé de deux autres, savoir: eau—oxyde de baryum—chlorure de baryum et eau—acide chlorhydrique—chlorure de baryum.

##### a. Le système: eau— $BaO$ — $BaCl^2$ .

En parlant tantôt du système: eau— $BaO$ — $Na^2O$ , nous avons vu qu'à 30°  $BaO$  forme trois hydrates, savoir:  $BaO.2H^2O$ ,  $BaO.4H^2O$  et  $BaO.9H^2O$ ; dans le système: eau— $BaO$ — $BaCl^2$  il ne se forme à 30° que l'hydrate  $BaO.9H^2O$ . Les autres phases solides sont:  $BaCl^2.2H^2O$  et  $BaCl.(OH).2H^2O$ , un produit qui fut déjà découvert et préparé<sup>1)</sup>; je n'ai pas trouvé à 30° les deux sels  $BaCl.(OH).3\frac{1}{2}H^2O$  et  $BaCl.(OH).2BaCl^2$ , qui ont également déjà été décrits. A 30° l'isotherme se compose donc des courbes de saturation de  $BaO.9H^2O$ ,  $BaCl.(OH).2H^2O$  et  $BaCl^2.2H^2O$ . Si dans la fig. 11 on porte sur l'axe Eau— $BaCl^2$  les nombres de molécules  $BaCl^2$  et sur Eau— $BaO$

<sup>1)</sup> BECKMANN, *Ber. d. d. chem. Ges.*, **14**, 2151, 1881. — ANDRÉ, *Compt. rend.*, **93**, 58; **98**, 572.

les nombres de molécules  $BaO$  pour cent contenues dans les solutions, on obtient les courbes  $am$ ,  $mb$  et  $lk$ . La courbe  $am$  représente les solutions saturées de  $BaO.9H^2O$ ,  $ml$  celles saturées de  $BaCl.(OH).2H^2O$  et  $lk$  celles saturées de  $BaCl^2.2H^2O$ . Le point  $m$  représente la solution saturée à la fois par  $BaO.9H^2O$  et par  $BaCl.(OH).2H^2O$ , le point  $l$  celle saturée à la fois par  $BaCl.(OH).2H^2O$  et  $BaCl^2.2H^2O$ .

Si l'on se figure le sel  $BaCl.(OH).2H^2O$  comme représenté dans la fig. 11 par un point  $Z$ , la droite Eau— $Z$  coupe l'angle  $BaO$ —Eau— $BaCl^2$  en deux parties égales; comme cette droite coupe, non pas la courbe de saturation  $ml$  de  $BaCl.(OH).2H^2O$ , mais  $am$ , la courbe de saturation de  $BaO.9H^2O$ , le sel  $BaCl.(OH).2H^2O$  se décompose dans l'eau en formant  $BaO.9H^2O$ . Ce sel ne peut donc exister qu'en contact de solutions, qui contiennent un excès de  $BaCl^2$ .

On trouve dans le tableau 21 les compositions des solutions et des phases solides avec lesquelles elles sont équilibre; on y trouve aussi les compositions des restes correspondants.

Tableau 21.

Compositions en poids à 30°.

des solutions		des restes		Phase solide
% $BaO$	% $BaCl^2$	% $BaO$	% $BaCl^2$	
0	27.6	—	—	$BaCl^2.2H^2O$
1.78	27.42	0.16	73.12	"
1.79	27.31	7.32	66.61	$BaCl^2.2H^2O + BaCl.(OH).2H^2O$
1.75	27.41	17.74	48.75	"
2.33	24.98	20.41	37.19	$BaCl.(OH).2H^2O$
2.50	24.20	22.36	38.17	"
3.27	21.46	22.46	36.86	"
4.67	19.18	20.95	35.04	"
4.86	18.97	27.83	22.17	$BaCl.(OH).2H^2O + BaO.9H^2O$
4.29	18.83	23.36	35.53	"
4.64	18.77	32.75	7.84	"
4.65	18.10	19.81	30.78	"
4.62	18.04	31.46	7.60	$BaO.9H^2O$
4.60	17.08	23.67	9.76	"
4.58	12.81	29.98	5.42	"
4.45	10.77	32.54	3.90	"
4.99	0	—	—	"

On voit que la composition de la solution saturée à la fois par

$BaCl \cdot (OH) \cdot 2 H^2O$  et  $BaO \cdot 9 H^2O$  a été déterminée quatre fois, mais la concordance entre les diverses déterminations n'est pas très bonne, de sorte qu'il n'est pas impossible qu'il y ait là une toute petite courbe de saturation d'une autre combinaison.

b. *Le système: eau—BaCl<sup>2</sup>—HCl.*

Une partie seulement de l'isotherme de 30° a été déterminée, savoir la courbe de saturation de  $BaCl^2 \cdot 2 H^2O$  et une portion de celle de  $BaCl^2 \cdot H^2O$ ; la concentration de l'acide chlorhydrique ne fut pas rendue assez grande pour qu'il se présentât le sel anhydre  $BaCl^2$ . On trouve les compositions des solutions dans le tableau 22.

Tableau 22.

Compositions en poids à 30°.

% HCl	% BaCl <sup>2</sup>	Solide
0	27.6	BaCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O
5.94	12.97	"
11.55	3.85	"
18.11	0.40	"
32.35	0.00	"
37.34	0.00	BaCl <sup>2</sup> · 2 H <sup>2</sup> O + BaCl <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O
38.63	0.00	BaCl <sup>2</sup> · H <sup>2</sup> O

On voit par ce tableau que la solubilité de  $BaCl^2 \cdot 2 H^2O$  diminue considérablement, à mesure que la teneur en acide chlorhydrique augmente.

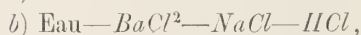
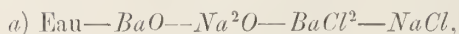
5. *Le système: eau—chlorure de baryum—chlorure de sodium.*

Les équilibres qui se présentent dans ce système ont déjà été examinés au chap. I; l'isotherme se compose de la courbe de saturation de  $NaCl$  et de celle de  $BaCl^2 \cdot 2 H^2O$ . Si l'on porte dans la fig. 11 sur Eau— $BaCl^2$  les molécules de  $BaCl^2$  et sur Eau— $Na^2Cl^2$  les molécules  $Na^2Cl^2$ , contenues dans les solutions, on obtient les courbes  $gh$  et  $hk$ ; la première représente les solutions saturées de  $NaCl$ , la seconde celles saturées de  $BaCl^2 \cdot 2 H^2O$  et leur point d'intersection fait connaître la solution saturée à la fois par les deux sels.

6. *Le système: eau—BaO—Na<sup>2</sup>O—HCl.*

Avant de considérer les équilibres qui se présentent dans ce système

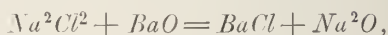
quaternaire, nous allons examiner les deux autres systèmes suivants:



dans lesquels il peut être décomposé.

a. Le système: eau—BaO—Na<sup>2</sup>O—BaCl<sup>2</sup>—NaCl.

Comme il peut se produire entre ces cinq substances la réaction



le système est quaternaire. Pour représenter graphiquement les équilibres qui se présentent, nous prenons trois droites, se coupant perpendiculairement au point Eau de la fig. 11, savoir Na<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>—BaO, BaCl<sup>2</sup>—Na<sup>2</sup>O et une troisième perpendiculaire au plan des deux premières. Sur ces axes nous portons de la façon connue les nombres de molécules pour cent de H<sup>2</sup>O, Na<sup>2</sup>O, BaO, Na<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup> et BaCl<sup>2</sup>, et nous projetons la représentation dans l'espace sur le plan de la fig. 11; les circonstances qui se présentent sont un peu schématisées dans cette figure.

Les phases solides qui à 30° se présentent dans ce système sont: NaOH. H<sup>2</sup>O, BaO. 2 H<sup>2</sup>O, BaO. 4 H<sup>2</sup>O, BaO. 9 H<sup>2</sup>O, BaCl. (OH). 2 H<sup>2</sup>O, BaCl<sup>2</sup>. 2 H<sup>2</sup>O et NaCl; comme les solutions saturées d'une seule substance

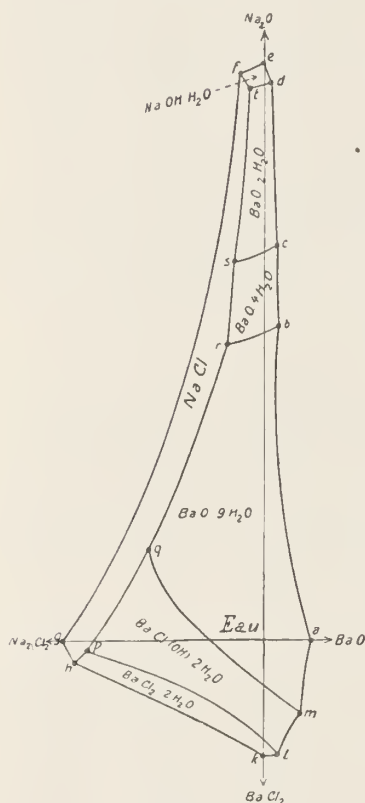


Fig. 11.

sont représentées, à pression et température constantes, par une surface de saturation, il faut qu'il y ait sept de ces surfaces; leurs projections sont représentées dans la fig. 11 par les symboles correspondants des phases solides.

Les courbes d'intersection des surfaces de saturation représentent les

solutions saturées de deux solides, donc les courbes de saturation; les points où trois surfaces de saturation, ou trois courbes de saturation se rencontrent, font connaître les solutions saturées à la fois par trois solides, donc les points de saturation.

En tout on obtient les équilibres suivants. Les solutions saturées de

$NaOH. H^2O$	sont représentées par la surface	$edtf,$
$BaO. 2 H^2O$	" " " " "	$dcst,$
$BaO. 4 H^2O$	" " " " "	$chrs,$
$BaO. 9 H^2O$	" " " " "	$bamqr,$
$BaCl.(OH). 2 H^2O$	" " " " "	$mlpq,$
$BaCl^2. 2 H^2O$	" " " " "	$lkhp,$
$NaCl$	" " " " "	$hgflsrqph.$

Les solutions saturées de

$NaOH. H^2O + BaO. 2 H^2O$	sont représentées par la courbe	$dt,$
$BaO. 2 H^2O + BaO. 4 H^2O$	" " " " "	$cs,$
$BaO. 4 H^2O + BaO. 9 H^2O$	" " " " "	$br,$
$BaO. 9 H^2O + BaCl.(OH). 2 H^2O$	" " " " "	$m q,$
$BaCl.(OH). 2 H^2O + BaCl^2. 2 H^2O$	" " " " "	$lp,$
$NaCl + BaCl^2. 2 H^2O$	" " " " "	$hp,$
$NaCl + BaCl.(OH). 2 H^2O$	" " " " "	$p q,$
$NaCl + BaO. 9 H^2O$	" " " " "	$q r,$
$NaCl + BaO. 4 H^2O$	" " " " "	$r s,$
$NaCl + BaO. 2 H^2O$	" " " " "	$st,$
$NaCl + NaOH. H^2O$	" " " " "	$ft.$

Les solutions saturées de

$NaCl + NaOH. H^2O + BaO. 2 H^2O$	sont représentées par le point	$t,$
$NaCl + BaO. 2 H^2O + BaO. 4 H^2O$	" " " " "	$s,$
$NaCl + BaO. 4 H^2O + BaO. 9 H^2O$	" " " " "	$r,$
$NaCl + BaO. 9 H^2O + BaCl.(OH). 2 H^2O$	" " " " "	$q,$
$NaCl + BaCl.(OH). 2 H^2O + BaCl^2. 2 H^2O$	" " " " "	$p,$

Il en résulte que  $NaOH. H^2O$  ne peut coexister qu'avec  $NaCl$  et  $BaO. 2 H^2O$ ;  $BaO. 2 H^2O$  qu'avec  $NaCl$  et  $NaOH. H^2O$ ;  $BaO. 4 H^2O$  avec  $BaO. 2 H^2O$ ,  $NaCl$  et  $BaO. 9 H^2O$ ;  $BaO. 9 H^2O$  avec  $BaCl.(OH). 2 H^2O$ ,  $NaCl$  et  $BaO. 4 H^2O$ ;  $BaCl.(OH). 2 H^2O$  avec  $BaCl^2. 2 H^2O$ ,  $NaCl$  et  $BaO. 9 H^2O$ ;  $BaCl^2. 2 H^2O$  avec  $NaCl$  et  $BaCl.(OH). 2 H^2O$ ; et enfin  $NaCl$  avec tous les autres. Ainsi donc  $NaCl$  peut bien coexister avec les hydrates de l'oxyde de baryum, mais  $BaCl^2. 2 H^2O$  ne peut pas coexister avec  $NaOH. H^2O$ .

A l'aide du tableau 23 les diverses courbes de saturation peuvent être aisément représentées dans la fig. 11.

Tableau 23.

Compositions moléculaires des solutions à 30°.

°/° $Na_2O$	°/° $BaO$	°/° $Na_2Cl^2$	°/° $BaCl^2$	
0	0.283	0	3.223	point <i>l</i>
0	0.256	1.847	1.850	courbe <i>lp</i>
0	0.242	3.374	0.934	
0	0.276	5.001	0.265	point <i>p</i>
0	0.686	0	2.047	point <i>m</i>
0	0.691	0.598	1.491	}
0	0.738	1.673	0.671	
1.102	0.364	3.194	0	courbe <i>mq</i>
1.741	0.236	3.483	0	
2.439	0.186	3.548	0	}
2.735	0.170	3.501	0	
9.166	0.274	0	0	point <i>b</i>
8.693	0.315	0.454	0	courbe <i>br</i>
8.471	0.330	0.896	0	
10.869	0.202	0	0	point <i>c</i>
10.224	0.255	0.551	0	" <i>s</i>
16.715	0.100	0	0	point <i>d</i>
16.939	0.020	0.226	0	" <i>t</i>
17.225	0	0.214	0	point <i>f</i>
16.939	0.020	0.226	0	" <i>t</i>
16.939	0.020	0.226	0	point <i>t</i>
12.608	0.105	0.318	0	
10.224	0.255	0.551	0	point <i>s</i>
10.224	0.255	0.551	0	point <i>s</i>
9.286	0.277	0.731	0	
8.471	0.330	0.896	0	courbe <i>rs</i>
8.471	0.330	0.896	0	
8.471	0.330	0.896	0	point <i>r</i>
6.752	0.139	1.566	0	}
4.651	0.108	2.483	0	
2.735	0.170	3.501	0	courbe <i>rq</i>
2.735	0.170	3.501	0	
2.735	0.170	3.501	0	point <i>q</i>
2.341	0.168	3.751	0	}
1.701	0.171	4.137	0	
1.082	0.193	4.496	0	courbe <i>pq</i>
0	0.276	5.001	0.265	
0	0.276	5.001	0.265	point <i>p</i>
0	0	4.81	0.43	" <i>h</i>

Afin de pouvoir décider quelles étaient les substances solides avec lesquelles les solutions étaient en équilibre, j'ai déterminé encore les compositions des restes correspondants et je m'en suis servi pour trouver, de la façon connue, les phases solides.

*b. Le système: eau—NaCl—BaCl<sup>2</sup>—HCl.*

A 30° les phases solides sont NaCl, BaCl<sup>2</sup>.2 H<sup>2</sup>O, BaCl<sup>2</sup>.H<sup>2</sup>O et BaCl<sup>2</sup>; cependant, comme je n'ai pas pris de concentrations d'acide chlorhydrique suffisamment élevées, je n'ai pas trouvé le sel anhydre BaCl<sup>2</sup>.

Tableau 24.

Compositions en poids de solutions à 30°.

‰ HCl	‰ NaCl	‰ BaCl <sup>2</sup>	Solide
0	23.85	3.8	NaCl + BaCl <sup>2</sup> .2 H <sup>2</sup> O
4.84	18.07	2.27	"
12.02	9.55	0.82	"
17.20	4.65	0.29	"
23.16	1.54	0.00	"
28.66	0.47	0.00	"
36.51	0.12	0.00	NaCl + BaCl <sup>2</sup> .H <sup>2</sup> O

Les restes correspondants ont également été analysés.

*c. Remarques générales concernant les systèmes formés par deux bases, un acide et de l'eau.*

Avant de représenter les équilibres fournis par les systèmes précédents, nous allons d'abord considérer ces équilibres d'une façon tout-à-fait générale. Nous allons pour cela choisir un cas tout simple; nous nommerons les deux oxydes basiques AO et BO, l'acide H<sup>2</sup>R, de sorte que les deux sels AR et BR prennent naissance d'après les équations:



D'ailleurs, pour simplifier encore, nous supposerons que ni AO ni BO ne forment d'hydrates et que l'acide H<sup>2</sup>R est liquide, de sorte que seuls les deux oxydes basiques AO et BO et les deux sels AR et BR peuvent se présenter comme phases solides.

Pour représenter les circonstances qui peuvent se manifester, nous prendrons un tétraèdre, dont les sommets représentent les composants H<sup>2</sup>O, AO, BO et H<sup>2</sup>R; le sel AR est donné par un point du plan

$H^2O$ — $AO$ — $H^2R$  et  $BR$  par un point du plan  $H^2O$ — $BO$ — $H^2R$ . Si l'on exprime en molécules les compositions des phases, les points  $H^2O$ ,  $AO$ ,  $H^2R$  et  $AR$  forment le sommet d'un parallélogramme; on peut dire la même chose des points:  $H^2O$ ,  $BO$ ,  $H^2R$  et  $BR$ .

Le tétraèdre peut être projeté de diverses façons<sup>1)</sup>; la fig. 12 représente la projection orthogonale sur un plan parallèle aux arêtes  $H^2O$ — $H^2R$  et

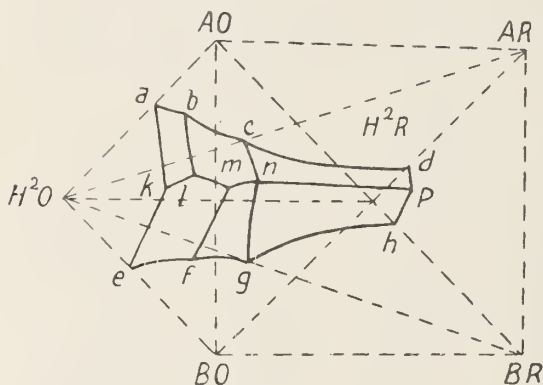


Fig. 12.

$AO$ — $BO$ ; la fig. 13 est la projection orthogonale sur la face latérale  $AO$ — $BO$ — $H^2R$ . Dans la fig. 12 les points  $H^2O$ ,  $AO$ ,  $BO$  et  $H^2R$  sont les sommets d'un carré, de même que  $AO$ ,  $BO$ ,  $BR$  et  $AR$ . Les équilibres offerts par le système ternaire  $H^2O$ ,  $AO$  et  $H^2R$  sont représentés dans les deux figures par les courbes  $ab$ ,  $bc$  et  $cd$ . Le point  $a$  fait connaître la solubilité de  $AO$  dans l'eau pure,  $c$  celle de  $AR$ , et le point  $d$  représente la solubilité du sel  $AR$  dans l'acide  $H^2R$  pur. La courbe  $ab$  est la courbe de saturation de  $AO$ ,  $bc$  et  $cd$  sont celles de  $AR$ ;  $bc$  représente les solutions contenant un excès de  $AO$ ,  $cd$  celles contenant un excès de  $H^2R$ ; le point  $b$  fait connaître la solution saturée à la fois de  $AO$  et  $AR$ .

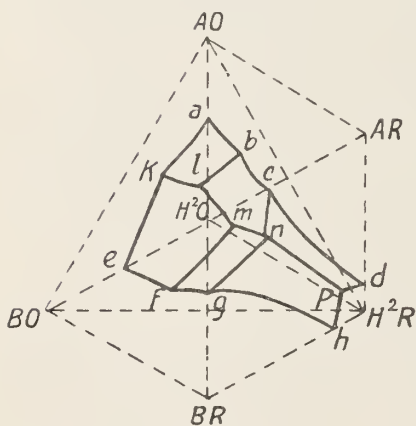


Fig. 13.

$H^2R$  sont représentés par les courbes de saturation  $ef$ ,  $fg$  et  $gh$ ,  $ef$  est

<sup>1)</sup> Ces Archives, (2), 14, 363, 1909.

la courbe de saturation de  $BO$ ,  $fg$  et  $gh$  sont celles de  $BR$ ; les solutions de  $fg$  contiennent un excès de  $BO$ , celles de  $gh$  un excès de  $H^2R$ .

Dans le système ternaire  $H^2O—AO—BO$  les oxydes  $AO$  et  $BO$  sont les seules phases solides; la courbe de saturation de  $AO$  est représentée par  $ak$  et celle de  $BO$  par  $ek$ ; le point  $k$  donne donc la solution saturée à la fois par  $AO$  et  $BO$ .

Les équilibres qui se présentent dans le système  $H^2O—AR—BR$  sont représentés par des points à l'intérieur du triangle  $H^2O—AR—BR$ ; comme les deux sels  $AR$  et  $BR$  sont les seules phases solides, l'isotherme ne se compose que de deux courbes;  $cu$  est la courbe de saturation de  $AR$ ,  $gu$  celle de  $BR$ ; la solution  $u$  est saturée à la fois par les sels  $AR$  et  $BR$ .

Enfin, dans le système ternaire  $H^2R—AR—BR$  on a encore les courbes de saturation représentées par les courbes  $dp$  et  $hp$ ;  $dp$  représente les solutions saturées de  $AR$ ,  $hp$  celles saturées de  $BR$ ; leur point d'intersection  $p$  est la solution saturée à la fois par  $AR$  et  $BR$ .

Les équilibres quaternaires sont représentés par six surfaces de saturation; les solutions saturées de

$AO$	sont représentées par la surface	$ablk$ ,
$BO$	" " " " "	$efmlk$ ,
$AR$	" " " " "	$blmnc$ et $cnpd$ ,
$BR$	" " " " "	$fmng$ " $gnph$ ,

Chacun des deux sels a donc deux surfaces de saturation, qui s'entrecoupent suivant les courbes  $cu$  et  $ng$ ; les solutions de l'une des surfaces contiennent un excès de base, les solutions de l'autre un excès d'acide. Le plan  $H^2O—AR—BR$  partage notamment l'espace en deux portions; dans l'une, située du côté du point  $H^2R$ , les solutions ont un excès d'acide, dans l'autre, située du côté de la droite  $AO—BO$ , elles ont la base en excès. Ce ne sont que les points du plan  $H^2O—AR—BR$ , donc aussi les courbes de saturation  $cu$  et  $ng$ , qui représentent des solutions neutres.

Les courbes d'intersection des surfaces de saturation représentent les solutions, saturées à la fois par deux substances solides; les points, où trois surfaces de saturation se rencontrent, donnent des solutions saturées à la fois par trois substances solides.

Il résulte des deux figures 12 et 13 que les solutions saturées de

$AO + BO$	sont représentées par la courbe $kl$ ,
$BO + AR$	” ” ” ” ” $lm$ ,
$AR + BR$	” ” ” ” ” $mn$ et $np$ ,
$AO + AR$	” ” ” ” ” $bl$ ,
$BO + BR$	” ” ” ” ” $mf$ ,
$AO + BO + AR$	” le point $l$ ,
$BO + AR + BR$	” ” $m$ .

Partons maintenant des deux oxydes basiques  $AO$  et  $BO$  et de la solution  $k$  qui est en équilibre avec tous deux; ajoutons-y l'acide  $H^2R$ . La solution change de composition en parcourant la courbe  $kl$ ; en même temps une certaine quantité des deux oxydes peut passer en solution ou se déposer; mais les deux oxydes restent encore les seules phases solides.

Ce n'est qu'au moment où la solution a atteint la composition indiquée par le point  $l$  qu'une nouvelle addition d'acide peut produire la séparation d'un sel,  $AR$  ou  $BR$ ; dans les figures 12 et 13 on a supposé que c'est  $AR$  qui se sépare.

Ainsi donc, au moment où la solution a la composition indiquée par le point  $l$ , les substances  $AO$ ,  $BO$  et  $AR$  restent en présence, et l'addition d'acide entraîne la transformation de  $AO$  en  $AR$  et de l'eau; de sorte que, si  $AO$  a disparu,  $BO$  et  $AR$  restent seuls comme phases solides. L'addition d'acide a donc transformé le système  $AO + BO$  solution en  $BO + AR +$  solution.

Si l'on continue à ajouter encore de l'acide, la solution parcourt la courbe  $lm$ ; d'abord  $BO$  et  $AR$  restent encore les seules phases solides, mais, lorsque la solution est représentée par le point  $m$ , il se produit une transformation de  $BO$  en  $BR$ , de sorte que  $BO$ ,  $AR$  et  $AR$  coexistent. Lorsqu'on a ajouté tant de  $H^2R$ , que tout le  $BO$  est transformé en  $BR$ , on n'a plus que les deux sels  $AR$  et  $BR$  comme phases solides.

Si l'on ajoute encore plus d'acide, il reste les deux sels, et la solution parcourt la courbe  $mn$ ; aussi longtemps qu'elle est représentée par des points de cette courbe, elle contient un excès des oxydes basiques; en  $n$  elle devient neutre; puis, avec plus d'acide encore, de sorte qu'il y a un excès d'acide, la solution parcourt la courbe  $np$  de  $n$  vers  $p$ , sans que pourtant le sommet  $p$  soit jamais atteint. On voit ainsi que la solution est successivement en équilibre d'abord avec deux oxydes basiques, puis avec un oxyde basique et un sel et enfin avec deux sels.

Dans nos développements précédents nous avons supposé que l'acide  $H^2R$  n'existe qu'à l'état liquide; si nous abandonnons cette supposition

et que nous admettions que l'acide puisse également prendre l'état solide, nous devons introduire dans les deux figg. 12 et 13 une surface de saturation correspondant à l'acide solide; il est facile de trouver quelles sont alors les circonstances qui se présentent.

Nous avons encore supposé que les deux sels  $AR$  et  $BR$  se dissolvent dans l'eau sans décomposition; il est évident qu'en général il n'en est pas ainsi, car il y a des sels qui ne peuvent être en équilibre qu'avec des solutions contenant ou bien un excès d'acide, ou bien un excès de base. Il est aisé d'apporter aux figures les modifications qui correspondent à ce cas.

Dans ce qui précède, nous n'avons parlé que des équilibres offerts par le système: eau— $AO$ — $BO$ — $H^2R$ , moyennant cette supposition, que  $AO$  et  $BO$  sont des oxydes basiques et  $H^2R$  un acide; des circonstances analogues se présentent dans le système: eau— $H^2R$ — $H^2S$ — $AO$ , où  $H^2R$  et  $H^2S$  sont deux acides et  $AO$  un oxyde basique.

*d. Le système quaternaire: eau— $Na^2O$ — $BaO$ — $HCl$ .*

Après avoir ainsi esquissé brièvement le cas où seuls les oxydes basiques et leurs sels correspondants se présentent comme phases solides, nous allons nous occuper du système formé d'eau,  $Na^2O$ ,  $BaO$  et  $HCl$ . Les circonstances qui s'y présentent sont semblables en somme à celles que nous venons de décrire; elles sont seulement compliquées par l'existence de plusieurs hydrates et sels; les substances solides que l'on rencontre dans ce système sont notamment :

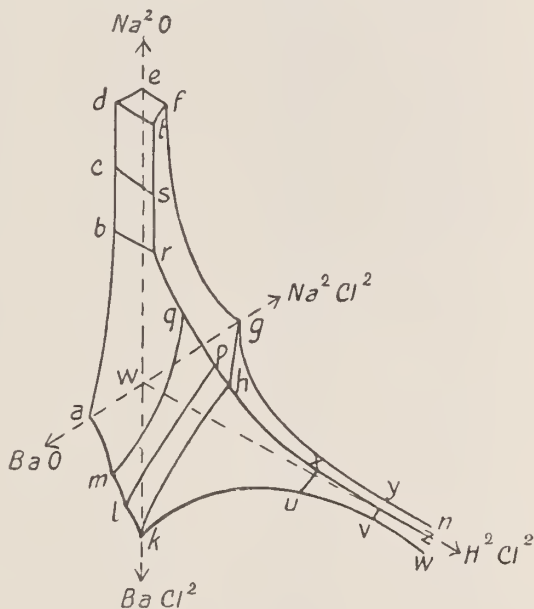


Fig. 14.

et que nous admettions que l'acide puisse également prendre l'état solide, nous devons introduire dans les deux figg. 12 et 13 une surface de saturation correspondant à l'acide solide; il est facile de trouver quelles sont alors les circonstances qui se présentent.

$NaOH.H^2O$ ,  $BaO.2H^2O$ ,  $BaO.4H^2O$ ,  $BaO.9H^2O$ ,  $BaCl.(OH).2H^2O$ ,  $NaCl$ ,  $BaCl^2.2H^2O$ ,  $BaCl^2.H^2O$  et  $BaCl$ .

Pour représenter les équilibres nous prenons  $H^2O$ ,  $Na^2O$ ,  $BaO$  et  $H^2Cl^2$  comme composants, et nous projetons la représentation dans l'espace, comme dans la fig. 13, sur le plan  $Na^2O—BaO—H^2Cl^2$ ; nous obtenons ainsi quelque chose comme la fig. 14, qui est un peu schématisée pour en rendre l'aperçu plus facile.

Pour dessiner les courbes de saturation etc. nous devons connaître les compositions des solutions en molécules  $H^2O$ ,  $Na^2O$ ,  $BaO$  et  $H^2Cl^2$ ; ces compositions se déduisent aisément des tableaux antérieurs; elles sont communiquées dans le tableau 25.

Tableau 25.

Compositions moléculaires des solutions à 30°.

% $Na^2O$	% $BaO$	% $H^2Cl^2$	% $H^2O$	
0	3.506	3.223	93.271	point <i>l</i>
1.847	2.106	3.697	92.350	courbe <i>lp</i>
3.374	1.176	4.308	91.142	
5.001	0.541	5.266	89.192	point <i>p</i>
0	2.733	2.047	95.220	point <i>m</i>
0.598	2.182	2.089	95.131	courbe <i>mq</i>
1.673	1.409	2.344	94.574	
4.296	0.364	3.194	92.146	
5.224	0.236	3.483	91.057	
5.987	0.186	3.548	90.279	
6.236	0.170	3.501	90.093	point <i>q</i>
9.166	0.274	0	90.560	point <i>b</i>
9.147	0.315	0.454	90.084	courbe <i>br</i>
9.367	0.330	0.896	89.407	point <i>r</i>
10.869	0.202	0	88.929	point <i>c</i>
10.775	0.255	0.551	88.419	" <i>s</i>
16.715	0.100	0	83.185	point <i>d</i>
17.165	0.020	0.226	82.589	" <i>t</i>
17.165	0.020	0.226	82.589	point <i>t</i>
12.926	0.105	0.318	86.651	courbe <i>ts</i>
10.775	0.255	0.551	88.419	point <i>s</i>
10.775	0.255	0.551	88.419	point <i>s</i>
10.017	0.277	0.731	88.975	courbe <i>rs</i>
9.367	0.330	0.896	89.407	point <i>r</i>

$\%$ $\text{Na}_2\text{O}$	$\%$ $\text{BaO}$	$\%$ $\text{H}^2\text{Cl}^2$	$\%$ $\text{H}^2\text{O}$	
9.367	0.330	0.896	89.407	point $r$
8.318	0.139	1.566	89.977	
7.134	0.108	2.483	90.275	courbe $rq$
6.236	0.170	3.501	90.093	
6.236	0.170	3.501	90.093	point $q$
6.092	0.168	3.751	89.989	courbe $pq$
5.838	0.171	4.137	89.854	
5.578	0.193	4.496	89.733	
5.001	0.541	5.266	89.192	point $p$
5.001	0.541	5.266	89.192	point $g$
4.81	0.43	5.24	89.52	point $h$
5.25	0	5.25	89.50	point $g$
3.07	0	5.18	91.75	
1.74	0	5.78	92.48	
0.84	0	5.99	93.17	
0.24	0	12.01	87.75	
0	3.19	3.19	93.62	point $k$
0	1.338	3.104	95.558	
0	0.380	3.631	95.989	courbe $ku$
0	0.065	5.253	94.682	
0	0.000	10.568	89.432	
0	0.000	12.836	87.164	point $u$
0	0.000	13.517	86.483	sur la courbe $uv$
4.81	0.43	5.24	89.52	point $h$
3.523	0.249	5.286	90.942	
1.791	0.087	5.493	95.629	courbe $hx$
0.863	0.031	6.023	93.083	
0.289	0.000	6.979	92.732	
0.092	0.000	9.167	90.743	
0.024	0.000	12.481	87.495	sur la courbe $xy$
17.36	0	0	82.64	point $e$
17.44	0	0.21	82.35	
15.45	0	0.24	84.31	courbe $fg$
11.50	0	0.48	88.02	
9.85	0	0.85	89.30	
7.07	0	2.63	90.30	
5.89	0	4.21	89.90	
5.25	0	5.25	89.50	point $g$

Voici quels sont les équilibres qui se présentent à 30° dans la fig. 14. Les solutions saturées de

$NaOH, H^2O$	sont représentées par la surface	$edtf,$
$BaO, 2H^2O$	” ” ” ” ”	$dtsc,$
$BaO, 4H^2O$	” ” ” ” ”	$csrb,$
$BaO, 9H^2O$	” ” ” ” ”	$brqma,$
$BaCl.(OH), 2H^2O$	” ” ” ” ”	$mlpq,$
$BaCl^2, 2H^2O$	” ” ” ” ”	$lkhp,$
$BaCl^2, 2H^2O$	” ” ” ” ”	$hkux,$
$BaCl^2, H^2O$	” ” ” ” ”	$uxyv,$
$BaCl^2$	” ” ” ” ”	$vyzw,$
$NaCl$	” ” ” ” ”	$ftsraqphg,$
$NaCl$	” ” ” ” ”	$ghzn.$

Les solutions saturées de  $BaCl^2, 2H^2O$  sont représentées par deux surfaces, savoir  $lkhp$  et  $hkux$ ; les solutions de la première surface contiennent un excès de base, celles de la seconde un excès d'acide. La même chose peut être dite des solutions saturées de  $NaCl$ ; celles représentées par la surface  $ftsraqphg$  contiennent un excès de base, celles de la surface  $ghzn$  un excès d'acide.

Puis il y a des solutions saturées de deux substances solides; celles saturées de

$NaOH, H^2O + BaO, 2H^2O$	sont représentées par la courbe	$dt,$
$BaO, 2H^2O + BaO, 4H^2O$	” ” ” ” ”	$cs,$
$BaO, 4H^2O + BaO, 9H^2O$	” ” ” ” ”	$br,$
$BaO, 9H^2O + BaCl.(OH), 2H^2O$	” ” ” ” ”	$mq,$
$BaCl.(OH), 2H^2O + BaCl^2, 2H^2O$	” ” ” ” ”	$lp,$
$NaOH, H^2O + NaCl$	” ” ” ” ”	$ft,$
$BaO, 2H^2O + NaCl$	” ” ” ” ”	$ts,$
$BaO, 4H^2O + NaCl$	” ” ” ” ”	$sr,$
$BaO, 9H^2O + NaCl$	” ” ” ” ”	$rq,$
$BaCl.(OH), 2H^2O + NaCl$	” ” ” ” ”	$pq,$
$BaCl^2, 2H^2O + NaCl$	” ” ” ” ”	$ph,$
$BaCl^2, 2H^2O + NaCl$	” ” ” ” ”	$hx,$
$BaCl^2, H^2O + NaCl$	” ” ” ” ”	$xy,$
$BaCl^2 + NaCl$	” ” ” ” ”	$yz.$

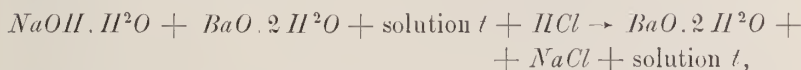
Les solutions saturées à la fois de  $BaCl^2, 2H^2O$  et  $NaCl$  sont de nouveau représentées par deux courbes;  $ph$  contient celles des solutions qui ont la base en excès,  $hx$  celles qui ont l'acide en excès. Le point  $h$ , où les deux courbes se rencontrent, représente la solution aqueuse, saturée à la fois par  $BaCl^2, 2H^2O$  et  $NaCl$ .

Il y a encore des solutions saturées par trois substances solides; celles saturées de :

$NaOH, H^2O + BaO, 2H^2O + NaCl$	sont représentées par le point $t$ ,
$BaO, 2H^2O + BaO, 4H^2O + NaCl$	" " " " " $s$ ,
$BaO, 4H^2O + BaO, 9H^2O + NaCl$	" " " " " $r$ ,
$BaO, 9H^2O + BaCl, (OH), 2H^2O + NaCl$	" " " " " $q$ ,
$BaCl, (OH), 2H^2O + BaCl^2, 2H^2O + NaCl$	" " " " " $p$ ,
$BaCl^2, 2H^2O + BaCl^2, H^2O + NaCl$	" " " " " $x$ ,
$BaCl^2, H^2O + BaCl^2 + NaCl$	" " " " " $y$ .

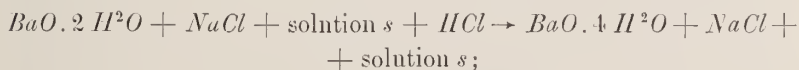
Je ne mentionnerai que quelques unes des multiples conséquences que l'on peut déduire des représentations.

Nous prenons les deux substances  $NaOH, H^2O$  et  $BaO, 2H^2O$  et leur solution saturée, un système qui est représenté par le point  $d$  de la fig. 14; nous nous demandons ce qui arrive, lorsqu'on ajoute petit à petit de l'acide chlorhydrique à ce complexe. La solution parcourt d'abord la courbe  $dt$ , jusqu'à ce que la solution ait la composition représentée par le point  $t$ ; sa composition moléculaire est alors de 17,165 %  $Na^2O$ , 0,020 %  $BaO$  et 0,226 %  $H^2Cl^2$ . A un moment donné il se produit la transformation :



par laquelle la substance  $NaOH, H^2O$  disparaît donc, mais non  $BaO, 2H^2O$ .

A ce moment on a en présence  $BaO, 2H^2O$ ,  $NaCl$  et la solution  $t$ ; si l'on ajoute encore de l'acide, la solution change de composition de  $t$  vers  $s$ . La composition moléculaire de la solution  $s$  est: 10,775 %  $Na^2O$ , 0,255 %  $BaO$  et 0,551 %  $H^2Cl^2$ , de sorte que par augmentation de la teneur en  $HCl$  celle en  $Na^2O$  augmente, tandis que la proportion de  $BaO$  diminue. Il se produit maintenant la transformation :

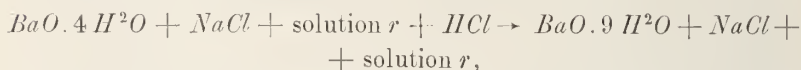


il n'y a donc pas encore de formation de sel avec l'oxyde de baryum, mais il se produit d'abord une hydratation de  $BaO, 2H^2O$  en  $BaO, 4H^2O$ .

Si l'on ajoute encore  $HCl$  le système  $BaO, 4H^2O + NaCl + \text{solution}$  subsiste, jusqu'à ce que la solution soit représentée par  $r$ . Elle contient

alors, en molécules, 9,367 %  $Na^2O$ , 0,330 %  $BaO$  et 0,896 %  $H^2Cl^2$ ; la teneur en  $Na^2O$  a donc diminué et la teneur en  $BaO$  a augmenté.

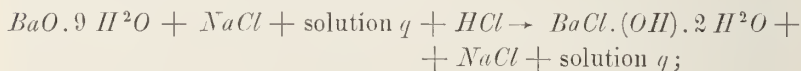
Il se produit maintenant la transformation :



donc pas encore de formation de sel, mais l'hydratation de  $BaO.4H^2O$  en  $BaO.9H^2O$ .

Ajoutant encore plus d'acide, le système  $BaO.9H^2O + NaCl + \text{solution}$  continue à exister, jusqu'à ce que la solution ait pris la composition indiquée par le point  $q$ ; elle contient alors 6,236 mol. gr. %  $Na^2O$ , 0,170 %  $BaO$  et 3,501  $H^2Cl^2$ ; maintenant ce n'est pas seulement la teneur en  $Na^2O$  mais encore celle en  $BaO$  qui a diminué.

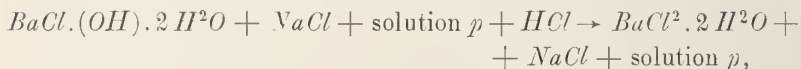
En ce point il se produit la réaction :



donc une transformation de  $BaO.9H^2O$  dans le sel basique  $BaCl.(OH).2H^2O$ .

Le système  $BaCl.(OH).2H^2O + NaCl + \text{solution}$  se maintient ensuite jusqu'à ce que la solution soit représentée par le point  $p$ ; elle contient alors, en molécules, 5,001 %  $Na^2O$ , 0,541 %  $BaO$  et 5,266 %  $H^2Cl^2$ ; la teneur en  $Na^2O$  s'est donc encore abaissée, mais celle en  $BaO$  a de nouveau augmenté.

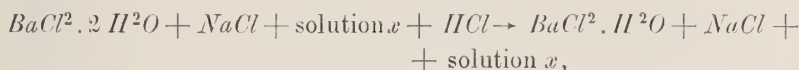
La réaction qui se produit maintenant est :



c. à d. que le sel basique  $BaCl.(OH).2H^2O$  disparaît pour faire place au sel neutre  $BaCl^2.2H^2O$ .

Dans le système qui a maintenant pris naissance:  $BaCl^2.2H^2O + NaCl + \text{solution}$ , la solution contient encore au commencement un excès de base; mais l'addition d'acide la rend neutre, au moment où elle passe par le point  $h$ ; elle contient alors: 4,81 %  $Na^2O$ , 0,43 %  $BaO$  et 5,24 %  $H^2Cl^2$ ; si l'on y ajoute encore plus d'acide, la solution a de l'acide en excès, et elle parcourt la courbe  $hx$ , le long de laquelle la teneur en  $Na^2O$  aussi bien que celle en  $BaO$  diminuent.

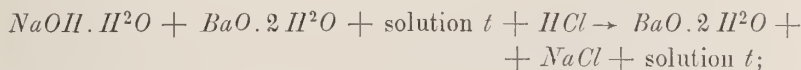
Lorsque la solution a atteint le point  $x$ , il se produit la transformation:



c. à d. une déshydratation de  $BaCl^2 \cdot 2 H^2O$  en  $BaCl^2 \cdot H^2O$ , qui est suivie à son tour d'une transformation de  $BaCl^2 \cdot H^2O$  en  $BaCl^2$ , lorsque la solution passe par le point  $y$ ; on a alors le système  $BaCl^2 + NaCl + \text{solution}$ .

Nous avons parlé ci-dessus des réactions qui se produisent aux points  $t, s, r, q$  et  $p$ ; mais nous avons uniquement indiqué quels sont les systèmes qui disparaissent par addition d'acide chlorhydrique, et par quels autres ils sont remplacés. Examinons maintenant de quelle façon ces transformations ont lieu. Nous pouvons le faire à l'aide de la méthode graphique, déjà traitée antérieurement <sup>1)</sup>; nous opérerons toutefois d'une autre façon.

En  $t$  se produit la transformation:



les éléments  $NaOH \cdot H^2O$ ,  $BaO \cdot 2 H^2O$ ,  $NaCl$ , solution  $t$  et  $HCl$  participent donc à la réaction. Nous admettons que  $n$  mol. gr.  $NaOH \cdot H^2O$ ,  $m$  mol. gr.  $BaO \cdot 2 H^2O$ ,  $p$  mol. gr.  $Na^2Cl^2$ ,  $q$  mol. gr.  $H^2Cl^2$  et une quantité de solution  $t$  contenant en tout 100 mol. gr. participent à la réaction. Il s'ensuit que:

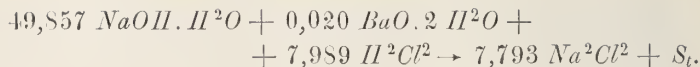
$$n NaOH \cdot H^2O + m BaO \cdot 2 H^2O + p Na^2Cl^2 + q H^2Cl^2 + S_t = 0. \\ S_t = 17,165 Na^2O + 0,020 BaO + 0,226 H^2Cl^2 + 82,589 H^2O.$$

Si l'on exprime en outre que les quantités de  $Na^2O$ ,  $BaO$ ,  $H^2Cl^2$  et  $H^2O$  ne changent pas dans la réaction, on obtient les équations:

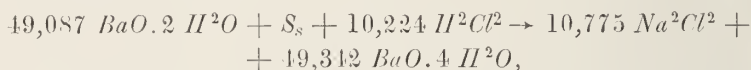
$$\frac{1}{2} n + p + 17,165 = 0, \quad m + 0,020 = 0, \quad p + q + 0,266 = 0, \\ \frac{3}{2} n + 2 m - p + 82,589 = 0.$$

Tirant de là les valeurs de  $n, m, p$  et  $q$  on trouve:

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 14, 499, 1909.

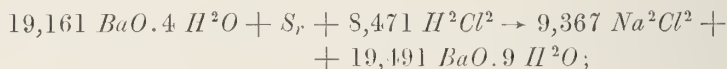


Si la solution a donc la composition indiquée par  $t$ , l'addition de 7,989 mol. gr.  $\text{H}^2\text{Cl}^2$  fait disparaître 49,857 mol. gr.  $\text{NaOH} \cdot \text{H}^2\text{O}$  et 0,020 mol. gr.  $\text{BaO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ , et il se forme 7,763 mol. gr.  $\text{Na}^2\text{Cl}^2$  et une quantité de solution  $t$  contenant 100 mol. gr. Si la solution a la composition  $s$  il se produit la réaction:

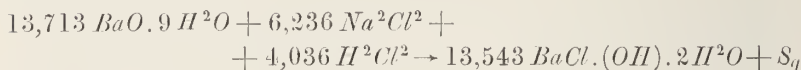


de sorte qu'au point  $s$  une partie de la solution disparaît par addition de  $\text{HCl}$ , tandis qu'il s'en forme au contraire au point  $t$ .

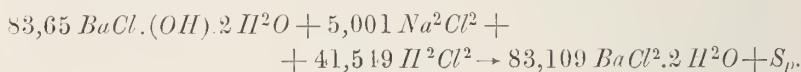
Pour la réaction au point  $r$  on trouve:



pour celle au point  $q$ :



et pour celle en  $p$ :



Il résulte de ces équations que les réactions en  $t$ ,  $p$  et  $q$  sont accompagnées d'une augmentation de la quantité de solution et d'une diminution aux points  $s$  et  $r$ ; ensuite, par les réactions il se forme  $\text{NaCl}$  aux points  $t$ ,  $s$  et  $r$ , tandis que ce sel disparaît aux points  $q$  et  $p$ . Mais ces réactions nous apprennent plus encore. Nous avons déjà dit que par addition d'acide chlorhydrique le système  $\text{BaO} \cdot 9 \text{H}^2\text{O} + \text{NaCl} + \text{S}$  se transforme au point  $q$  en  $\text{BaCl} \cdot (\text{OH}) \cdot 2 \text{H}^2\text{O} + \text{NaCl} + \text{S}$ . Il peut cependant se produire une autre réaction; il résulte de la transformation, qui s'opère en  $q$ , que par addition d'acide  $\text{BaO} \cdot 9 \text{H}^2\text{O}$  et  $\text{NaCl}$  disparaissent; or, si c'est  $\text{BaO} \cdot 9 \text{H}^2\text{O}$  qui a disparu le premier, il se forme  $\text{NaCl} + \text{BaCl} \cdot (\text{OH}) \cdot 2 \text{H}^2\text{O} + \text{solution}$ , mais, si c'est  $\text{NaCl}$  qui disparaît le premier, on obtient  $\text{BaO} \cdot 9 \text{H}^2\text{O} + \text{BaCl} \cdot (\text{OH}) \cdot 2 \text{H}^2\text{O} + \text{solution}$ ;

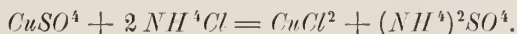
et si par hasard  $BaO \cdot 9 H^2O$  et  $NaCl$  disparaissent tous deux à la fois, on obtient:  $BaCl(OH) \cdot 2 H^2O$  + solution. C'est donc le rapport des quantités de  $BaO \cdot 9 H^2O$  et  $NaCl$  en présence qui détermine quel est celui des trois systèmes qui se présente par addition d'acide chlorhydrique.

## VI. LE SYSTÈME :

SULFATE DE CUIVRE — CHLORURE DE CUIVRE — SULFATE  
D'AMMONIUM — CHLORURE D'AMMONIUM — EAU.

### 1. Introduction.

Bien qu'à côté de l'eau quatre sels entrent dans la constitution du système, on doit néanmoins considérer ce dernier comme un système quaternaire, puisqu'il se produit entre ces sels la réaction :



Avant de décrire les équilibres qui se présentent dans ce système, nous allons exposer brièvement quelques représentations.

### 2. La représentation.

Considérons d'abord un système ternaire formé par les composés  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$  et  $AD$ , entre lesquels peut se produire la réaction :



Il s'agit de savoir de quelle façon on peut représenter les phases que ce système peut offrir.

Il va de soi qu'au lieu de considérer chaque phase comme constituée par les composés  $AB$ ,  $BC$  etc., on peut se les figurer comme constituées par les radicaux  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ ; si  $AB$ ,  $BC$  etc. sont des sels,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  sont des ions; nous admettrons  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  et  $D'$ .

Comme on peut se figurer que chaque phase est constituée par  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ , on doit considérer le système, dont ces ions sont les composants, comme un système quaternaire, mais la quantité d'ions  $A' + C'$  est toujours égale à celle des ions  $B' + D'$ .

Nous représenterons ce système quaternaire au moyen d'un tétraèdre,

dont les sommets sont les points représentatifs des composants  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ , et nous projetterons le tétraèdre sur un plan parallèle aux arêtes  $AC$  et  $BD$ . On obtient ainsi le carré  $A'B'C'D'$  de la fig. 1; les quatre côtés et les deux diagonales sont les projections des 6 arêtes du tétraèdre.

Si l'on pose  $x + y + z + u = 2$ , on doit donner aux arêtes du tétraèdre une longueur  $= 2$ , de sorte que dans notre projection  $OA = OB = OC = OD = 1$ .

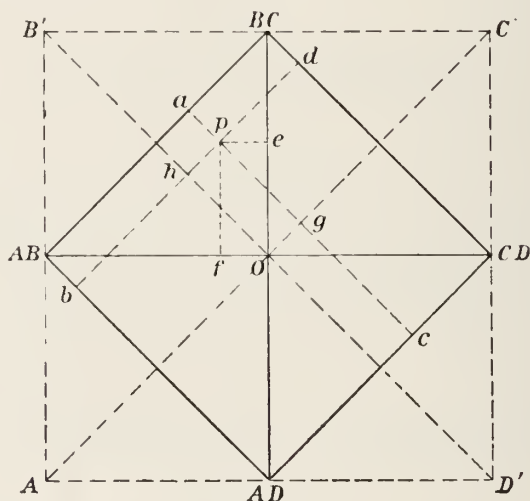


Fig. 15.

Les quatre substances  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$  et  $AD$  doivent être considérées comme des combinaisons des composants, et il est facile de voir qu'elles doivent être situées comme l'indique la fig. 15; elles doivent être représentées notamment par les points  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$  et  $AD$ , situés aux milieux des côtés du carré.

Si nous nommons  $x$ ,  $y$ ,  $z$  et  $u$  les quantités des quatre composants contenues dans une phase quelconque, cette phase peut être représentée en projection par un point  $p$ , tel que

$$pg = \frac{y - u}{2} \text{ et } ph = \frac{z - x}{2} \text{ } ^1).$$

Toutes les phases contenant les ions  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  peuvent ainsi

<sup>1)</sup> Voir F. A. H. SCHREINEMAKERS, ces *Archives*, (2), 14, 366, 1909.

être indiquées par des points à l'intérieur du carré  $ABCD$ , et si la phase parcourt toutes les compositions possibles, le point correspondant  $p$  décrit toute la surface du carré  $ABCD$ . Toutefois dans notre cas il y a cette restriction, que la somme des nombres d'ions  $A$  et  $C$  doit être égale à celle des ions  $B$  et  $D$ , c. à d. que  $x + z = y + u$  ou  $x + z = 1$  et  $y + u = 1$ .

Il s'ensuit que toutes les phases seront représentées par des points à l'intérieur du carré, dont les sommets sont  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$  et  $AD$ .

Nous avons trouvé cette représentation en admettant les quatre ions  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  comme composants et nous avons trouvé que  $p$  représente alors une phase dans laquelle la différence des quantités d'ions  $B$  et  $D$  est égale à  $2pg$  et celle des ions  $C$  et  $A$  égale  $2ph$ .

En coupant le carré dont  $AB$ ,  $BC$ ,  $AD$  et  $CD$  sont les sommets par deux diagonales, nous formons quatre triangles, dont les sommets représentent les substances  $AB$ ,  $BC$  etc. Or, considérons la situation du point  $p$  par rapport au carré  $ABCD$  et à chacun des quatre triangles; on peut se demander si dans chacun de ces cinq cas  $p$  représente la même phase. Tel est en effet le cas, ainsi que nous allons le voir.

Prenons le triangle dont les sommets sont  $AB$ ,  $BC$  et  $AD$ ; le point  $p$  représente une phase, contenant  $ap$  mol. gr.  $AD$ ,  $pb$  mol. gr.  $BC$  et  $1 - ap - pb$  mol. gr.  $AB$ . En effet, comme la diagonale du grand carré a une longueur égale à 2, chaque côté du petit carré a une longueur égale à 1. La phase considérée contient donc  $ap + 1 - ap - pb = 1 - pb = \frac{1}{2} - ph = \frac{1 - z + x}{2} = x$  ions  $A$ ; et de la même manière on trouve qu'elle contient  $y$  ions  $B$ ,  $z$  ions  $C$  et  $u$  ions  $D$ ; ce qui veut dire qu'elle est la même que celle qui est représentée par le même point  $p$ , mais pris par rapport au carré  $ABCD$ .

Si l'on prend  $AB$ ,  $CD$  et  $AD$  comme composants, on doit prendre le point  $p$  par rapport au triangle ayant les sommets correspondants. Ce point  $p$  représente alors une phase contenant  $pb$  mol. gr.  $CD$ ,  $pc$  mol. gr.  $AB$  et  $1 - pb - pc$  mol. gr.  $AD$ ; comme dans ce cas  $pb + pc > 1$ , la quantité de  $AD$  est négative; cela provient de ce que le point  $p$  est extérieur au triangle dont les substances  $AB$ ,  $CD$  et  $AD$  forment les sommets. Or cette phase contient  $pc + 1 - pb - pc = 1 - pb = x$  ions  $A$ ; de même on retrouve qu'elle contient  $y$  ions  $B$ ,  $z$  ions  $C$  et  $u$  ions  $D$ , ce qui fait qu'encore une fois elle est la même que celle, représentée par le point  $p$  par rapport au carré  $ABCD$ .

On obtient de la même façon que le point  $p$  représente encore la même phase, que l'on prenne  $AD$ ,  $BC$  et  $CD$  ou  $AB$ ,  $BC$  et  $CD$  comme composants.

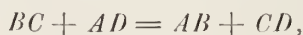
Les lignes  $pe$  et  $pf$  ont également une signification; on trouve aisément que

$$pe = \frac{1}{2} (1 - pa - pb) \sqrt{2} \text{ et } pf = \frac{1}{2} (pb - pa) \sqrt{2}.$$

Si l'on considère  $p$  comme constitué par les trois substances  $AB$ ,  $BC$  et  $AD$ , la phase contient

$$ap \text{ mol. } AD, bp \text{ mol. } BC \text{ et } 1 - ap - bp \text{ mol. } AB.$$

Mais comme entre les quatre substances il s'opère la réaction :



la composition peut encore s'écrire :

$ap - n$  mol.  $AD$ ,  $pb - n$  mol.  $BC$ ,  $1 - ap - bp + n$  mol.  $AB$  et  $n$  mol.  $CD$ ,  $n$  étant un nombre quelconque.

Le nombre  $1 - ap - bp$  représente donc la différence entre les nombres de mol.  $AB$  et  $CD$  et  $pb - pa$  la différence mol.  $BC - \text{mol. } AD$ . Nous posons donc  $pe = \frac{1}{2} (\text{mol. } AB - \text{mol. } CD) \sqrt{2}$  et  $pf = \frac{1}{2} (\text{mol. } BC - \text{mol. } AD) \sqrt{2}$ . Or, comme  $AC = BD = 2$ , chaque demi-diagonale  $O.AB$ ,  $O.BC$  etc. est égale à  $\frac{1}{2} \sqrt{2}$ ; si donc on prenait  $O.AB = O.AC = \text{etc.} = 1$ , on aurait

$$pe = \text{mol. } AB - \text{mol. } CD \text{ et } pf = \text{mol. } BC - \text{mol. } AD.$$

La composition d'une phase représentée par un point déterminé  $p$  peut donc être trouvée de trois façons tout à fait différentes, et inversement une phase de composition déterminée peut être représentée de trois façons différentes par un point; chacune de ces représentations donne toutefois le même point.

Si l'on mène par  $O$  un nouvel axe perpendiculaire au plan de la projection, on peut y porter la quantité d'une quatrième composante, dans notre cas la quantité d'eau; si l'on prend sur cet axe un point  $E$  tel que  $O.E = O.AB$  etc., ce point  $E$  représente de l'eau pure et toutes les phases qui contiennent les quatre composants sont représentées par des points à l'intérieur de la pyramide  $E.AB.BC.CD.AD$ .

Pour nous faire une idée de la représentation dans l'espace ainsi obtenue, nous allons la projeter sur deux plans, p. ex. sur le plan de base  $AB.BC.CD.AD$  et sur le plan  $E.AB.CD$ ; une fois que l'on a

représenté dans l'espace les compositions des diverses phases, ces projections sont faciles à tracer et réciproquement ces projections permettent de reconstruire aisément la représentation dans l'espace.

### 3. Les équilibres.

Si l'on représente, comme il vient d'être indiqué, les équilibres qui se présentent à 30° dans le système: eau, sulfate de cuivre, chlorure de cuivre, sulfate d'ammonium et chlorure d'ammonium, et qu'on effectue la projection sur le plan de base, on obtient un dessin comme la fig. 16. Pour ne pas donner à cette figure de trop grandes dimensions, les diagonales n'ont pas été tracées complètement; les flèches indiquent les endroits où se trouvent les composantes:  $(NH^4)^2 SO^4$ ,  $CuSO^4$ ,  $CuCl^2$  et  $(NH^4 Cl)^2$ .

Nous allons examiner maintenant les quatre systèmes ternaires.

#### a. Le système: sulfate de cuivre—chlorure de cuivre—eau.

Les seules phases solides qui se présentent dans ce système à 30° sont deux sels: les hydrates  $CuSO^4 \cdot 5 H^2O$  et  $CuCl^2 \cdot 2 H^2O$ . L'isotherme ne se compose donc que de deux courbes, les courbes de saturation de ces deux hydrates. Dans la fig. 16 la première courbe est représentée par  $ak$ , la seconde par  $ki$ . Le point  $a$  représente donc la solution aqueuse saturée de  $CuSO^4 \cdot 5 H^2O$ , le point  $i$  celle de  $CuCl^2 \cdot 2 H^2O$  et le point  $k$  représente la solution saturée à la fois par les deux sels.

Le tableau 26 contient les résultats des analyses; les compositions sont données en poids, de sorte que pour tracer les courbes  $ak$  et  $ki$  il faudrait faire une réduction en molécules.

Tableau 26.

Composition en poids à 30°

de la solution		du reste		Phase solide
% $CuCl^2$	% $CuSO^4$	% $CuCl^2$	% $CuSO^4$	
0	20.32	—	—	$CuSO^4 \cdot 5 H^2O$
6.58	13.62	0.75	57.36	"
15.68	8.93	1.94	56.84	"
25.67	4.77	4.04	53.95	"
39.48	3.21	7.52	51.88	"
42.77	2.89	±50	±5	$CuSO^4 \cdot 5 H^2O + CuCl^2 \cdot 2 H^2O$
42.47	2.90	±42	±14	"
43.25	1.14	—	—	$CuCl^2 \cdot 2 H^2O$
43.95	0	—	—	"

Ainsi que le montrent ce tableau et la courbe *ak* de la fig. 16, la solubilité de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  diminue continuellement à mesure que la teneur de la solution en  $\text{CuCl}_2$  augmente; dans une solution saturée de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  le sulfate de cuivre est fort peu soluble;  $\text{CuCl}_2$  expulse donc  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de sa solution. On n'a pas seulement analysé les solutions, mais encore leurs restes correspondants, de sorte que les lignes de conjugaison permettent de déterminer les compositions des phases solides. Les restes indiqués par le signe  $\pm$  ne sont pas toutefois les restes analysés mais les complexes pesés, qui peuvent il est vrai servir au même but :

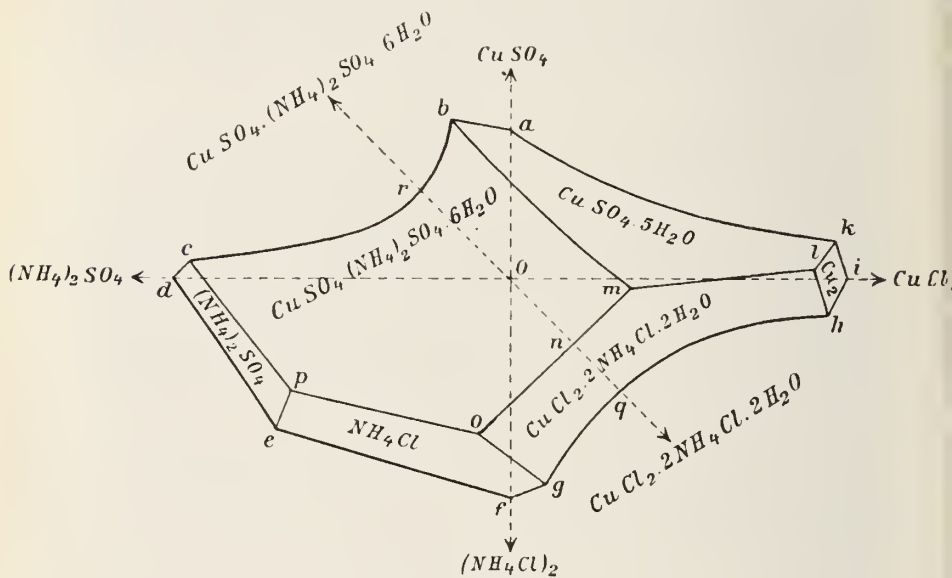


Fig. 16.

*b.* Le système: sulfate d'ammonium—chlorure d'ammonium—eau..

Dans ce système il ne se présente également que deux phases solides, savoir les sels  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , de sorte que l'isotherme ne se compose encore une fois que de deux courbes de saturation. Dans la fig. 16 *de* représente la courbe de saturation de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et *ef* celle de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , de sorte que leur point d'intersection *e* fait connaître la solution saturée à la fois par les deux sels.

Le tableau 27 donne les compositions des solutions et des restes ou complexes correspondants.

Tableau 27.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		Phase solide
°/o $NH^4Cl$	°/o $(NH^4)_2SO^4$	°/o $NH^4Cl$	°/o $(NH^4)_2SO^4$	
0	44	—	—	$(NH^4)_2SO^4$
6.86	36.15	2.08	79.51	"
14.62	28.6	2.75	85.70	"
17.60	25.69	±29	±40	$(NH^4)_2SO^4 + NH^4Cl$
17.93	25.81	±27	±26	"
19.07	23.22	±36	±18	$NH^4Cl$
19.97	21.3	71.0	7.92	"
22.3	16.33	±33	±14	"
24.06	12.72	±40	±10	"
29.5	0	—	—	"

c. Le système: sulfate de cuivre—sulfate d'ammonium—eau.

M<sup>lle</sup> W. C. DE BAAT a examiné ce système à 30°; comme outre les sels  $CuSO^4 \cdot 5H^2O$  et  $(NH^4)_2SO^4$  il se présente encore le sel double  $CuSO^4 \cdot (NH^4)_2SO^4 \cdot 6H^2O$ , l'isotherme se compose de trois courbes de saturation, représentées par *ab*, *bc* et *cd* dans la fig. 16. La courbe *ab* est la courbe de saturation de  $CuSO^4 \cdot 5H^2O$ , *bc* celle du sel double et *cd* celle de  $(NH^4)_2SO^4$ . Comme la courbe de saturation *bc* du sel double coupe en *r* la projection de la droite, qui joint les points représentatifs de l'eau et du sel double  $CuSO^4 \cdot (NH^4)_2SO^4 \cdot 6H^2O$ , le sel double est soluble dans l'eau sans décomposition; la solution aqueuse saturée est représentée par *r*. Les points *a*, *r* et *d* représentent donc les solutions aqueuses saturées de  $CuSO^4 \cdot 5H^2O$ ,  $CuSO^4 \cdot (NH^4)_2SO^4 \cdot 6H^2O$  et  $(NH^4)_2SO^4$ ; *b* et *c* sont les solutions saturées à la fois par le sel double et  $CuSO^4 \cdot 5H^2O$  ou  $(NH^4)_2SO^4$ .

Le tableau 28, qui donne les compositions des solutions et des restes en poids, permet de tracer les courbes de saturation; les droites de conjugaison confirment que les solutions de la courbe *bc* sont saturées de  $CuSO^4 \cdot (NH^4)_2SO^4 \cdot 6H^2O = D$ .

Tableau 28.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		Phase solide
$\% (NH^4)^2 SO^4$	$\% CuSO^4$	$\% (NH^4)^2 SO^4$	$\% CuSO^4$	
0	20.32	—	—	$CuSO^4 \cdot 5 H^2O$
2.45	20.19	0.44	56.52	
5.79	20.53	18.26	42.74	$D + CuSO^4 \cdot 5 H^2O$
6.98	16.77	27.60	34.67	$D$
8.19	13.65	27.29	33.59	$D$
9.33	11.03	26.85	32.57	$D$ dans l'eau
17.53	4.05	28.71	30.15	$D$
29.27	1.57	32.23	31.23	$D$
38.32	0.77	34.18	29.28	$D$
43.29	0.49	49.32	21.58	$D + (NH^4) S^2O^4$
44	0	—	—	$(NH^4)^2 SO^4$

d. Le système: chlorure de cuivre—chlorure d'ammonium—eau.

Dans ce système, qui a déjà été examiné autrefois <sup>1)</sup>, les solides qui coexistent avec les solutions sont  $CuCl^2 \cdot 2 H^2O$ ,  $NH^4Cl$  et  $CuCl^2 \cdot 2 NH^4Cl \cdot 2 H^2O$ . Les trois courbes de saturation, qui constituent l'isotherme, sont représentées dans la fig. 16 par les courbes  $ih$ ,  $hg$  et  $gf$ ;  $ih$  est la courbe de saturation de  $CuCl^2 \cdot 2 H^2O$ ,  $fg$  celle de  $NH^4Cl$  et  $hg$  celle de  $CuCl^2 \cdot 2 NH^4Cl \cdot 2 H^2O$ . Comme la projection de la droite, qui joint les points représentatifs de l'eau et du sel double  $CuCl^2 \cdot 2 NH^4Cl \cdot 2 H^2O$ , coupe en  $q$  la courbe de saturation du sel double, ce sel est soluble dans l'eau sans décomposition; le point  $q$  représente la solution aqueuse saturée de ce sel double.

e. Le système quaternaire: sulfate de cuivre — chlorure de cuivre — sulfate d'ammonium — chlorure d'ammonium — eau.

Les phases solides qui à 30° peuvent exister à côté de la solution sont les suivantes:  $CuSO^4 \cdot 5 H^2O$ ,  $CuCl^2 \cdot 2 H^2O$ ,  $(NH^4)^2 SO^4$ ,  $NH^4Cl$ ,  $CuSO^4 \cdot (NH^4)^2 SO^4 \cdot 6 H^2O$  et  $CuCl^2 \cdot 2 NH^4Cl \cdot 2 H^2O$ .

Comme les solutions quaternaires saturées d'un seul sel sont représentées par une surface, il faut qu'il y ait dans ce système six surfaces de saturation; leurs projections sont représentées dans la fig. 16.

<sup>1)</sup> P. A. MEERBURG, *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, **45**, 1, 1905.

<i>abmlk</i>	est la surface de saturation de	$CuSO^4.5H^2O$
<i>iklh</i>	" " " " " "	$CuCl^2.2H^2O$
<i>fgope</i>	" " " " " "	$NH^4Cl$
<i>dcpe</i>	" " " " " "	$(NH^4)^2SO^6$
<i>hlmog</i>	" " " " " "	$CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$
<i>bmopc</i>	" " " " " "	$CuSO^4.(NH^4)^2SO^6.6H^2O$ .

Pour faciliter l'aperçu, chaque surface a été indiquée par la phase solide correspondante; pour abrégé,  $CuCl^2.2H^2O$  a été remplacé par  $Cu^2$ .

Les courbes suivant lesquelles les surfaces de saturation s'entrecoupent deux à deux sont les courbes de saturation; ces courbes représentent donc les solutions saturées à la fois par deux solides. Il y en a neuf, savoir:

<i>ep</i>	la courbe de saturation de	$(NH^4)^2SO^6 + NH^4Cl$
<i>cp</i>	" " " " " "	$(NH^4)^2SO^6 + CuSO^4.(NH^4)^2SO^6.6H^2O$
<i>bm</i>	" " " " " "	$CuSO^4.5H^2O + CuSO^4.(NH^4)^2SO^6.6H^2O$
<i>kl</i>	" " " " " "	$CuSO^4.5H^2O + CuCl^2.2H^2O$
<i>hl</i>	" " " " " "	$CuCl^2.2H^2O + CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$
<i>go</i>	" " " " " "	$NH^4Cl + CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$
<i>po</i>	" " " " " "	$NH^4Cl + CuSO^4.(NH^4)^2SO^6.6H^2O$
<i>om</i>	" " " " " "	$CuSO^4.(NH^4)^2SO^6.6H^2O +$ $+ CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$
<i>ml</i>	" " " " " "	$CuSO^4.5H^2O + CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$ .

Les points, où les courbes de saturation se rencontrent trois à trois, sont les points de saturation; ils représentent les solutions saturées de trois sels. Il y en a quatre, savoir:

<i>p</i>	saturé de:	$NH^4Cl + (NH^4)^2SO^6 + CuSO^4.(NH^4)^2SO^6.6H^2O$
<i>o</i>	" "	$NH^4Cl + CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O + CuSO^4.(NH^4)^2SO^6.6H^2O$
<i>m</i>	" "	$CuSO^4.5H^2O + CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O + CuSO^4.(NH^4)^2SO^6.6H^2O$
<i>l</i>	" "	$CuSO^4.5H^2O + CuCl^2.2H^2O + CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$ .

Le tableau 29 contient les données nécessaires pour la construction des points et des courbes de saturation; les lettres correspondent à celles de la fig. 16; le tableau est divisé en neuf parties, correspondant chacune à une des courbes de saturation. On a aussi fait l'analyse de divers restes, à l'aide desquels on peut déterminer les compositions des phases solides, quiaturent les diverses solutions.

Il est aisé de déduire de la figure à côté de quel solide tout autre peut se présenter dans sa solution saturée. On voit p. ex. que  $CuSO^4.5H^2O$  peut coexister avec  $CuCl^2.2H^2O$ ,  $CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$  ou  $CuSO^4.(NH^4)^2SO^6.6H^2O$ , mais non avec  $(NH^4)^2SO^6$  ni  $NH^4Cl$ ; le sel double  $CuSO^4.(NH^4)^2SO^6.6H^2O$  peut se présenter à côté de toutes

Tableau 29.

Compositions moléculaires à 30°

	de la solution				du reste			
	(NH <sup>°</sup> Cl) <sup>2</sup>	(NH <sup>°</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>°</sup>	CuCl <sup>°</sup>	CuSO <sup>°</sup>	(NH <sup>°</sup> )Cl <sup>2</sup>	(NH <sup>°</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>°</sup>	CuCl <sup>°</sup>	CuSO <sup>°</sup>
<i>b</i>	0	1.028	0	3.018	—	—	—	—
	0.949	0.154	0	3.016	0.304	4.252	0	10.804
	1.267	0	0.804	2.546	0.581	4.158	0	11.095
	0	1.707	4.293	0.199	0	3.469	1.246	10.518
	0.225	1.703	5.186	0	2.582	0	0.560	12.643
<i>m</i>	0.257	1.683	5.186	0	0	8.579	8.868	3.025
<i>c</i>	0	9.491	0	0.089	—	—	—	—
	1.349	8.146	0	0.086	0.47	28.24	0	5.73
	2.780	6.932	0	0.108	—	—	—	—
	2.891	6.919	0	0.109	1.11	17.74	0	6.21
<i>p</i>	4.716	5.622	0	0.158	14.71	13.87	0	3.48
<i>e</i>	4.747	5.572	0	0	—	—	—	—
	4.741	5.711	0	0.081	21.86	21.13	0	0.032
<i>p</i>	4.716	5.622	0	0.158	14.71	13.87	0	3.48
<i>o</i>	6.172	1.741	0	0.593	13.75	6.75	7.07	0
	5.465	3.519	0	0.273	19.14	5.69	0	4.12
<i>p</i>	4.716	5.622	0	0.158	14.71	13.87	0	3.48
<i>o</i>	6.172	1.741	0	0.593	13.75	6.75	7.07	0
	6.579	0.625	0	0.449	27.97	0.579	6.98	0
<i>g</i>	6.458	0	0.342	0	—	—	—	—
<i>o</i>	6.172	1.741	0	0.593	13.75	6.75	7.07	0
	5.174	0	0.215	1.208	13.53	0	2.376	9.589
<i>n</i>	3.179	0	1.974	1.205	—	—	—	—
	0.933	1.431	1.355	0	5.485	6.388	12.64	0
<i>m</i>	0.257	1.683	5.186	0	0	8.579	8.868	3.025
	0.206	1.284	5.532	0	0	6.191	13.395	0.705
	0.065	0.913	6.766	0	0	5.975	13.619	0.514
	0.029	0.701	8.888	0	0	2.562	7.529	7.281
	0	0.626	9.471	0.039	2.715	4.838	15.744	0
<i>l</i>	0	0.600	9.813	0.015	0	4.501	17.603	0.606
<i>k</i>	0	0	9.435	0.54	—	—	—	—
	0	0.255	9.589	0.336	0	0.118	12.345	5.691
<i>l</i>	0	0.600	9.813	0.015	0	4.501	17.603	0.606
<i>h</i>	0.561	0	9.504	0	—	—	—	—
	0.359	0.257	9.687	0	5.154	0.058	14.219	0
<i>l</i>	0	0.600	9.813	0.015	0	4.501	17.603	0.606

les autres phases solides, sauf  $CuCl^2 \cdot H^2O$ ; le sel double  $CuCl^2 \cdot 2NH^4Cl \cdot 2H^2O$  à côté de toutes, sauf  $(NH^4)^2SO^4$ , etc.

Si l'on prend les deux sels doubles et de l'eau, on peut se demander s'ils se comportent comme un système ternaire ou quaternaire. On résoud facilement cette question au moyen de la fig. 16: la droite  $ruq$  de la fig. 16 ne coupe notamment que deux régions; si par cette droite on mène un plan perpendiculaire à celui du dessin, ce plan ne coupe que les deux surfaces de saturation  $CuSO^4 \cdot (NH^4)^2SO^4 \cdot 6H^2O$  et  $CuCl^2 \cdot 2NH^4Cl \cdot 2H^2O$ . La première courbe d'intersection, dont la projection est  $rn$ , représente toutes les solutions saturées de  $CuSO^4 \cdot (NH^4)^2SO^4 \cdot 6H^2O$ , la seconde, dont la projection est  $uq$ , les solutions saturées de  $CuCl^2 \cdot 2NH^4Cl \cdot 2H^2O$ . Les trois substances se comportent donc comme un système ternaire; si l'on ne considère que les projections,  $r$  représente la solution aqueuse saturée de  $CuSO^4 \cdot (NH^4)^2SO^4 \cdot 6H^2O$ ,  $q$  celle saturée de  $CuCl^2 \cdot 2NH^4Cl \cdot 2H^2O$  et  $u$  la solution saturée à la fois par les deux sels doubles. L'isotherme se compose donc de deux courbes de saturation, dont les projections sont représentées par  $rn$  et  $qu$ .

Nous avons déjà vu que la fig. 16 est une projection d'une représentation dans l'espace; il est évident que cette représentation peut être projetée sur d'autres plans, p. ex. sur un plan mené par les points  $H^2O$ ,  $(NH^4)^2SO^4$  et  $CuCl^2$  de la représentation dans l'espace; dans la fig. 16 ce plan est perpendiculaire au plan de dessin et contient l'axe  $(NH^4)^2SO^4 - CuCl^2$ . Cette projection est représentée dans la fig. 17. Les deux axes  $H^2O - (NH^4)^2SO^4$  et  $H^2O - CuCl^2$ , qui sont dans le plan de projection, s'entrecoupent à angles droits; l'axe  $H^2O - (NH^4)^2SO^4$  de la représentation dans l'espace est en avant du plan de projection, l'axe  $H^2O - CuCl^2$  en arrière; leurs deux projections coïncident.

Pour faciliter l'aperçu, les projections des diverses courbes de saturation sont schématisées et indiquées par les mêmes lettres que dans la fig. 16. La situation de ces courbes se déduit aisément du tableau 29; on n'a qu'à calculer pour chaque solution le nombre correspondant des molécules  $H^2O$ , ce qui se fait facilement, sachant que le nombre total de molécules doit être de 100.

Les courbes  $de$  et  $ef$  sont les courbes de saturation de  $(NH^4)^2SO^4$  et  $NH^4Cl$  dans le système ternaire eau— $(NH^4)^2SO^4$ — $NH^4Cl$ ; comme le plan correspondant de la représentation dans l'espace est situé en avant du plan de projection, ces courbes de saturation ont été tracées en gros traits; il en est de même des courbes  $fg$ ,  $gqh$  et  $hi$  du système ternaire

eau— $NH^4Cl$ — $CuCl^2$ . Les courbes  $de$ ,  $erb$  et  $ba$  du système ternaire eau— $(NH^4)^2SO^4$ — $CuSO^4$  et  $ak$  avec  $ki$  du système ternaire eau— $CuSO^4$ — $CuCl^2$  sont finement pointillées, parce que leurs plans correspondants sont placés en arrière du plan de projection. Des courbes de saturation quaternaires  $ep$ ,  $ep$ ,  $po$ ,  $og$ ,  $onm$ ,  $bm$ ,  $ml$ ,  $lk$  et  $lh$ , qui sont situées à l'intérieur de la représentation dans l'espace, c. à d. dans la pyramide, les parties visibles sont représentées en minces traits pleins, les parties invisibles en pointillé.

Les projections 16 et 17 permettent de se faire facilement une idée de la représentation dans l'espace et de la situation des divers points et

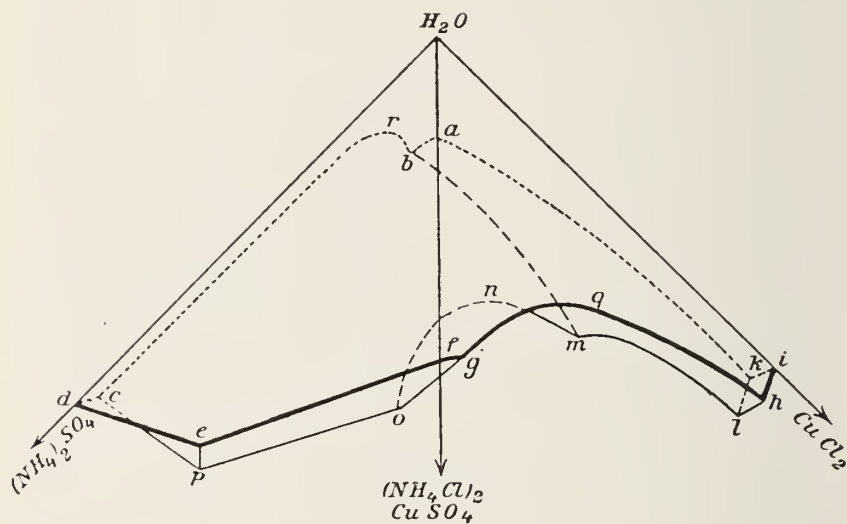


Fig. 17.

courbes de saturation. Il est d'ailleurs aisé d'en déduire diverses conséquences, à l'aide des constructions graphiques dont j'ai parlé déjà plus haut; mais j'abandonne cela au lecteur.

Pour finir je voudrais montrer encore comment on a déterminé les compositions des phases solides, qui saturent les solutions; on a employé à cet effet les analyses des restes, données dans le tableau 29.

Soit  $L$  une solution en équilibre avec le solide  $A$ ; soit  $R$  le reste (c. à d. un complexe de  $L$  et  $A$ ); il faut que la droite  $LR$  passe par le point  $A$ . Une solution d'une courbe de saturation est saturée de deux substances, p. ex.  $A$  et  $B$ ; il faut alors que la droite  $LR$  coupe la droite  $AB$ . Si

l'on a une solution saturée de trois substances  $A$ ,  $B$  et  $C$ , donc un point de saturation, il faut que la droite  $LR$  coupe le triangle  $ABC$ . Or, si l'on prend deux projections de la représentation dans l'espace, comme p. ex. les figg. 16 et 17, les constructions sont faciles à effectuer.

*Leyde*, laboratoire de chimie inorganique.

---

CONTRIBUTIONS A LA THÉORIE DES MÉLANGES BINAIRES.

PAR

J. D. VAN DER WAALS. <sup>1)</sup>

DOUBLE CONDENSATION RÉTROGRADE.

Avant d'examiner quelle est la signification d'une valeur négative de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ , je désire faire quelques remarques, dans le but de rendre plus clair ce qui a été dit dans le précédent chapitre, notamment au sujet de la forme de la surface de saturation dans les cas représentés par les figg. 39 et 40, et de la situation de la pression des trois phases par rapport aux sections faites dans la surface par des plans correspondant à des valeurs données de  $x$ .

Dans le cas de miscibilité parfaite une telle section de la surface de saturation se compose d'une branche vapeur et d'une branche liquide, à allure continue, pour lesquelles une élévation de  $T$  est accompagnée d'une augmentation de pression et qui passent continûment l'une dans l'autre à une certaine valeur de  $T$ , que nous représenterons par  $T_r$ . Il faut donc que sur la branche liquide la pression passe par un maximum et diminue ensuite pour passer en  $T_r$  dans la pression de la branche vapeur. Cette transition continue des deux branches l'une dans l'autre subsiste d'ailleurs lorsque la miscibilité n'est pas parfaite.

Mais dans le cas de la fig. 39 la nappe supérieure de la surface de saturation subit une modification, qui reste limitée il est vrai à des valeurs de  $x$  comprises entre  $(x_3)_J$  et  $(x_2)_J$ , si l'on représente par  $(x_3)_J$  la valeur de  $x$  qui correspond à la droite perpendiculaire à l'axe des  $x$ , tangente à droite à la courbe fermée tracée en pointillé, et par  $(x_2)_J$  la valeur de  $x$  correspondant à une parcelle tangente à gauche.

Pour une section comprise entre  $(x_3)_J$  et  $(x_2)_J$  la modification est limitée entre les deux valeurs de  $T$ , qui enferment la courbe pointillée.

<sup>1)</sup> Suite de la page 465 du tome XIV.

En dehors de ces valeurs de  $x$  et  $T$  la nappe supérieure, bien qu'ayant un peu changé, a néanmoins conservé la forme ordinaire. Si nous nommons  $x_1$  la composition de la phase vapeur et  $x_2$  celle de la phase liquide coexistante, cette forme ordinaire de la nappe supérieure est déterminée par l'équation :

$$r_{12} d\rho = (x_1 - x_2) \left( \frac{dx_2}{dT} \right)_{p,T} + r_{12} dT.$$

S'il s'agissait de déterminer la position de la nappe de la pression des trois phases par rapport aux nappes métastable et instable de l'équilibre de coexistence entre la vapeur et le liquide, on pourrait se servir de l'équation précédente.

Elle détermine en effet la valeur de  $\frac{dx_2}{dT}$  le long de la courbe fermée, tracée en pointillé dans la fig. 39. En particulier, pour donner un exemple, dans la partie inférieure, à droite de  $Q_1$ , cette grandeur est positive. Et comme  $r_{12}$  est positif et  $x_1 - x_2$  négatif, nous déduisons de

$$\left( \frac{d\rho}{dT} \right)_{123} = (-) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{x_{12}}$$

que  $\left( \frac{d\rho}{dT} \right)_{123} < \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{12}$ . Il s'ensuit que dans la portion de droite la nappe du système des trois phases est située au-dessous de la nappe métastable, une circonstance que l'on pouvait déjà considérer comme connue du reste, d'après l'allure d'une courbe  $p, x$  d'équilibre vapeur-liquide, à température constante. Dans la partie de gauche, au contraire, la nappe de la pression du système des trois phases est au-dessus de la nappe métastable.

Dans une section perpendiculaire à l'axe des  $x$ , passant exactement par  $Q_1$ , la nappe du système des trois phases commence en ce point  $Q_1$  et y est tangente à la nappe métastable; dans une section passant par  $Q_2$  cette nappe aboutit en  $Q_2$  et y présente un même contact. Mais cela nous conduirait trop loin, si nous voulions considérer toutes les nappes métastables et instables. Ce qui est bien nécessaire, c'est d'examiner quelle est, à l'intérieur de la courbe pointillée, la forme de la partie stable de la nappe liquide, donc de la portion supérieure de la surface de saturation.

Si nous prenons deux points de la courbe pointillée, situés à la même hauteur, et que nous représentions par  $x_3$  la valeur de  $x$  pour le point de droite et par  $x_2$  cette valeur pour le point de gauche, l'équilibre entre ces deux liquides est exprimé, pour le point de droite, par

$$v_{23} dp = (x_2 - x_3) \left( \frac{d^2 \zeta}{dx_3^2} \right)_{p,T} dx_3 + v_{23} dT$$

ou

$$\frac{dp}{dT_{123}} = \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{23} \frac{dx_3}{dT} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{x_{23}}$$

Dans le 2<sup>d</sup> membre le deuxième terme  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{x_{23}}$  s'applique à la section  $x = Ctc$  dont nous voulons déterminer la forme; dans le premier terme du second membre, nous avons omis l'indice de  $T$  pour ne pas compliquer les notations. Dans le cas où il y a un système de trois phases, nous connaissons la forme de la courbe d'équilibre entre deux phases liquides, dans une section  $p, x$  de la surface de saturation. C'est une courbe qui s'élève rapidement aux points 2 et 3 et passe par un maximum entre ces points. Au point 3,  $\left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{23}$  a une grande valeur négative et, si  $\frac{dx_3}{dT}$  est positif, ce qui est le cas pour la partie inférieure de la moitié de droite de la courbe pointillée,  $\frac{dp}{dT_{123}}$  est plus petit que  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{x_{23}}$ . Pour la moitié gauche de la partie inférieure de cette courbe  $\frac{dx_3}{dT}$  est négatif, mais  $\left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{23}$  y est positif, de sorte que nous arrivons là au même résultat. Mais dans la partie supérieure le résultat est inverse. Si donc nous dessinons la branche supérieure de la section de la surface de saturation, il faut qu'entre les limites de température, fournies par la courbe pointillée de la fig. 39, on apporte un changement de forme tel, que la courbe des trois phases soit située plus bas, une circonstance à laquelle on pouvait d'ailleurs s'attendre a priori. Et si nous comparons entr'elles les deux équations:

$$\frac{dp}{dT_{123}} = \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{23} \frac{dx_3}{dT} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{x_{23}}$$

et

$$\frac{dp}{dT_{123}} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{13} \frac{dx_3}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{13}},$$

d'où résulte

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{23}} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{13}} = \frac{dx_3}{dT} \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{13} - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{23} \right\},$$

ce n'est pas seulement le signe, mais encore la grandeur du changement brusque de direction dans l'allure de la branche supérieure qui est déterminée. Mais ce changement reste limité entre les deux températures indiquées; ni la nappe inférieure, ni le reste de la nappe supérieure ne sont modifiés en aucune façon. La nappe inférieure subit il est vrai une modification, mais seulement pour des sections relatives à des valeurs de  $x$  toutes différentes, savoir celles qui sont comprises entre les valeurs de  $x$  aux points  $Q'_1$  et  $Q'_2$ . Et cette modification ne se présente que pour une seule valeur de  $T$ , du moins aussi longtemps que la courbe  $Q'_1 Q'_2$  présente cette propriété de n'être coupée qu'une seule fois par une droite perpendiculaire à l'axe des  $x$ .

La modification dans l'allure de la branche inférieure consiste en ceci, qu'à une certaine valeur de  $T$ , déterminée par la courbe  $Q'_1 Q'_2$ , la branche inférieure monte moins rapidement. La pression des trois phases s'élève alors plus rapidement que ne le faisait d'abord la branche inférieure. Au-dessous de la température à laquelle cette modification dans l'allure de la branche inférieure se manifeste, il y a déjà une pression de trois phases, mais pour la section considérée elle ne joue le rôle que d'une branche parasite. La partie de la courbe des trois phases qui se rapporte aux températures plus élevées est située dans la région instable, où elle se termine, c. à d. qu'elle est au-dessus de la nappe inférieure de la surface de saturation. Du moins si  $Q'_1 Q'_2$  n'est pas coupé une seconde fois pour la même valeur  $x$ , car dans ce cas il y a une seconde température, plus élevée, pour laquelle la courbe des trois phases s'abaisse au-dessous de la nappe inférieure et une seconde partie de la courbe devient branche parasite. Mais pour toutes les sections comprises entre  $Q'_1$  et  $Q'_2$  la nappe supérieure n'est pas modifiée.

La preuve de ce que nous venons d'avancer au sujet d'une modification dans la nappe inférieure est de nouveau fournie par les équations qui, après changements d'indices, peuvent s'écrire :

$$\frac{dp}{dT_{123}} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{21} \frac{dx_1}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{21}},$$

et

$$\frac{dp}{dT_{123}} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{31} \frac{dx_1}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{31}}.$$

Si, comme c'est le cas sur la courbe  $Q_1 Q_2$ , la courbe des trois phases pénètre dans la région hétérogène par élévation de température, on a  $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{123} > \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x$ , et comme  $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_r$  est négatif sur toute la nappe inférieure, puisque l'on suppose maintenant que le second composant a un  $T_p$  plus élevé que le premier,  $\frac{dx_1}{dT}$  est nécessairement négatif, ainsi que cela a d'ailleurs été dessiné pour la courbe  $Q_1 Q_2$ . Mais, ainsi que nous l'apprennent les propriétés d'une section  $p, x$  ou  $r, x$  de la surface de saturation pour une température donnée,  $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{31}$  a une valeur négative plus forte que  $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{21}$ . Donc  $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{123} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{31}}$  est plus grand que  $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{123} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{21}}$ .

La section de la surface, relative à l'équilibre 31, s'élève donc moins rapidement que la section 1 relative à l'équilibre 21. Et par le retour de  $x$  vers des valeurs plus petites, lorsque la température s'élève, la nappe 31 vient à la place de 21. Si la courbe des trois phases quitte de nouveau la région hétérogène à une deuxième température, plus élevée, et venait comme branche parasite sous la nappe inférieure, on aurait  $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{123} < \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x$ . Dans ces conditions la valeur de  $\frac{dx_1}{dT}$  est positive, puisque  $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_r$  reste négatif. Et  $\frac{dp}{dT_{123}} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{31}}$  est négatif, ainsi que  $\frac{dp}{dT_{123}} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{21}}$ ; mais la première différence est plus grande en valeur absolue que la seconde. De sorte que  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{21}}$  est plus petit que  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{31}}$ . Il vient donc une seconde brisure dans la section de la nappe inférieure, en vertu de laquelle la section monte moins rapidement, parce que le déplacement de  $x$  vers la droite, par élévation de température, fait venir la nappe 2,1 à la place de 3,1.

Bien qu'il soit bon d'examiner ces circonstances en détail, on n'en

a pas besoin pour savoir, quelle sera l'allure de la branche inférieure aux hautes températures par rapport à cette allure aux basses températures, dans le cas où il se présente une brisure dans cette branche. La simple remarque, que les deux branches qui se rencontrent doivent être situées l'une par rapport à l'autre de telle façon, que leurs prolongements, branches métastables, ne puissent pas être situées dans la région *homogène stable*, suffit pour cela, et il est évident qu'il serait impossible de satisfaire à cette règle, si dans la branche inférieure la ligne qui se présente aux températures élevées montait plus fort que la précédente. Mais pour la branche supérieure cette règle conduit à la conclusion, qu'une branche relative aux hautes températures doit au contraire s'élever plus rapidement.

L'application conséquente de cette règle ne présente pas de difficultés dans le cas de la fig. 40, et n'apprend rien de nouveau aussi longtemps que  $P_{ab}$  est plus haut que  $A$ , comme c'est le cas pour les mélanges d'éthane et d'alcools. Mais dans les cas étudiés par BÜCHNER, mélanges de  $CO_2$  et de liquides organiques, où  $P_{ab}$  est plus bas que  $T_{h_1}$ , elle doit conduire à ce que nous pourrions appeler une *double condensation* rétrograde. Notamment, aussi longtemps que  $P_{ab}$  est plus haut que  $T_{h_1}$ , la courbe des trois phases  $Q_1 Q_2 Q'_1 Q'_2$  peut rester toute entière sur la nappe supérieure de la surface de saturation, et donner lieu uniquement à une ascension plus rapide des branches supérieures des sections relatives à une valeur donnée de  $x$ . Au-dessus des températures où cette ascension plus rapide commence, la section a sa forme ordinaire, elle passe continûment dans la branche vapeur et ne présente qu'un point, où la tangente est perpendiculaire au plan  $T^v$ . La température, à laquelle la branche supérieure commence tout à coup à s'élever plus rapidement, est donnée pour chaque section par la valeur de  $T$ , correspondant aux points de la courbe pointillée, qui doit toutefois être interrompue avant le point où  $x$  atteint sa valeur minima. Des sections faites à droite de  $Q'_2$  et à gauche de  $Q'_1$  ne présentent aucune modification, mais celles comprises entre  $Q'_2$  et  $Q'_1$  présentent la brisure dans la nappe supérieure, à des températures d'autant plus basses que l'on est plus près du point  $Q'_1$ . Dans chacune de ces sections l'intersection avec la nappe des trois phases est située en partie au-dessus de la branche supérieure, et cette partie appartient à des températures relativement basses. La portion supérieure de cette courbe d'intersection se trouve et se termine dans la région hétérogène. Pour la section  $Q_1$  cette intersection

est située toute entière dans cette région et sa direction initiale en  $Q_1$  est tangente à la branche supérieure de la section de  $Q_1$ , telle qu'elle continue sans modification aux températures plus basses. Pour les sections comprises entre  $Q_1$  et  $Q_2$  le point d'intersection de la nappe supérieure avec la ligne des trois phases correspond à des températures d'autant plus élevées, que l'on se rapproche davantage du point  $Q_2$ . La portion inférieure de la ligne des trois phases est alors plus basse que cette branche supérieure et la portion supérieure viendrait au-dessus; mais le changement brusque de direction qui accompagne cette intersection est tellement grand, que cette portion supérieure de la ligne des trois phases reste également dans ce domaine hétérogène. Si l'on veut donc conserver une section, faite entre  $Q_1$  et  $Q_2$ , dans l'état liquide homogène, on doit toujours prendre une pression plus grande que celle du système des trois phases, sauf pour le liquide représenté par le point d'intersection. Pour l'intersection  $Q_2$ , la ligne des trois phases est toute entière dans la région hétérogène non modifiée, et elle touche la branche supérieure au point le plus élevé. Pour les sections faites à gauche de  $Q_2$  la partie supérieure de la ligne des trois phases est de nouveau au-dessus de la branche supérieure et comme telle elle a perdu sa signification. Ces sections aussi présentent le changement brusque de direction, par lequel elles s'élèvent plus rapidement, mais cela à des températures d'autant plus basses, que l'on s'avance davantage vers la gauche. Pour la section du point  $Q_1$ , la ligne des trois phases est alors toute entière au-dessus de la nappe supérieure.

Ainsi donc, aussi longtemps que la ligne des trois phases ne coupe sur toute la largeur que la nappe supérieure, il n'y a pas d'autre complication; et tel peut être le cas si  $P_{ab} > T_{k1}$ . Mais même dans ce cas il peut arriver que du côté gauche l'intersection se produise en des points de la nappe inférieure. Il *doit* en être ainsi si  $P_{ab} > T_{k1}$ . Et dans le passage du point d'intersection de la nappe supérieure vers la nappe inférieure on voit se présenter la complication dont je désire parler; on la comprendra peut-être mieux, lorsque je considérerai les propriétés des sections  $p, x$  de la surface de saturation, donc des sections à température constante.

Figurons-nous une parcelle section  $p, x$  à une température un peu plus basse seulement que  $T_{k1}$ ; abstraction faite de la ligne exprimant l'équilibre entre les deux liquides, la branche supérieure a la forme bien connue, avec un minimum et un maximum entre  $x_2$  et  $x_3$ ; il y a un

système de trois phases puisque  $P_{ab} < T_{k1}$ . La troisième phase est située sur la branche inférieure pour  $x_1 < x_2 < x_3$ , et la valeur de  $\frac{dx_1}{dT}$  est

déjà positive, si aux hautes températures  $\frac{dp}{dT_{123}} < \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_1}$ . A une température un peu plus élevée que  $T_{k1}$  la courbe  $p, x$  s'est détaché de l'axe

$x = 0$  et présente un point où  $\frac{dp}{dx} = \infty$ , donc  $v_{21} = 0$ . Mais le point 1

est encore situé sur la nappe inférieure. Or, on pourrait croire, et j'ai moi-même partagé un moment cette opinion, — je dois même avoir fait des figures qui étaient d'accord avec cette manière de voir —, que par élévation de température la point de contact critique pour l'équilibre 2,1 devait se déplacer tellement vers des valeurs plus grandes de  $x_1$ , qu'il coïnciderait avec la phase vapeur coexistante; et alors, pour pouvoir comprendre les branches métastables dans la région hétérogène, la troisième phase coexistante serait en même temps point de contact critique pour l'équilibre 3,1. Si cela était possible, à une température plus élevée encore la troisième phase viendrait sur la nappe supérieure, et il ne serait pas question de complication dans ce cas. Mais si nous examinons quelle est la signification de ce concours de circonstances, nous constatons qu'il ne peut pas se produire. Je ferai remarquer d'abord, que dire que  $v_{21} = 0$  revient à poser aussi  $v_{31} = 0$  est une assertion qui devrait être démontrée, et qu'on ne peut pas admettre comme preuve cet argument, qu' „autrement il se présenterait de nouvelles complications." Mais nous pouvons reconnaître directement que les deux conditions  $v_{21} = 0$  et  $v_{31} = 0$  sont incompatibles. On aurait alors

$$\frac{v_3 - v_1}{x_3 - x_1} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_{\rho T} = 0 \text{ et en même temps } \frac{v_3 - v_1}{x_3 - x_1} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_{\rho T} = 0.$$

Ou bien la tangente à l'isobare au point  $x_1$  devrait passer à la fois par le point  $x_2$  et par le point  $x_3$ , et cette isobare devrait être à la fois l'isobare de ces deux derniers points, et les trois points 1, 2 et 3 devraient être situés sur une même droite dans le diagramme  $x, v$ . Si l'on trace l'allure de l'isobare pour  $v_{21} = 0$ , on trouve tout naturellement la possibilité de l'existence de cette condition à des températures supérieures à  $T_k$ . De même pour  $v_{31} = 0$ . Mais, pour que ces deux conditions soient remplies en même temps, les deux isobares devraient présenter de nouveaux points d'inflexion, et cette circonstance peut être considérée comme tout à fait anormale. D'ailleurs, il y a plus. Il faudrait aussi que

$\frac{d\rho}{dT_{123}} = \infty$ , car alors le dénominateur  $\frac{v_2 - v_1}{v_2 - x_1} - \frac{v_3 - v_1}{v_3 - x_1}$  s'anulle; et, si l'on voulait échapper à cette éventualité, il faudrait faire une nouvelle hypothèse tout aussi arbitraire, savoir  $\frac{v_2 - v_1}{v_2 - x_1} = \frac{v_3 - v_1}{v_3 - x_1}$ . Aussi, je n'hésite pas à rejeter comme erronée cette assertion, que  $v_{21} = 0$  coïnciderait avec  $v_{31} = 0$ . Il ne reste donc plus qu'à admettre que, dans la contraction de la nappe d'équilibre 2,1 par élévation de température, cette nappe passe par le point critique de la nappe 3,1, avant de se cacher sous cette nappe 3,1. De cette façon la troisième phase vient de dessous la nappe 3,1 et passe au-dessus. Cela signifie qu'à une température un peu plus élevée encore une ligne verticale, correspondant à une valeur de  $x$  un peu plus grande que celle du point critique de 3,1, peut couper 4 fois la nappe de saturation complète. Et si l'on choisit les circonstances de telle façon, que la valeur considérée de  $x$  soit plus petite que celle du point de plissement de l'équilibre 2,1, la condensation rétrograde doit se présenter deux fois.

La fig. 41<sup>a</sup> représente schématiquement la ligne  $p, x$  dans le voisinage de  $T_{k1}$ . La discontinuité des deux branches vapeur, qui s'entre-croisent au point 1, est telle que la branche, qui appartient à l'équilibre 3,1, s'abaisse plus rapidement que celle appartenant à l'équilibre 2,1.

$$\text{Or, } \left(\frac{dn}{dx_1}\right)_{31} = \frac{\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2}\right)_{pT}}{\frac{v_{31}}{v_3 - x}}, \text{ et de même } \left(\frac{d\rho}{dx_1}\right)_{21} = \frac{\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2}\right)_{pT}}{\frac{v_{21}}{x_2 - x_1}}.$$

Lorsque  $\frac{v_{31}}{v_3 - x_1}$  est devenu nul,  $\left(\frac{d\rho}{dx_1}\right)_{31}$  est devenu égal à  $-\infty$  et la valeur de  $\left(\frac{d\rho}{dx_2}\right)_{21}$  est très grande et négative. En d'autres termes, si  $v_{31} = 0$ , la valeur de  $v_{21}$  est encore négative, bien que petite. Cela résulte d'ailleurs de l'allure bien connue des isobares. L'isobare, qui passe par le point 3, tourne en ce point sa convexité vers l'axe  $v$ ; dans sa marche vers le point 1 elle présente un point d'inflexion et touche en ce point la ligne qui relie les points 3 et 1. Mais alors le point 2 est tel, que

$$\frac{v_{21}}{x_2 - x_1} = \frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \left( \frac{dv_1}{dx_1} \right)_{p,T} = \frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \frac{v_3 - v_1}{x_3 - x_1}$$

est négatif. Dans le fig. 41<sup>b</sup> la ligne  $p, x$  est tracée pour la température à laquelle il en est ainsi. A une température un peu plus élevée encore

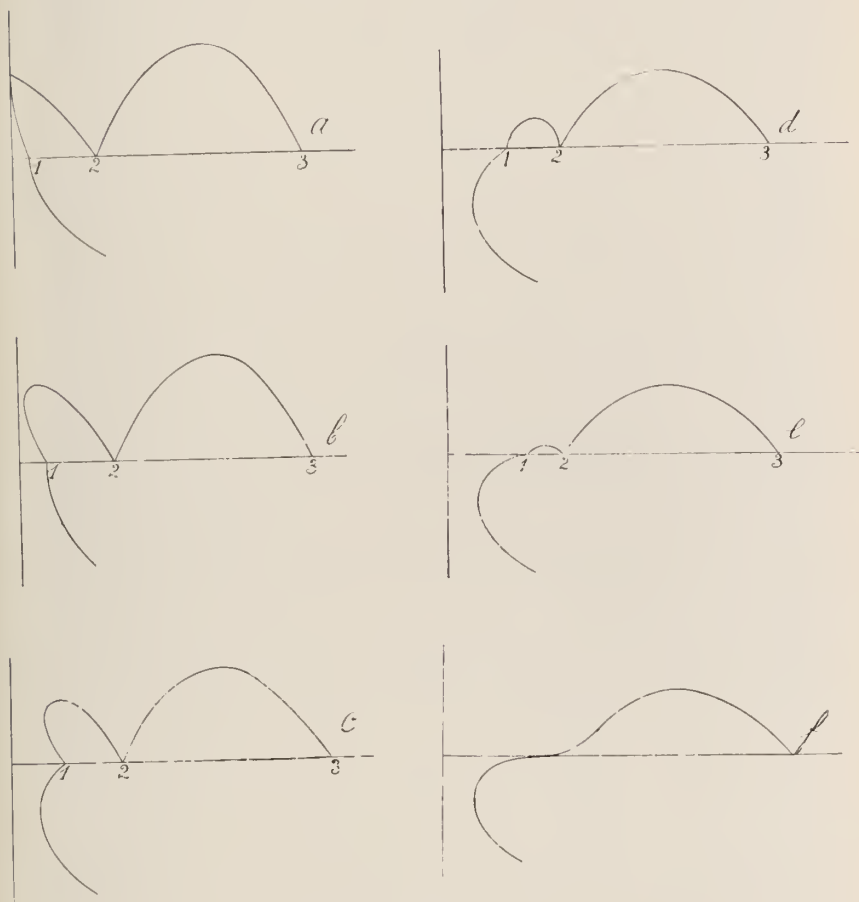


Fig. 41.

la ligne  $p, x$  a la forme de la fig. 41<sup>c</sup>. Dans ces conditions les mélanges, pour lesquels  $x < x_1$ , peuvent présenter la double condensation rétrograde. Un cas très favorable, sinon le plus favorable, est celui où les points pour lesquels  $r_{31} = 0$  et  $v_{21} = 0$  sont placés sur une même droite perpendiculaire à l'axe des  $x$ . A une température un peu plus

haute, lorsque la ligne  $p, x$  a pris la forme fig. 41<sup>d</sup>, la possibilité d'une double condensation rétrograde a disparu. Alors  $v_{21} = 0$  et  $\frac{v_{31}}{x_3 - x_1} - \left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{pT} = \frac{v_3 - v_1}{x_3 - x_1} - \frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1}$  est positif. Le dénominateur de  $\frac{dp}{dT_{123}}$  a donc toujours le même signe, et ne passe donc pas par zéro. Mais, comme  $\frac{v_{31}}{x_3 - x_1}$  est positif,  $\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_{31}$  est également devenu positif. Les figg. 41<sup>e</sup> et 41<sup>f</sup> n'ont pas besoin d'explication.

L'expérience sera-t-elle en état de montrer la double condensation rétrograde? C'est ce que des recherches futures devront apprendre. Le fait qu'elle ne peut se présenter avec certitude que pour des valeurs de  $x$  assez petites, pour être non seulement inférieures à  $x_1$ , mais encore à la valeur de  $x$  qui correspond au point de plissement pour l'équilibre 2,1, et la circonstance qui fait que pour des différences aussi faibles dans la valeur de  $x$  la masse condensée est excessivement petite, augmenteront certainement la difficulté de l'observation. On devra d'ailleurs choisir des cas où l'apparition de l'état solide ne constitue pas un empêchement. On pourrait toujours essayer de montrer, qu'après la fin de la première condensation rétrograde pour l'équilibre 3,1 une augmentation ultérieure de pression entraîne une nouvelle condensation. Déjà l'apparition de cette nouvelle condensation, après la fin de la première, pourrait être considérée comme une importante contribution à nos connaissances des phénomènes compliqués présentés par les mélanges binaires imparfaits. Et l'on peut considérer comme surprenant que, lorsque la possibilité d'une séparation en deux phases, aussi différentes par la teneur que les états 1 à 3, a cessé, une pression plus élevée encore rend possible une séparation en deux phases aussi peu différentes que les états 1 et 2. Les valeurs  $n = 1$  et  $\frac{\mu_{k2}}{\rho_{k1}} = \frac{1}{2}$  conviendraient peut-être bien.

Pour arriver à ces résultats, on aurait peut-être pu faire usage des propriétés des sections  $p, T$  de la surface de saturation; c'est d'ailleurs par une application conséquente des règles relatives au changement introduit dans la direction, lorsqu'une pareille section  $p, T$  est coupée par la nappe des trois phases, que je suis arrivé à ces résultats. Comme la complication n'existe que dans les sections à la gauche de  $Q_2$ , nous nous bornerons dans la suite à examiner ces sections. C'est ainsi que pour une valeur de  $x$  un peu plus petite que celle de  $Q_2$  la branche supé-

rieure sera coupée par la courbe des trois phases, notamment à une température plus élevée que celle du point de plissement de cette section.

En un pareil point on a donc que  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x$  a une petite valeur, voire même une valeur négative. Mais, quelle que puisse être la valeur de cette grandeur, à la température de l'intersection avec la ligne  $p_{123}$  la branche supérieure changera brusquement de direction, notamment de telle façon qu'après l'intersection  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x$  est plus grand qu'avant. Si  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x$  était nul avant l'intersection, cette grandeur serait de nouveau positive après. Si pour une section relative à un  $x$  encore plus petit elle était négative, elle le serait moins après l'intersection, ou peut-être même positive. Si l'intersection se produisait au point critique, donc  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x = -\infty$ , de sorte que la branche supérieure tout entière aurait atteint son plein développement, au moment où la brisure se produit, la direction coïnciderait avec la précédente, c.à d. que  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x$  resterait égal à  $-\infty$ , ou bien cette grandeur serait négative; c'est de cette conclusion que dépendent les propriétés des sections suivantes. Or, la première hypothèse est exclue, car elle exige que  $v_{21}$  et  $v_{31}$  soient nuls en même temps. Mais il faut alors que pour les sections suivantes aussi le point d'intersection avec la ligne des trois phases soit situé sur la branche inférieure de la nappe 2,1 et sur la branche supérieure de la nappe 3,1. Cela continue ainsi jusqu'à ce qu'au point d'intersection la valeur de  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_{31}} = \infty$ . Il y a donc des sections pour lesquelles une ligne perpendiculaire au plan  $T, x$  peut couper 4 fois la surface de saturation.

Dans la fig. 42 j'ai représenté à une échelle élargie la grandeur  $T - T_{k1}$  comme fonction de  $x$  pour la ligne des points de plissement, pour  $v_{21} = 0$  (ligne des points de contact de l'équilibre 2,1), pour  $v_{31} = 0$  (ligne des points de contact de l'équilibre 3,1) et pour la phase vapeur de la courbe des trois phases. Ce n'est que pour la valeur de  $x$  comprise entre les points, où  $v_{31} = 0$  et  $v_{21} = 0$  coupent la courbe pointillée (phase vapeur), que le phénomène en question se présente.

Là où les courbes  $v_{21} = 0$  et  $v_{31} = 0$  s'entrecoupent, la valeur de  $x$  pour le  $T - T_1$  qui appartient au point d'intersection est la même, mais la valeur de la pression est différente. Pour  $v_{21} = 0$ ,  $p$  est plus grand

que pour  $v_{31} = 0$ . Et cela est parfaitement d'accord avec ce que nous savons au sujet de l'allure des isobares, ainsi que je vais le mettre en lumière. Comme la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  est fermée en un point critique, puisqu'il s'agit de températures supérieures à  $T_{k1}$ , il y a un lieu géomé-

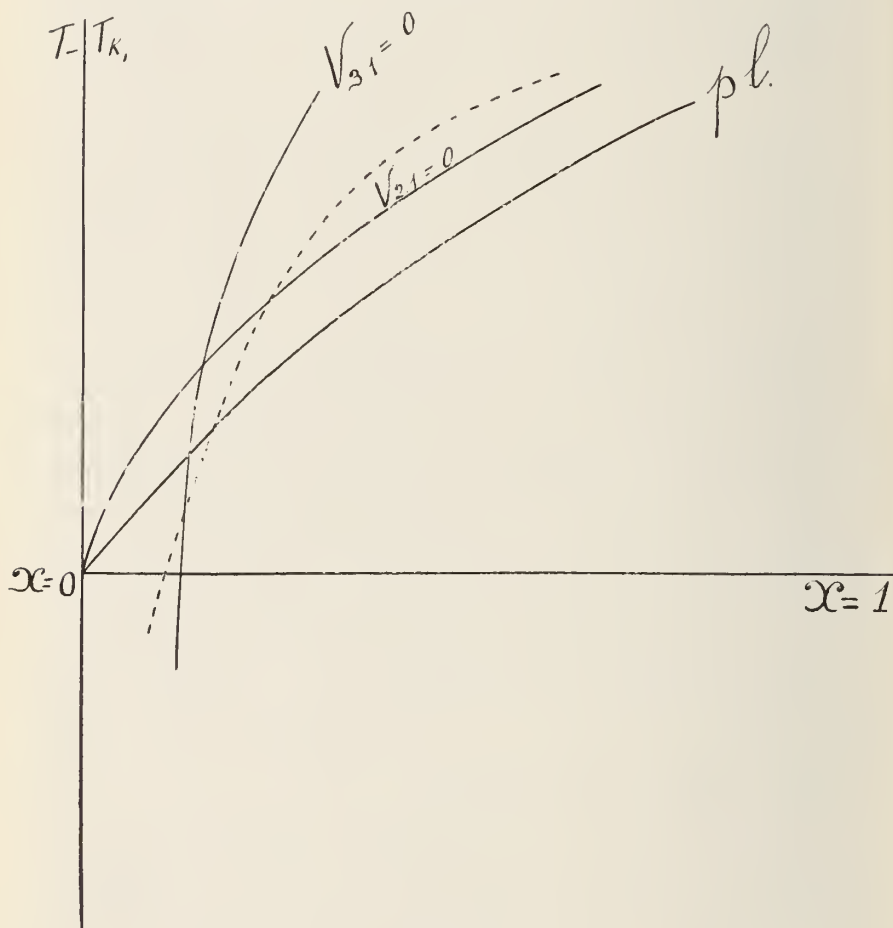


Fig. 42.

trique de points d'inflexion des isobares, et ce lieu passe par ce point critique et coïncide en grands traits avec les points critiques des mélanges à petite valeur de  $x$ . Si nous nous figurons maintenant que nous ayons tracé les isobares successives, à commencer par celle du point où  $\frac{dp}{dv} = 0$

est fermé, ces isobares ont leurs points d'inflexion à des valeurs de  $x$  de plus en plus petites. Prenons maintenant le point où  $r_{31} = 0$  et traçons l'isobare passant par ce point ainsi que la tangente à cette isobare; cette tangente doit passer par le point 3, ce qui n'est possible, que si le point d'inflexion est compris entre 1 et 3. Si nous prenons ensuite le point où  $r_{21} = 0$ , donc sur une isobare plus élevée, et que nous traçons de nouveau en ce point une tangente à cette nouvelle isobare, le point de tangence étant plus rapproché du point d'inflexion, la tangente sera dirigée vers un point 2 plus rapproché de 1 que 3.

Il résulte du dessin correspondant au cas traité, que la pression du système des trois phases est plus faible que la tension de vapeur du premier composant à la même température. Or, on a fait souvent des observations, qui semblent donner au contraire une valeur plus grande pour la pression des trois phases. Si ce résultat est réel et ne résulte pas d'erreurs d'expérimentation, les circonstances doivent être autres que nous ne l'avons supposé ci-devant. Aussi ai-je cherché à trouver une explication pour un pareil phénomène. Si l'on suppose qu'un système de trois phases peut se présenter aussi dans un système à minimum de  $T_k$ , il faut que  $\mu_{123}$  soit en effet toujours plus grand que la tension de vapeur de chacun des composants à la même température. Et bien qu'il y ait des arguments à invoquer contre une pareille possibilité, arguments que je ne considère pas comme dénués d'importance, je ne les ai pas tenus pour décisifs et j'ai examiné quelles seraient les autres circonstances dans l'allure de la pression des trois phases.

La première représentation de la surface  $\psi$ , que j'ai déjà donnée dans ma théorie moléculaire, admettait cette possibilité, et dans la fig. 11 de ces contributions j'y ai fait directement allusion. Je ferai toutefois remarquer immédiatement, qu'alors la plus haute température, à laquelle une pression de trois phases est encore possible, doit être inférieure à  $T_{k1}$ .

À une température plus basse, la figure  $p, x$  se compose de deux branches, qui partent de  $\mu_1$  et sont dirigées vers le haut. Elle montre également deux branches partant de  $\mu_2, \mu_2$  devant être considéré comme beaucoup plus petit que  $\mu_1$ . Là où les deux branches vapeur s'entrecoupent ou à la phase vapeur coexistante. Représentons de nouveau par  $x_1$  la composition de cette phase. Une ligne horizontale, menée par ce point d'intersection, contient les points qui représentent les deux phases liquides coexistantes, à compositions  $x_2$  et  $x_3$ . Nous avons alors

$x_2 < x_1 < x_3$ . Complétons la figure en y ajoutant la ligne, rapidement montante, représentant l'équilibre 2,3. Nous avons alors toujours

$$\frac{v_{12}}{x_1 - x_2} > \frac{v_{32}}{x_3 - x_2}.$$

Par élévation de température les branches émanant de  $\rho_1$  se contractent, et tout près de  $T_{k1}$  il faut qu'elles se soient retirées presque complètement dans l'axe  $x = 0$ , et se soient donc détachées de la partie restante de la figure  $p, x$ . Il y a donc une température, inférieure notamment à  $T_{k1}$ , où le système des trois phases cesse d'exister. Ce qui reste alors à droite, c'est une courbe continue pour l'équilibre 3,2. Si nous examinons plus en détail les circonstances qui se présentent dans ce détachement, nous observons que, si la ligne d'équilibre 2,3 est verticale, c. à d. si  $v_{32} = 0$ ,  $\frac{v_{12}}{x_1 - x_2}$  est positif, donc aussi  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{12}$ . Là

où la courbe qui tend vers l'axe des  $x$  est verticale, la valeur de  $\frac{dp}{dx}$  est négative pour l'équilibre 2,3. Et lorsque les deux points 2 et 1 coïncident, il y a dans la partie de droite un nouveau point pour lequel  $\frac{dp}{dx}$

et  $\frac{d^2p}{dx^2}$  sont nuls; seulement, contrairement à ce qui avait lieu tantôt,

ce point se trouve près de la branche inférieure. A une température un peu plus élevée que celle où se produit le détachement, il y a de nouveau des valeurs de  $x$ , où une ligne perpendiculaire à l'axe présente 4 points d'intersection avec les deux branches séparées. Sous une pression plus basse on rencontre alors des phénomènes de condensation pour l'équilibre 1,2 et sous une pression plus élevée pour l'équilibre 3,2. Entre ces pressions il y a homogénéité.

Si l'on demande encore quelle est dans ce cas l'allure de la projection  $T_x$  de la ligne des points de plissement et de la ligne des trois phases, nous indiquerons immédiatement une différence avec la fig. 40, notamment ceci, que du côté gauche la branche vapeur correspond à une valeur de  $x$  non pas plus petite, mais plus grande que la branche liquide. La fig. 43 est une représentation schématique des deux lignes, dans l'hypothèse que le système des trois phases ne subsiste pas jusqu'à  $T = 0$ . La ligne pleine, qui commence en  $A$ , s'abaisse jusqu'à  $Q_2$ , remonte jusqu'à  $P_{cl}$  et redescend jusqu'à  $P_{vl}$  pour remonter ensuite jusqu'au point critique du second composant, est la ligne de plissement. Compa-

rant avec la fig. 40 on voit donc que la portion ascendante  $AP_{cd}$  de la figure présente encore un minimum ; puis on suppose qu'il est possible,

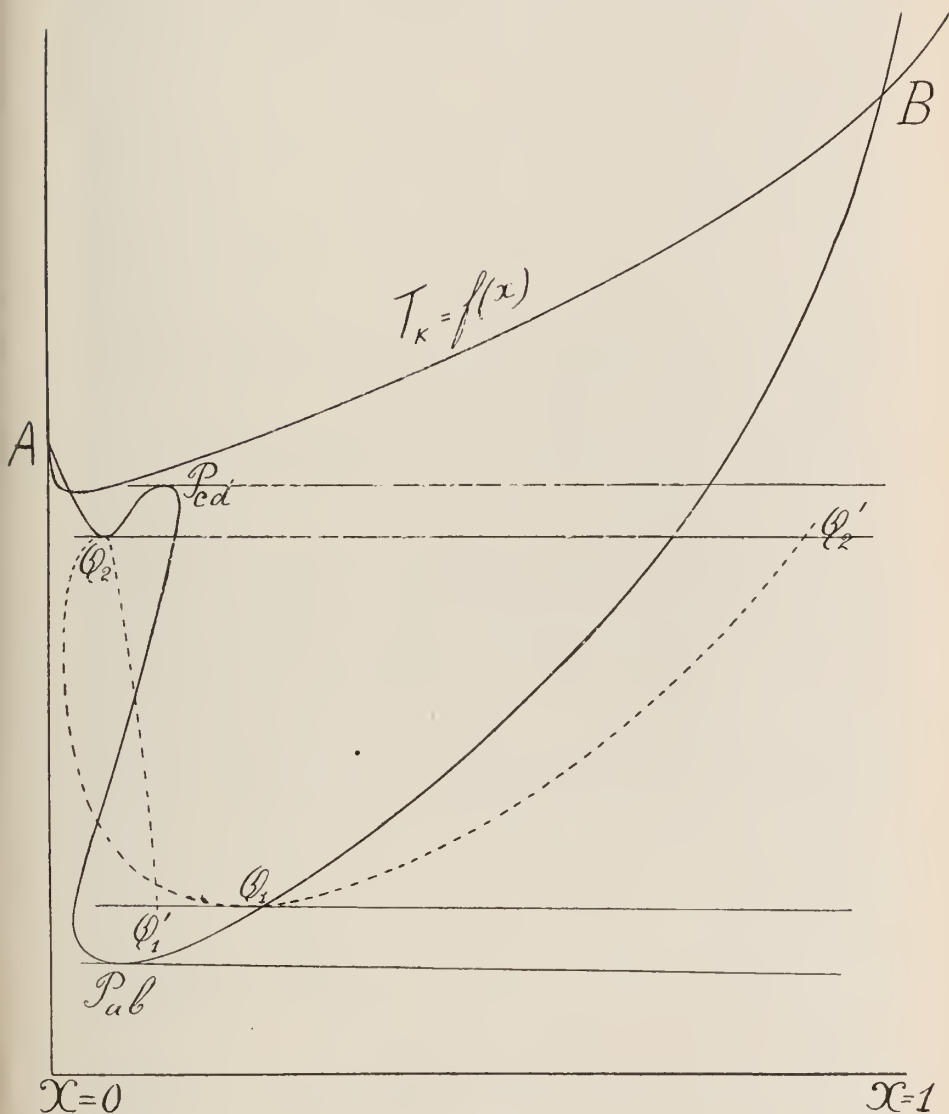


Fig. 43.

que la branche descendante de cette figure présente un maximum et un minimum de  $x$ . La portion  $AQ_2$  contient les points de plissement réali-

sables de la petite branche qui se retire dans l'axe des  $x$ , après s'être détachée de la portion de droite des lignes  $p_1x$ . A la température indiquée par  $Q_2$  il y a une réunion des deux parties, que l'on ne peut pas appeler toutefois un contact. Puis les lignes spinodales et binodales se coupent en un même point, tandis qu'au-dessus de  $T_{Q_2}$  ces lignes restent éloignées les unes des autres.

Il se présente donc ici une circonstance que l'on rencontre toujours dans les mélanges à minimum de  $T_h$ . Lorsque la température passe d'une valeur inférieure à  $T_{Q_2}$  à une valeur supérieure, on rencontre deux points de plissement réalisables. Un des deux a déjà été nommé, mais le second est situé dans la partie de droite, notablement plus grande. Bien que nous le traitions de réalisable, il ne se montre pas, mais reste caché sous l'équilibre plus stable 3,2. Si des phénomènes de retard pouvaient se manifester, il serait réalisable, — une circonstance qui se présente toujours, lorsque dans les équilibres de trois phases il se produit une scission de la ligne spinodale. Ces points de plissement sont situés sur la branche  $Q_2 P_{crit}$ .

Pour examiner le reste de la ligne des points de plissement, nous commencerons en  $P_{ab}$ . A la température de ce point il se forme un point de plissement double hétérogène, et à mesure que la température s'élève ces deux points de plissement vont en s'écartant l'un de l'autre. Cela donne la branche qui monte à la droite de  $P_{ab}$  et se termine au point critique de la seconde composante, et la branche de gauche, qui contient le point de plissement caché. Au commencement nous pouvons considérer ce point de plissement caché comme appartenant à la partie réalisable de la branche de droite; nous pouvons le faire notamment, jusqu'à ce que nous ayons atteint la température à laquelle se produit, ce que j'ai appelé „une transformation d'un pli latéral en pli principal et inversement.”

Or, la nappe liquide 2;3 commence par appartenir au pli latéral et cela reste longtemps ainsi; et au point de plissement situé sur cette nappe il appartient toujours un point de plissement caché. Mais aux températures qui se rapprochent de  $T_{h_1}$  l'équilibre 2,3 doit déjà appartenir au pli principal et l'on doit considérer la nappe 2,1 comme contenant les plis latéraux; alors le point de plissement caché appartient à cette dernière nappe, et le point de plissement situé sur la branche  $Q_2 P_{crit}$  forme avec le point de plissement caché un système conjugué. A la température du point de scission des lignes spinodales il faut donc

que les points, qui constituent ce couple, soient encore écartés l'un de l'autre. A une température plus élevée, celle de  $P_{cd}$  dans la figure, ils coïncident. Une des conséquences de cette transformation de la partie de gauche en pli latéral, et inversement de la partie de droite en pli principal, c'est p. ex. que les branches métastable et instable de 2,3 forment, aux températures plus élevées et du côté gauche, une ligne continue, présentant un minimum de pression du côté de 2 et un maximum de pression du côté de 1, tandis que ces mêmes branches pour l'équilibre 2,1 offrent la forme compliquée caractéristique du pli latéral, et sur laquelle on trouve un point de plissement caché.

Dans la fig. 43 la courbe des trois phases est représentée par  $Q'_1 Q_2 Q_1 Q'_2$ . La branche  $Q'_1 Q_2$  est la branche vapeur. Au point de vue de certaines particularités il faudra distinguer, suivant que le 1<sup>er</sup> composant, celui pour lequel  $T_{k_1} < T_{k_2}$ , a la plus petite ou la plus grande valeur de  $b$ . Mais avant d'entrer dans ces détails il vaut peut être mieux d'attendre, que des recherches expérimentales directes aient fourni des données à ce sujet.

Pour ce qui regarde la projection  $p, x$  de la ligne de plissement et de la ligne des trois phases, il suffit de remarquer que, si  $\frac{dT}{dx} = 0$  on a aussi  $\frac{dp}{dx} = 0$ . D'ailleurs, il peut se présenter encore un maximum de  $p_{pl}$  du côté du 2<sup>d</sup> composant, si  $\frac{dp_{pl}}{dT} = 0$ .

Une dernière remarque encore. Si le système des trois phases apparaît au-dessus de  $T_{k_1}$ , l'existence d'une double condensation rétrograde dépend de la circonstance suivante. Figurons-nous que nous ayons dessiné la courbe  $p, x$  relative à  $T_{Q_1}$ , dont la forme bouclée est bien connue; si le système des trois phases prend naissance en un point plus bas que le point de contact critique, il faut que la double condensation rétrograde se manifeste à une température plus élevée. Dans le cas contraire elle ne se manifeste pas.

#### SCISSON DE LA LIGNE SPINODALE.

J'ai examiné dans le deux chapitres précédents quelques formes de lignes de plissement dans le cas de mélanges liquides imparfaitement miscibles. J'avais interrompu l'examen de la question, de savoir com-

ment ces formes dépendent des valeurs possibles de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ , pour décrire plus en détail les formes que la théorie attribue à ces lignes de plissement. Et dans cette description j'ai abandonné pour un moment, surtout dans le cas de la fig. 41, mes réserves au sujet du point de savoir si cette ligne de plissement peut se présenter dans le cas où  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  seraient positifs. Il faut donc que je revienne sur ce point. Mais, comme il y a encore un autre cas très important de miscibilité imparfaite qui peut se présenter, et qui est même déjà connu, du moins partiellement, avant de reprendre l'étude ainsi interrompue, je veux d'abord décrire encore cette forme et la soumettre à un examen détaillé.

On rencontre plus d'une fois dans les mélanges binaires le cas d'une scission d'une ligne spinodale en deux parties. Il se forme dans ce cas deux points de plissement *homogènes*, pour employer la terminologie de M. KORTEWEG. Le premier exemple d'une pareille scission, nous l'avons rencontré autrefois pour des liquides parfaitement miscibles, dans le cas où il y a un minimum de  $T_k$ . Je crois pouvoir admettre que ce cas est parfaitement connu. Il y a alors un minimum de température de plissement, lequel n'est pas bien plus élevé que la valeur minima de  $T_k$ , et qui correspond à un système de valeurs de  $x$  et  $v$  peu différent de celui, correspondant au minimum de  $T_k$ . Au moment où ces points de plissement prennent naissance, nous pouvons les considérer comme formant un *couple*, mais plus loin il n'y a aucune raison de les considérer comme appartenant l'un à l'autre. En ce moment  $\frac{dp}{dT}$  est d'ailleurs  $= \infty$  pour la ligne de plissement, puisque  $\frac{d^2v}{dx^2} = 0$ ; ensuite  $\frac{dT}{dx} = 0$ . Mais  $\frac{dp}{dx} = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dT}{dx} = 0 \times \infty$ , et  $p$  n'a ni minimum ni maximum. Le cas où  $T_k$  passerait par un maximum, en quel cas le pli se concentrerait en un seul point, je n'en parlerai pas, puisqu'il n'est pas connu pour des substances normales. Comme l'équation différentielle de la ligne spinodale peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{p=q} \frac{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p}, \quad ^1)$$

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 13, 61, 1908.

et qu'au point de scission  $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin}$  est indéterminé, il faut qu'en un tel point on ait à la fois  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$  et  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$ . La condition pour qu'un point de la ligne spinodale soit un point de scission, c'est donc qu'en ce point les lignes  $p$  et les lignes  $q$  présentent des points d'inflexion. Si donc nous voulons connaître les cas où la scission de la ligne spinodale peut se produire, nous devons déterminer l'allure des lignes  $p$  et  $q$ , examiner où se coupent les lieux géométriques représentés par  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$  et  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$ , et nous demander si la ligne spinodale peut passer par un tel point. Les expressions en  $x, v, T$  de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$  et  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$  sont tellement compliquées, qu'il me paraît à peu près impossible d'en déduire l'allure de ces courbes; mais, comme il s'agit uniquement de se faire une idée des points où ces courbes se coupent, la fig. 1, où l'allure générale des lignes  $p$  est représentée, ainsi que les figures suivantes, où est représentée l'allure générale des lignes  $q$ , nous fournissent des données suffisantes. D'ailleurs la plupart des propriétés que nous avons à examiner ont déjà été étudiées en divers chapitres de ces contributions, et pour le but que je me propose il sera nécessaire de rassembler les remarques disséminées çà et là et peut-être de les préciser davantage.

Pour ce qui regarde l'allure de la courbe  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ , nous savons que le point où  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$  coupe la courbe  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ , et spécialement le point d'intersection ayant la plus petite valeur de  $x$ , est un point double de cette courbe (bouclée). Par ce point passe une branche, s'étendant vers la gauche et vers la droite; cette branche reste à l'intérieur de  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ , mais passe par le point double de  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ , lorsque la température est égale à la valeur minima de  $T_k$ , et elle conserve son allure régulière lorsque  $T$  est plus élevé et que  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$  s'est séparé en deux fragments; dans ce cas elle traverse les points critiques de  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ . A quelque distance, pas très petite, de la boucle de

$\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ , la branche que nous considérons ici passe à peu près par les points critiques des mélanges, considérés comme des substances simples. Mais de ce même point d'intersection partent deux autres branches encore vers les petits volumes. Ces branches sont placées de part et d'autre de la courbe  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$  et doivent être finalement emportées par ces courbes vers la droite.

La branche de droite passe toujours par le point, où  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$  a un minimum de volume. Une ligne  $p = \text{Cte}$  tourne sa concavité vers l'axe des  $x$  entre les points où elle coupe ces deux branches de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ . Mais c'est l'allure de la ligne  $v = b$  qui détermine  $x$ ; pour une valeur suffisamment élevée de  $p$ , ces deux points coïncident oui ou non; dans le cas de coïncidence la portion de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ , qui part du point double pour aller vers des volumes plus petits, forme une courbe fermée. Si la ligne  $v = b$  est une droite, ainsi que nous l'avons admis dans nos calculs pour plus de simplicité, la coïncidence est exclue ou tout au moins incertaine. Mais si, comme il est plus probable,  $\left(\frac{d^2b}{dx^2}\right)$  a une valeur positive, pour  $p = \infty$  la ligne  $p$  tourne sur toute sa largeur sa convexité vers l'axe des  $x$ , et ne coupe plus la ligne  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ . Nous concluons alors que la portion de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ , qui va du point double vers de petits volumes, est fermée et que toute la courbe  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$  forme une seule courbe continue, avec un noeud au point précité. Par élévation de température cette courbe subit un changement de forme, que pour notre but nous n'avons pas besoin d'examiner dans tous ses détails.

Décrivons de même en grands traits l'allure de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$ . Pour cette courbe aussi la présence de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$  est de la plus haute importance. Si cette ligne est présente et qu'elle coupe  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_v = 0$ , ce qui

se produit alors en deux points, le point d'intersection de gauche est de nouveau un point double pour  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$ . De ce nœud partent deux branches, qui restent dans le domaine où  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_r$  est négatif. La branche de gauche, qui se dirige vers de grandes valeurs de  $v$ , reste donc à droite de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$  et s'éloigne de cette ligne; la branche de droite passe par le point de  $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_v = 0$ , où cette dernière courbe présente un minimum de volume, et elle continue à suivre la ligne  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$  dans son allure à une certaine distance variable. Les deux autres branches qui partent du nœud de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$  forment à leur tour une courbe fermée, située à gauche de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$  et qui doit passer par le point où  $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_v = 0$  a son volume minimum. La fig. 25, où  $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_v = 0$  est à gauche de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ , représente le cas où  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$  ne représente plus une ligne bouclée. La courbe fermée, la boucle, s'est séparée du reste de la courbe. Cette dernière partie, que la fig. 25 ne montre pas, forme donc une courbe continue dans la région où  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v < 0$  et suit à une certaine distance variable la ligne  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ . La boucle passe par le maximum et le minimum de volume de  $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_v = 0$  (une circonstance qui m'a échappé dans le tracé de la fig. 25, où  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$  a été placé à tort à la droite de  $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_v = 0$ ) et selon toute probabilité elle se ferme à la gauche de cette courbe. Dans la fig. 44 j'ai tracé l'allure des deux courbes  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$  et  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$ , dans le cas où  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_r = 0$  coupe à la fois  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_x = 0$  et  $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_v = 0$ , tandis que dans la fig. 25 la boucle

de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$  a disparu, de sorte qu'une portion fermée de cette courbe s'est détachée du reste et se trouve à la gauche de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ .

Si nous nous demandons maintenant où les courbes  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right) = 0$  et  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$  s'entrecoupent, nous constatons que cette intersection ne peut se produire que dans le voisinage de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$  et notamment à la gauche du point où cette courbe présente un minimum de volume. Et comme c'est là aussi l'endroit où se présente le minimum de  $T_k$ , nous pouvons nous attendre à trouver une scission de la ligne binodale dans des mélanges pour lesquels  $T_k$  passe par un minimum.

Une première possibilité d'intersection des deux courbes se présente au-dessous de la branche supérieure de  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$  à droite de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ . On l'observe dans le cas, déjà connu depuis longtemps, d'un minimum de température de plissement pour des substances parfaitement miscibles. Nous reconnaissons que la ligne spinodale peut aussi passer par ce point d'intersection, et que les lignes  $p$  et  $q$  peuvent donc se toucher mutuellement, en songeant qu'en ce point les lignes  $q$  sont presque verticales et qu'il en est de même des lignes  $p$  dans le voisinage de  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ .

Mais ce cas se présente même pour des substances imparfaitement miscibles, ainsi que le représente la fig. 33. En admettant pour  $n$  une grande valeur,  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  restant inférieurs à une certaine limite, nous obtenons une miscibilité imparfaite, en même temps que nous supposons qu'il y avait un minimum de  $T_k$ . J'ai déjà fait remarquer que cette figure pourrait être modifiée, suivant que la composante ayant la plus petite valeur de  $T_k$  serait aussi celle ayant les plus petites molécules ou inversement. La figure donnée ne change pas si la substance ayant la plus petite valeur de  $T_k$  est aussi celle qui a les plus grandes molécules, et pourrait donc servir pour des mélanges d'éther et d'eau. Comme la valeur de  $T_k$  diminue à mesure que la grandeur de la molécule augmente, nous devons choisir dans la fig. 1 une tranche située à gauche; et comme nous supposons en outre qu'il y a un minimum de  $T_k$ , nous devons placer celui-ci à une valeur de  $x$  qui n'est pas beaucoup plus petite

que 1. Le point d'intersection considéré de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$  et  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$  vient alors tout près du composant ayant la plus petite valeur de  $T_k$ . Prenons comme tel de l'éther. La scission se produit alors de telle façon que par élévation de température la petite portion séparée se retire vers l'axe  $x = 1$ , ainsi que le représente la fig. 43. Ici encore le point de scission se confond donc presque avec l' $x$  pour lequel  $T_k$  est minimum et se trouve tout près de la valeur de  $v_k$  pour ce mélange. Il vaut la peine d'être remarqué que, dans le cas où la ligne  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$  est complètement refoulée jusque dans le voisinage de  $x = 1$ , la courbe fermée détachée de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$  est fort éloignée de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ ; elle se trouve notamment dans la région des petites valeurs de  $x$ , parce que la courbe  $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$  doit être cherchée dans la moitié de gauche. On ne doit donc pas s'attendre à trouver ici un point d'intersection de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$  et  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$ , situé à gauche de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ , comme le représente la fig. 44.

Un troisième point d'intersection de ces lignes, également représenté dans la fig. 44, à gauche de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$  et à un volume plus petit que  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ , est sans signification pour la scission de la ligne spinodale, parce qu'en cet endroit il ne saurait y avoir de points appartenant à cette ligne. Là en effet les lignes  $p$  et  $q$  ne sauraient se toucher : les lignes  $p$  y sont presque parallèles à l'axe des  $x$ , tandis que les lignes  $q$  sont presque parallèles à l'axe des  $v$ . Il résulte de tout ceci que, si  $T_k$  possède une valeur minima, la scission de la ligne spinodale doit donner ce que nous pourrions appeler une moitié droite et une moitié gauche; du moins dans le cas où le composant ayant la plus grande valeur de  $b$  a aussi la plus petite valeur de  $T_k$ . Mais même dans le cas contraire il en sera ainsi. Toutefois, nous devons alors commencer par remarquer, que la fig. 43 doit subir une modification, ou plutôt qu'on retrouve alors presque complètement le cas de la fig. 40. On doit alors choisir dans la fig. 1 une tranche, commençant un peu avant le point où  $T_k$  est

minimum, et s'étendant bien loin vers la droite. Il va de soi qu'il faut aussi choisir les valeurs de  $n_1$ ,  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  de telle façon, que non seulement il y ait un minimum de  $T_k$ , mais encore qu'il y ait intersection de  $\frac{d^2V}{dx^2} = 0$  et  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$ , et que par conséquent la miscibilité soit complète. Si pour un pareil cas on dessine une courbe  $p, x$  relative à une valeur donnée  $T$ , à  $x = 0$  on est déjà au-delà du maximum de pression,

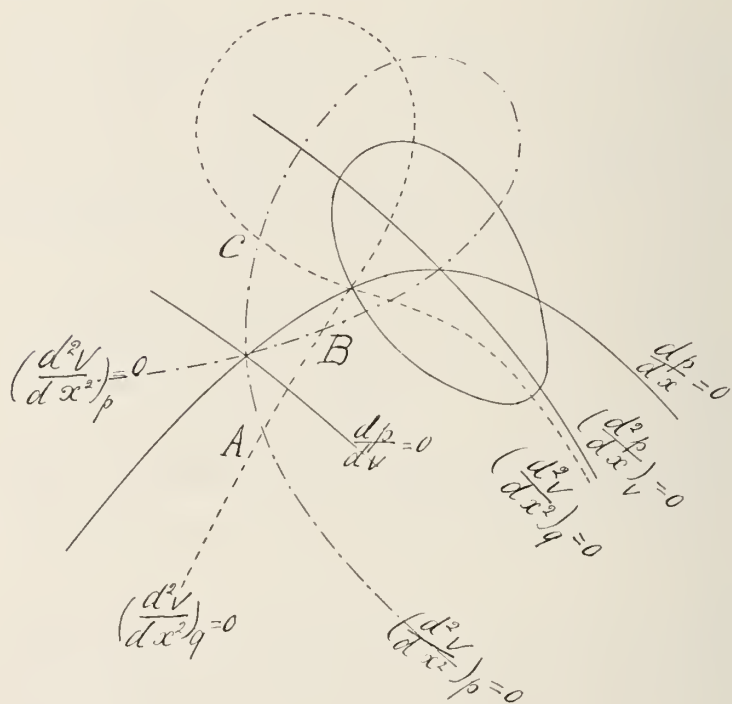


Fig. 44.

et déjà pour  $x = 0$  la pression diminue. En n'y regardant pas de trop près, nous pourrions croire que  $T_k$  augmente constamment. La courbe  $p, x$  a donc la même forme et les mêmes propriétés que dans le cas de la fig. 40. Mais dans le voisinage du minimum de température de plissement il y a une différence, et les figures 41a etc. doivent alors être modifiées. Ainsi p. ex. la fig. 41f est la forme de la portion de droite au moment où la température atteint cette valeur, mais il y a alors une petite branche encore, fermée, qui part de  $x = 0$ ; et ce n'est qu'à la

température  $T_{k_1}$ , supérieure à  $(T_{pl})_{min}$ , que cette branche s'est complètement retirée dans l'axe. La projection  $T_x$  de la ligne de plissement possède bien alors la portion descendante  $AQ_2$ , appartenant à la petite branche se retirant dans l'axe  $x = 0$ , mais la pression des trois phases s'est modifiée en ce sens, que la branche vapeur a la plus petite valeur de  $x$ , tout comme dans la fig. 40, et que par conséquent le point d'intersection des branches vapeur et liquide n'existe pas à une température plus basse. A mesure que nous nous rapprochons de la valeur de  $x$  correspondant au minimum de température de plissement, la portion  $AQ_2$  devient plus petite et la valeur de  $x$ , où se produit la scission de la ligne spinodale, diminue. Mais ce n'est que lorsque la valeur initiale de  $x$  dépasse le point où la température de plissement est minima que nous retrouvons la fig. 41a. Les observations faites sur le mélange  $CO^2$ —uréthane ont suscité la question, si par hasard pour ce mélange la valeur initiale de  $x$  coïnciderait avec  $(T_{pl})_{min}$ .

Dans les cas considérés la ligne spinodale se partage toujours en une portion de droite et une portion de gauche, et la scission se produit au point d'intersection de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_v = 0$  et  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$ , qui est représenté par  $A$  dans la fig. 44. Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer ci-dessus, l'intersection de ces courbes au point  $B$  ne donne jamais lieu à une scission de la spinodale, parce que celle-ci ne peut pas être présente en  $B$ . Mais l'intersection au point  $C$  peut bien donner lieu à une pareille scission; seulement la courbe se partage alors en ce que nous pourrions appeler une portion supérieure et une portion inférieure. Si la séparation a eu lieu, la portion inférieure enveloppe l'espace où  $\frac{d^2\psi}{dv^2}$  est négatif, et la portion supérieure l'espace où  $\frac{d^2\psi}{dx^2}$  est négatif. Mais, comme une spinodale ne peut jamais couper la courbe  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ , si ce n'est en un point où l'on a aussi soit  $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ , soit  $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ , la possibilité de la scission exige que la courbe  $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$  soit toute entière du même côté de  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$  que le point  $C$ , une circonstance dont il a déjà été tenu compte dans la fig. 25. Il est vrai que, pour une position de  $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$

telle qu'elle a été dessinée fig. 44, on pourrait imaginer une allure tellement compliquée de la ligne spinodale, que cette ligne couperait deux fois  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ , en touchant chaque fois  $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ ; mais alors on rencontre diverses difficultés et entre autres celle-ci. Il faut dans ce cas qu'il y ait à droite de  $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$  un point de la ligne spinodale où  $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin} = \infty$ , ce qui exigerait  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ . Or un pareil point ne saurait exister en cet endroit. Dans tous les cas, ne fût-ce que pour plus de simplicité, nous admettrons que la position de  $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$  est telle que le représente la petite figure *P* dans la fig. 45 <sup>1)</sup>. Dans cette figure *C* représente le point de séparation. A une température relativement élevée les deux portions de la ligne spinodale sont complètement séparées et se conduisent d'une façon toute à fait indépendante l'une de l'autre. Ainsi, à mesure que *T* s'élève, la ligne spinodale qui appartient à  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$  se dirige vers les grands volumes, et celle qui appartient à  $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$  se contracte.

Pour que le point *C* existe, il faut en premier lieu qu'il y ait un point *A*, où les lignes  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$  et  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$  s'entrecoupent; et il

<sup>1)</sup> Pour juger si, dans le cas où il y a à une certaine valeur de *x* une ligne spinodale appartenant à l'équilibre liquide-vapeur, il peut exister à un plus petit volume un nouveau point d'une ligne spinodale, nous pouvons faire usage de l'équation:

$$\frac{d\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}}{dp} = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}.$$

Il faut donc que le long de la ligne  $x = Cte$  on ait  $\int dp \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = 0$ . Si *dp* est toujours positif, il faut qu'entre deux pareils points la grandeur  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}$  change de signe. Il s'ensuit aussi qu'un pli longitudinal détaché ne peut se présenter que dans une tranche de la fig. 1, où  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{Tp}$  est négatif aux petits volumes.

résulte de là que la valeur de  $v$  où  $T_k$  est un minimum n'est pas très petite. Dans le cas que nous avons supposé ci-dessus la valeur de  $x$  relative au minimum de  $T_k$  était si petite, que le point  $A$  n'existait pas, ou devait être considéré comme correspondant à une valeur négative de  $x$ . En d'autres termes; la scission de la ligne spinodale n'est possible, que si la valeur de  $x$ , pour laquelle  $T_k$  est minimum, n'est pas très petite. De plus on a évidemment la condition, que  $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$  disparaisse

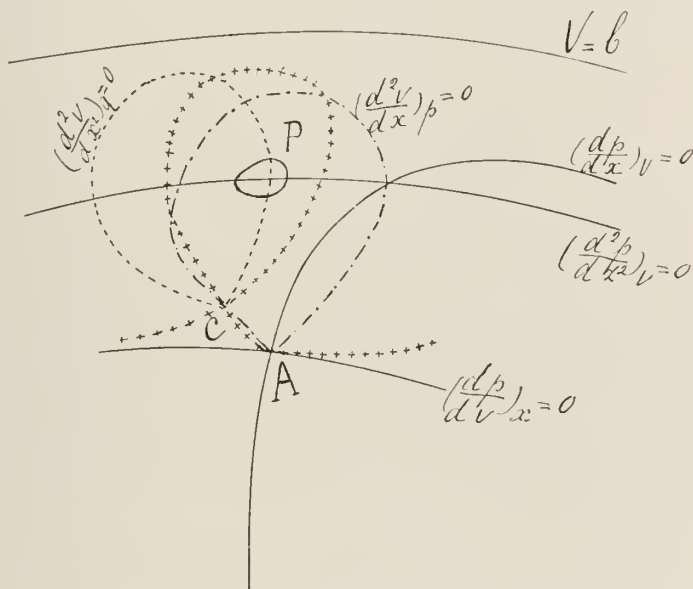


Fig. 45.

dans la région où  $\frac{d^2\psi}{dv^2}$  est positif. Comme cette scission aussi de la ligne spinodale exige que  $T_k$  présente un minimum, nous pouvons poser comme règle générale que la scission de la ligne spinodale ne peut se produire, que si  $T_k$  passe par un minimum.

Mais il ne suffit pas que le point  $A$  existe pour que la scission en question puisse se réaliser; il faut évidemment que le point  $C$  existe aussi; et même l'existence complète de la portion détachée de la ligne spinodale exige-t-elle que le point  $C$  ne se présente pas à une trop petite valeur de  $x$ , bien que la valeur limite de  $x$  ne puisse pas être exactement indiquée, et que cette valeur limite varie même suivant les cas.

A la température de scission le point  $C$  se trouve sur la ligne binodale de l'équilibre liquide-vapeur. Ce point est alors en même temps le point de plissement du pli séparé, que nous pouvons appeler un pli longitudinal et qui possède également une ligne binodale relative à l'équilibre de deux liquides. Si  $\frac{d^2b}{dx^2} > 0$ , en quel cas la ligne  $v = b$  est courbe, comme je l'ai dessinée, ce pli longitudinal est fermé. La ligne spinodale de ce pli longitudinal, tracée également dans la fig. 45, présente alors un point où le volume est minimum et où elle traverse  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$ . Il y a de même des points où  $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin} = \infty$ , notamment là où elle traverse  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ . Le signe de  $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin}$  est déterminé par l'équation différentielle donnée, et répond dans la fig. 45 tout à fait à la valeur que possèdent  $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ ,  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$  et  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ . Comme cette spinodale se trouve dans la région où  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v > 0$ , la valeur de  $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$  est toujours positive. Et les deux autres grandeurs sont négatives à l'intérieur des limites où elles sont nulles, et positives en dehors. Ce pli longitudinal offre bien un équilibre entre deux liquides, mais pas de troisième phase. Il est donc entièrement extérieur au domaine où il y a équilibre de trois phases.

Si nous traçons la ligne  $p, x$  pour l'équilibre liquide-vapeur, au point  $C$  nous avons à la fois  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$ . A une température un peu plus basse le pli longitudinal et le pli transversal empiètent pour une petite partie l'un sur l'autre, puisqu'ils s'étendent tous deux par abaissement de température. Il y a alors équilibre entre trois phases: deux liquides et une vapeur. La branche métastable et instable, s'étendant pour cet équilibre entre les liquides coexistants, présente un minimum et un maximum. Au point  $C$  il n'y a pas seulement les deux points d'égale pression qui coïncident, mais encore ceux où la pression est maxima et minima. En projection  $v, x$  de la ligne binodale pour l'équilibre liquide-vapeur, on a au point  $C$ :

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{bin} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p$$

et

$$\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin} = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0.$$

Bien que la démonstration de ces équations soit superflue, je ferai remarquer qu'elles se déduisent immédiatement de

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_{bin} = \left(\frac{dp}{dv}\right)_x \left(\frac{dv}{dx}\right)_{bin} + \left(\frac{dp}{dx}\right)_v$$

et

$$\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_{bin} = \left(\frac{dp}{dv}\right)_x \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin} + \left[\frac{d^2p}{dv^2} \left(\frac{dv}{dx}\right)_{bin}^2 + 2 \frac{d^2p}{dx dv} \left(\frac{dv}{dx}\right)_{bin} + \frac{d^2p}{dx^2}\right].$$

En effet,

$$0 = \left(\frac{dp}{dv}\right)_x \left(\frac{dv}{dx}\right)_p + \left(\frac{dp}{dx}\right)_v$$

et

$$0 = \left(\frac{dp}{dv}\right)_x \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p + \left[\frac{d^2p}{dv^2} \left(\frac{dv}{dx}\right)_p^2 + 2 \frac{d^2p}{dx dv} \left(\frac{dv}{dx}\right)_p + \frac{d^2p}{dx^2}\right].$$

Or, si  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{bin} = 0$ , il faut que  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x \left[\left(\frac{dv}{dx}\right)_{bin} - \left(\frac{dv}{dx}\right)_p\right] = 0$  ou

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{bin} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p \text{ et } \left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_{bin} = \left(\frac{dp}{dv}\right)_x \left[\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin} - \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p\right].$$

Et si  $\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_{bin} = 0$ , on a  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin} = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ ; et comme la dernière gran-

deur s'annule au point  $C$ , on a aussi  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin} = 0$ .

Au point de l'équilibre liquide-vapeur où les deux phases ont la même composition, on a bien  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{bin} = 0$ , mais  $\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_{bin}$  est négatif. D'ail-

leurs en ce point  $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{bin} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ ; mais, si nous tenons compte de ce

que  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x$  est négatif, nous trouvons qu'en ce point  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin} > \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ .

Nous attirerons en même temps l'attention sur la propriété remarquable suivante. Le point où le liquide et la vapeur ont la même composition, et où  $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{bin} = 0$  ou  $p$  maximum, se trouve à une plus petite valeur de  $x$  que le point  $C$ . Cette propriété est évidente, si nous pouvons admettre d'une façon générale que, lorsqu'une ligne  $p$  touche la

binodale d'un pli, cette ligne  $p$  est toujours courbée de telle façon, que le pli se trouve du côté de sa concavité. Or, en un point de plissement il en est certainement ainsi. Mais il s'agit de savoir si nous pouvons encore l'admettre au point d'une binodale, où la valeur de  $p$  est maxima.

Dans ce cas  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$  est positif du côté des petits volumes et il en est

de même a fortiori pour  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin}$ . Du côté des grands volumes  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin}$

est encore positif et par conséquent la courbure est en sens contraire du

pli, mais  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$  y est négatif. Pour le prouver il serait nécessaire d'exa-

miner comment un cône, peu différent d'un plan, reposant par le sommet dans un plan horizontal et dont les génératrices s'élèvent du côté des petits volumes, enveloppe les deux parties convexe-convexe d'une sur-

face. Les points de contact font connaître la valeur de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin}$ . Si l'on

cherche en outre comment un cylindre, dont les génératrices sont parallèles à la génératrice du cône, telle qu'elle est dans le plan parallèle à l'axe des  $v$ , enveloppe les deux parties de la surface convexe-convexe,

on trouve la valeur de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ . Je rappellerai que SCHREINEMAKERS a

montré expérimentalement, pour le mélange eau-phénol, qu'à la température d'existence du point  $C$  la position relative des deux points est telle, que nous l'admettons comme règle générale. Du côté du liquide

la valeur négative de  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x$  est tellement grande que, à moins que

$\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_{bin}$  n'ait aussi une très grande valeur négative, la différence entre

$\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin}$  et  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$  est à peine sensible. Et comme la première de ces

grandeurs est positive, on peut s'attendre à ce qu'il en soit de même pour la seconde.

Pourtant, cette propriété ne peut pas être démontrée d'une façon générale par voie thermodynamique ou purement mathématique. Mais elle résulte de l'équation d'état. Si l'on dessine notamment le lieu géométrique des points d'intersection des deux courbes  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$  et  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_v = 0$ ,

on trouve  $\frac{v}{b} = 2 \frac{\frac{1}{a} \frac{db}{dx}}{\frac{1}{a} \frac{da}{dx}}$ , et pour le lieu géométrique des points de la ligne

binodale où  $p$  est maximum on trouve aux températures très basses

$$\frac{v}{b} = \frac{\frac{1}{b} \frac{db}{dx}}{\frac{1}{a} \frac{da}{dx}}$$

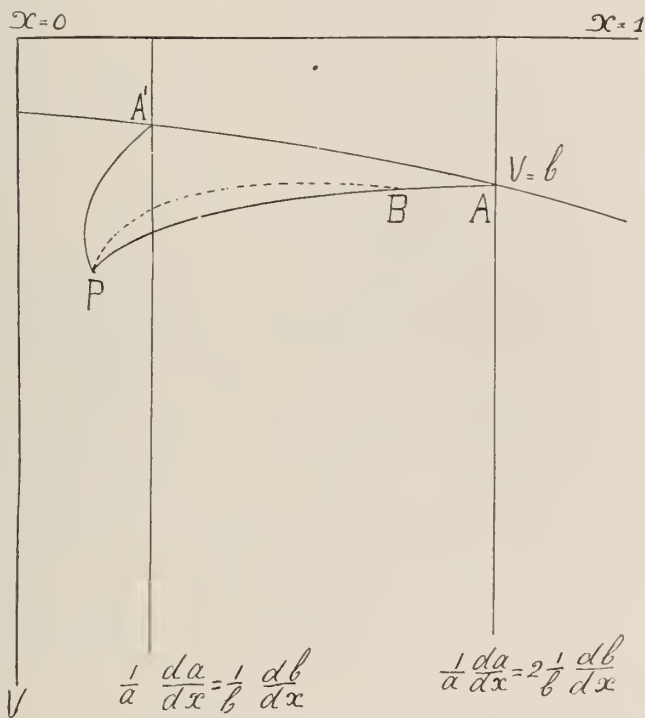


Fig. 46.

Dans la fig. 46 la ligne  $PA$  représente le premier de ces lieux géométriques et  $P'A$  le deuxième. Ainsi que nous le savons par les propriétés des mélanges ayant un minimum de  $T_h$ , le point  $P$  correspond à une valeur de  $x$  pour laquelle  $\frac{1}{a} \frac{da}{dx} = \frac{2}{3} \frac{1}{b} \frac{db}{dx}$ . Il est vrai que j'ai démontré autrefois que, si l'on tient compte de la variabilité de  $b$  avec  $v$ , le fac-

teur  $\frac{2}{3}$  doit être augmenté; mais cette circonstance n'a pas une importance essentielle pour notre examen, puisque nous ne cherchons pas une exactitude quantitative.

Dessignons en outre le lieu géométrique des points, où la ligne binodale est coupée par  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ . A des températures très basses, lorsque  $v$  est presque égal à  $b$ , la boucle de  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$  ou bien s'est concentrée en un point, ou bien n'existe plus du tout, comme c'est le cas lorsque la ligne  $v = b$  est courbe. Mais, lorsqu'elle prend naissance, cela a lieu dans le voisinage d'un point de  $PA$ . Voilà pourquoi j'ai fait commencer en un point de  $PA$  la ligne pointillée qui est le lieu géométrique des points où  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$  coupe la ligne binodale. On sait qu'elle passe aussi par  $P$ . Il n'est pas à prévoir qu'avant d'arriver en  $P$  ce lieu géométrique aille encore couper  $PA'$ . Si cette intersection se produisait, la propriété en question n'existerait qu'aux basses températures.

La fig. 47 représente la projection  $T_1x$  de la ligne de plissement.

Le point  $C$  représente de nouveau le point de scission de la ligne spinodale, donc aussi de la binodale. A la température de  $C$  il se forme donc deux points de plissement homogènes. A des températures plus élevées il y en a donc deux, dont celui de gauche appartient au pli longitudinal détaché et dont celui de droite reste sous l'équilibre liquide-vapeur et ne disparaît qu'à la température du point  $D$ , par coïncidence avec le point de plissement caché. A des températures inférieures à  $T_C$ , lorsque le pli longitudinal coupe le pli transversal, il y a évidemment un point de plissement, qui ne disparaît pas en même temps que le point  $C$  se forme. Il se représente donc une circonstance que j'ai fait remarquer à diverses occasions.

La portion  $CDF$  fournit toute la série des points de plissement cachés. Ici encore j'ai pensé qu'au point  $F$  on n'a pas  $T = 0$ , mais dans la description de cette ligne de plissement je ne me suis pas non plus demandé sérieusement si elle peut se présenter pour des valeurs positives de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ . La ligne  $CE$  contient les points de plissement du pli longitudinal, qui sont le plus rapprochés de l'équilibre liquide-vapeur. Comme nous avons supposé que  $\frac{d^2b}{dx^2} > 0$ , le point  $E$  correspondra à la

plus haute température à laquelle le pli longitudinal existe encore, et à une valeur de  $v$  plus grande que  $b$ . La ligne  $EK$  contient les points de plissement du pli longitudinal du côté qui est tourné vers  $v = b$ , notamment à des températures supérieures à  $T_C$ ;  $KC$  contient les mêmes

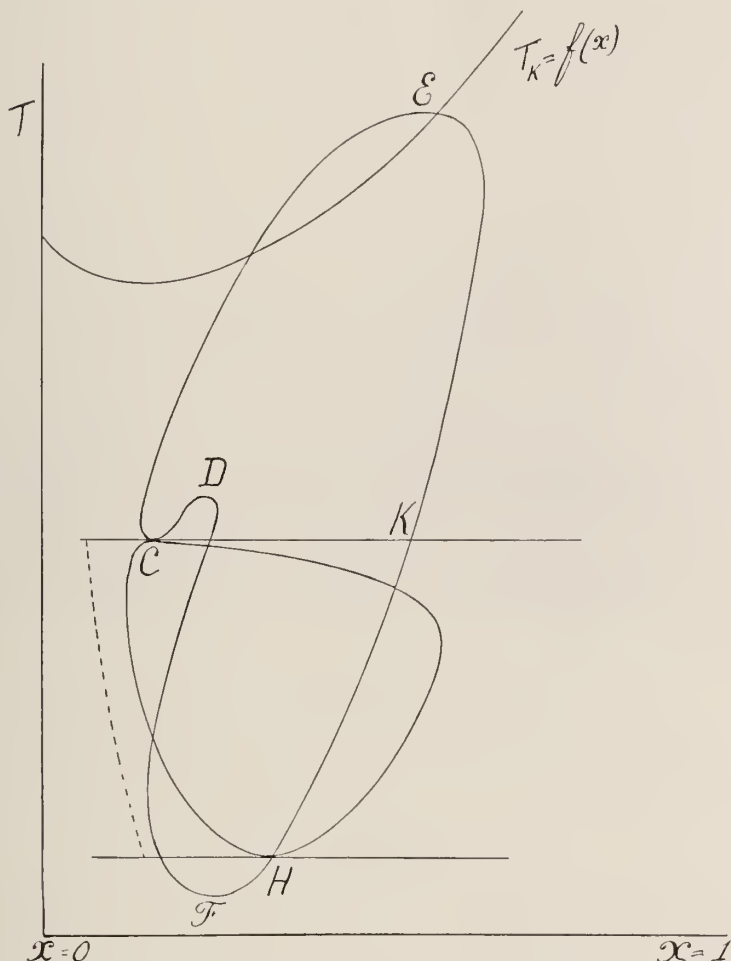


Fig. 47.

points de plissement au-dessous de  $T_C$ . Dans la supposition que le pli longitudinal ne soit pas fermé du côté des petits volumes, toute la ligne  $EKF$  ferait défaut.

Le système des trois phases est compris entre  $T_C$  et  $T_H$ ; les liquides

coexistants forment une courbe fermée, et la branche vapeur est toujours à la gauche de cette courbe. Cela est dessiné ainsi conformément à l'idée, que même aux plus basses températures le minimum de pression se trouvera sur la ligne  $p, x$  et ne sera pas caché sous l'équilibre des trois phases. Bien que j'incline à penser qu'il en est ainsi, ce qui ferait disparaître la difficulté, dont j'ai parlé au chapitre précédent, et qui s'oppose à l'existence d'un système de trois phases pour des mélanges à minimum de  $T_k$ , cette particularité demande cependant confirmation. La branche vapeur a été dessinée de telle façon, que par abaissement de température la valeur de  $x$  augmente et se rapproche de celle pour laquelle  $T_k$  est minimum. La première composante a notamment la plus petite valeur de  $b$ .

J'ai indiqué encore dans la fig. 47 l'allure de  $T_k = f(x)$  et de  $T_{pl} = F(x)$ . Les points d'intersection de cette courbe avec  $CEK$  ne doivent pas être considérés comme de véritables intersections, puisque la valeur de  $p$  est différente.

Enfin, pour finir, une dernière remarque. Tout comme la fig. 39 passe dans la fig. 40 lorsque nous laissons monter  $P_{cd}$  jusqu'à ce que ce point vienne dans le voisinage de  $T_k = f(x)$ , de même la fig. 47 passe dans 43 en laissant monter le point  $C$  jusqu'à ce que la ligne  $T_k = f(x)$  soit atteinte ou à peu près. Les données expérimentales devront toutefois décider s'il y a là plus qu'une particularité mathématique.

SUR LES PHÉNOMÈNES DE CONDENSATION PRÉSENTÉS  
PAR LES MÉLANGES D'ANHYDRIDE CARBONIQUE ET D'URÉTHANE

PAR

Ph. KOHNSTAMM et J. Chr. REEDERS.

M. VAN DER WAALS a montré <sup>1)</sup>, que dans certaines circonstances il peut se présenter un phénomène de double condensation rétrograde. Nous nous sommes proposé de vérifier expérimentalement ce résultat théorique. Nous avons choisi à cet effet le système anhydride carbonique —uréthane. D'après BÜCHNER <sup>2)</sup> une solution à 4 % en poids d'uréthane se sépare à 30°5 en deux couches <sup>3)</sup>, et l'ordre de succession des phases est  $GL_1L_2$  <sup>4)</sup>. Il est donc certain qu'un peu au-dessus de la température critique de l'anhydride carbonique il y a un système de trois phases, et la seconde des conditions mentionnées par VAN DER WAALS est également remplie.

Nous avons préparé notre anhydride carbonique en séchant sur  $P^2O^5$  le produit commercial, le condensant dans l'air liquide et en éloig-

<sup>1)</sup> Voir le travail précédent, p. 126 de ce tome.

<sup>2)</sup> BÜCHNER, dissertation, Amsterdam, 1905, p. 113.

<sup>3)</sup> Cette température dépend évidemment du degré de remplissage du tube scellé soumis à l'expérience, et de la pression régnant par suite dans le tube; il n'est donc pas du tout dit, qu'au-dessous de 30°5 un mélange à 4% d'uréthane ne puisse pas se séparer en deux couches. Voyez d'ailleurs le tableau des pressions de trois phases à la fin de cette note.

<sup>4)</sup> *loc. cit.* p. 29. Nous ne voyons pas trop comment M. BÜCHNER arrive à cette conclusion; il nous semble qu'elle ne résulte pas de ses expériences. Mais il est certainement assez probable que la phase gazeuse se composera d'anhydride carbonique presque pur, et l'on verra que tel est en effet le cas. Remarquons encore en passant que l'existence d'une température inférieure de miscibilité parfaite, à laquelle BÜCHNER conclut à la page 113, n'est prouvée, à notre avis, ni par les expériences de BÜCHNER même, ni par les nôtres. Comme ce minimum de température ne peut pas être atteint (nous avons également observé toujours une séparation de l'uréthane par cristallisation), son existence ne pourrait être démontrée que par un examen minutieux de la variation de  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  avec la température.

nant ensuite les impuretés volatiles (air) par détente à basse température. L'uréthane employé était également celui du commerce; comme la quantité employée était très faible par rapport à celle de l'anhydride carbonique, il nous a paru inutile de purifier davantage ce produit.

Comme il importe beaucoup dans ces expériences, ainsi que nous le verrons, que la composition du mélange puisse être très exactement réglée, nous insisterons sur la façon dont nous avons rempli nos tubes de Cailletet. L'uréthane avait été coulé en forme de baguette, en l'aspirant à l'état liquide dans un tube capillaire; un fragment en fut pesé (une fois nous avons employé environ 15 mg., une autre fois 5 mg). Ce bâtonnet fut introduit dans un tube de Cailletet et étendu par fusion sur la paroi du tube; puis nous avons introduit un agitateur dans le tube, qui fut placé de la façon ordinaire dans le bloc. Le tube fut rempli à moitié de mercure, refoulé par la pompe de compression; puis on ferma le robinet de communication avec la pompe, de sorte que le niveau du mercure resta invariable. Au sommet le tube de Cailletet se terminait en un capillaire étroit, dans lequel était mastiqué à l'aide de cire à cacheter un capillaire en acier, conduisant à un robinet en acier, dans le genre de ceux que la maison SCHÄFFER et BUDENBERG fournit au laboratoire de physique de l'université d'Amsterdam, et qui sont spécialement fabriqués pour le transport quantitatif de quantités mesurées de gaz. Les deux conditions auxquelles un pareil robinet doit satisfaire (indépendamment des conditions ordinaires d'étanchéité parfaite) sont 1° l'absence de toute cavité ou espace où du gaz pourrait rester, 2° absence de tout ce qui pourrait polluer le gaz passant par le robinet. Le modèle représenté fig. 1 satisfait à ces deux conditions, parce qu'on y a évité, dans le raccordement des tubes *A* et *B*, toute matière analogue à celles que l'on met dans les boîtes à étoupe. Un cône d'acier *C*, soudé au capillaire adducteur <sup>1)</sup>, est pressé à l'aide d'un écrou *D* contre le manteau d'acier du robinet, et donne une jointure d'acier sur acier. Comme les canaux forés dans le robinet sont perpendiculaires entr'eux et qu'on a veillé à ce que lors du forage horizontal la paroi du canal vertical ne fût pas entamée, on a réalisé ainsi une communication susceptible d'être interrompue, et où le gaz ne trouve nulle part l'occa-

<sup>1)</sup> Afin d'éviter que le mercure n'attaque la soudure, dans le forage du cône d'acier *C* on conserve un rebord (voir la fig.) contre lequel le capillaire est pressé. De cette façon la matière coulée entre le capillaire et le cône, pour établir la soudure, est à l'abri du contact du mercure.

sion de se loger dans un creux, d'où le mercure ne puisse le chasser. Il va de soi que le robinet doit être utilisé dans une position verticale, c. à d. que la pointe *E* doit être tournée vers le haut et la cavité *F'* vers le bas, ainsi que le représente la figure. En remplissant le robinet de mercure avant l'usage, on fait que la cavité *F'* contient du mercure jusqu'au niveau du tube horizontal, ce qui empêche le contact du gaz avec la matière inévitablement contenue dans la boîte à étoupe en *G*.

La manipulation de ces robinets est considérablement facilitée par la construction de la tige pointue *E*. Au lieu de se composer comme d'ordinaire d'un seul cône, elle est constituée par un cône assez large, se terminant supérieurement en un cône tronqué très oblique, presque aussi large que le tube de passage. On réalise par là que par la rotation de la tige filetée l'ouverture ne s'agrandit que très lentement, ce qui permet un réglage très précis. C'est surtout lorsque le robinet doit livrer passage d'abord à du mercure et puis au gaz beaucoup moins visqueux (cela se présente dans diverses manipulations, voir plus loin p. 164) qu'il est très important, que l'on puisse régler d'une façon très précise l'ouverture du robinet.

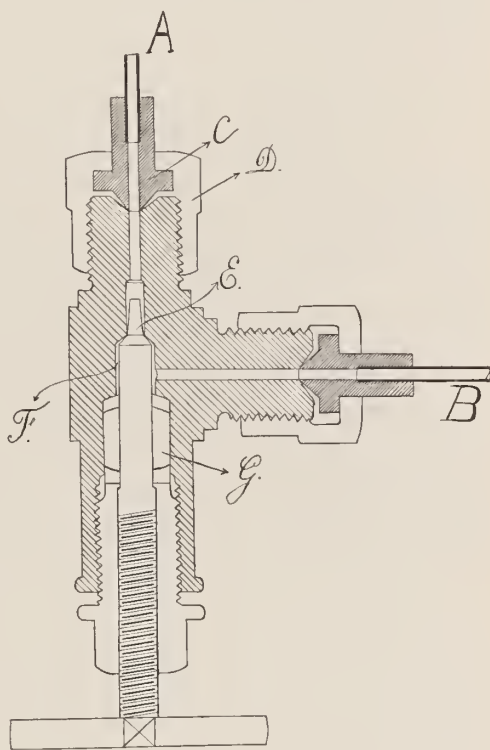


Fig. 1.

C'est par l'intermédiaire d'un tel robinet et du robinet en verre *B* que le tube de Cailletet est mis en communication avec l'espace calibré *D*; suivant que l'on élève ou abaisse le réservoir à mercure *E*, cet espace *D* est fermé en bas par du mercure ou en communication avec le tube

*F'*, qui conduit par une pièce *T'* vers la pompe pneumatique et le réservoir à anhydride carbonique. On commence par évacuer tout l'espace; puis on ferme *B* et dans *D* on introduit une quantité d'anhydride carbonique, que l'on mesure en déterminant la différence de pression entre *D* et *E* et la température du bain, dans lequel *D* se trouve plongé (ce bain n'a pas été représenté). Le tube de Cailletet est refroidi maintenant dans l'air liquide <sup>1)</sup> et l'on ouvre le robinet *B*, de sorte que tout l'anhydride carbonique distille et que, par suite de la diminution de pression, toute la conduite *C*, le tube *A* et les capillaires d'acier et de verre

se remplissent de mercure. Afin d'éviter que le mercure ne remplisse tout le tube de Cailletet, le capillaire en verre est

également refroidi à l'air liquide <sup>2)</sup>, de sorte que le mercure s'y congèle et ne va pas plus loin.

On ferme maintenant le robinet *A* et on laisse dégeler l'anhydride carbonique. Pour éviter que le mercure contenu dans les tubes capillaires ne se détache et tombe dans le tube de Cailletet, on le maintient solide jusqu'à ce que l'anhydride carbonique, redevenu liquide, ait acquis une surpression suffisante. Comme il est très facile, par réglage de la pression, d'enfermer dans le gazomètre *D* une quantité d'anhydride carbonique déterminée d'avance, on peut réaliser aisément de cette façon, et avec grande précision, toute concentration voulue. Le dispositif a en outre l'avantage, qu'on peut augmenter ou diminuer la proportion d'anhydride carbonique,

sans qu'il soit nécessaire de démonter l'appareil. Pour augmenter notamment la quantité d'anhydride carbonique, il suffit d'ouvrir très lentement le robinet *A*, de sorte que le gaz comprimé refoule le mercure jusque tout près de *B*; après quoi on referme *A*. On introduit alors dans *D* la quantité voulue de gaz, réunit les deux quantités séparées par la colonne de mercure au-dessus de *B*, et ramène le tout dans le tube de

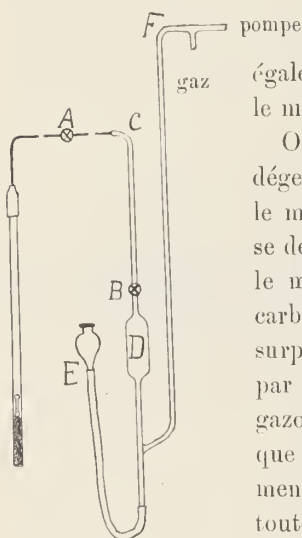


Fig. 2.

<sup>1)</sup> En vue des refroidissements réitérés et intenses du tube de Cailletet, celui-ci est fait en verre au borosilicate (Schott 59 III); ces tubes se sont rarement fendus.

<sup>2)</sup> Bien entendu après le passage de l'anhydride carbonique.

Cailletet comme ci-devant. Si l'on veut diminuer la quantité de gaz, on ouvre avec précaution le robinet, jusqu'à ce que le réservoir *D* se soit rempli d'anhydride carbonique à la pression voulue. On ferme alors les deux robinets, évacue *D*, et ramène dans le tube de Cailletet le gaz qui restait au-dessus de *B*.

La méthode d'observation peut se passer d'explication. Nous ajouterons seulement que la constance de la température fut obtenue à l'aide d'un bain d'eau ordinaire avec régulateur au toluol, et que la pression fut mesurée au moyen d'un manomètre à ressort, du modèle construit par SCHÄFFER & BUDENBERG pour le laboratoire d'Amsterdam et servant aux mesures précises. Si l'on se contente d'une précision de 0,1 % ces manomètres satisfont très bien, surtout si on les combine à un manomètre balance, qui permet de les contrôler sans peine de temps en temps.

Le premier mélange que nous avons examiné avait une composition  $x = 0,042$ . Nous avons constaté immédiatement, que le système uréthane-anhydride carbonique satisfait à la condition de donner un système de trois phases dont la pression est, à température égale, inférieure à la tension de saturation de l'anhydride carbonique. A la température de  $26^{\circ},1$  nous avons trouvé une pression de trois phases de  $65,15 \text{ kg. p. cm}^2 = 62,95 \text{ atm.}$  (à  $25^{\circ},55$  KEESOM donne  $64,4 \text{ atm.}$ ). A  $32^{\circ},05$  nous avons trouvé  $74,35 \text{ kg. p. cm}^2 = 71,85 \text{ atm.}$  (KEESOM donne  $72,93$  pour  $30^{\circ},98$ , c. à d. au point critique). La pureté du mélange était prouvée par la constance de la pression du système des trois phases, qui, depuis le commencement jusqu'à la fin de l'existence de ce système, n'augmentait que de  $0,25 \text{ kg. p. cm}^2$ . Cette même condition était d'ailleurs satisfaite dans les autres mélanges dont nous parlerons. Une garantie plus parfaite peut-être de l'absence de substances étrangères (air) était fournie par le fait, qu'il y avait toujours un parfait accord entre les valeurs des pressions du système de trois phases, obtenues pour les divers mélanges à la même température.

		kg. p. cm <sup>2</sup> .	
31° 9	mélange I: 71,10	III 71,20	IV 74,20 <sup>1)</sup>
31,9	III 79,15	VI 79,10	
35,9	I 80,80	III 80,85	VI 80,85
37,1	II 82,85	III 82,80	

<sup>1)</sup> Voir à la fin (p. 170) le tableau qui contient toutes les pressions de trois phases, que nous avons mesurées. Ce sont toutes valeurs moyennes, c. à d. prises à un moment où aucune des trois phases n'est sur le point de disparaître. Pour

Ce mélange nous apprend en outre que la concentration choisie était encore beaucoup trop forte. Car une élévation de pression faisait tou-

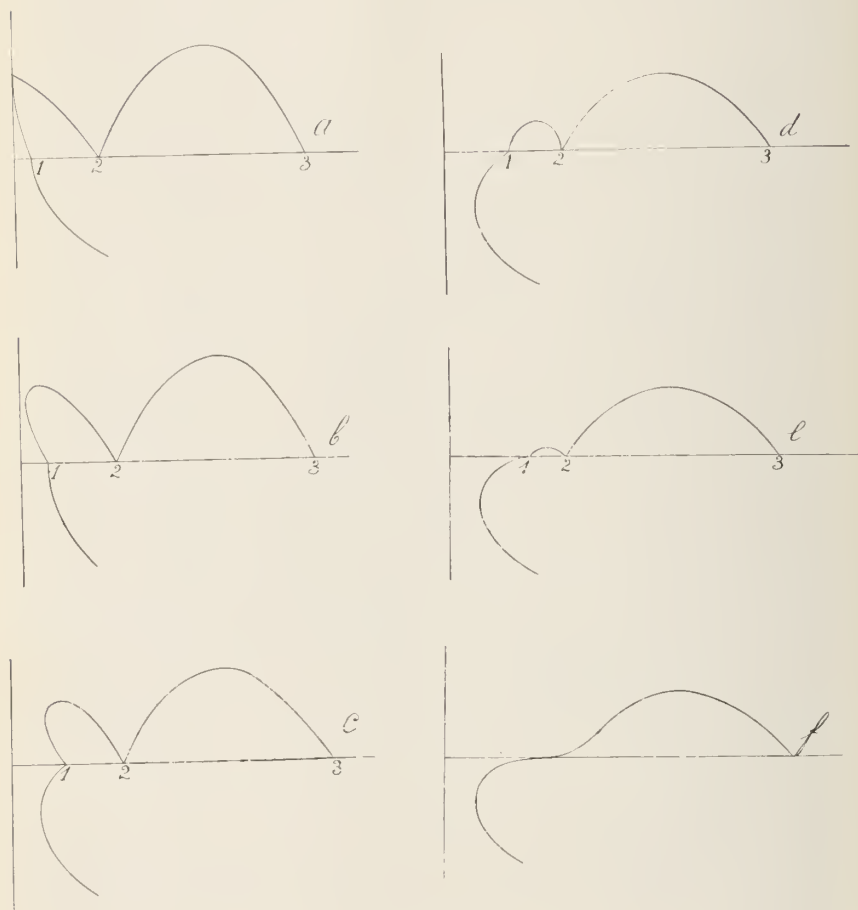


Fig. 3.

la comparaison nous avons pris dans le texte les valeurs qui pouvaient être ramenées à la même température, moyennant la plus faible inter- ou extrapolation; nous avons admis une élévation de pression de 0,15 kg. par 0,°1. Presque toutes les autres valeurs donnent d'ailleurs par interpolation un semblable accord; les trois valeurs placées entre parenthèses font seules exception: il est probable que là l'équilibre n'était pas suffisamment établi, peut être parce que nous n'avons pas agité suffisamment, à moins qu'il n'y ait une erreur d'observation.

jours disparaître d'abord la phase supérieure, de sorte qu'il restait deux couches liquides. Au lieu de nous trouver à gauche du point 1 de la fig. 41 du mémoire de M. VAN DER WAALS (figure que nous reproduisons ci-contre, fig. 3), ainsi qu'il le faudrait pour observer la double condensation rétrograde, nous étions encore à droite du point 2. Tel était encore le cas pour le mélange II, de composition  $x = 0,0245$ , du moins aux températures les plus élevées (nous regrettons d'avoir omis de faire l'observation de la condensation à la température la plus basse que nous pouvions attendre, avant l'apparition de la phase solide). Au moyen de ce mélange nous avons déterminé le point où la pression des trois phases était maxima, e. à d. le point où, en présence de la troisième phase, épaisse, le ménisque compris entre les deux autres phases disparaît au milieu du tube en présentant les phénomènes critiques. C'est donc le point caractérisé par la fig. *f*. La température et la pression en ce point étaient respectivement  $37^{\circ},3$  et  $83,15$  kg. p. cm<sup>2</sup>. L' $x$  de ce point où la tangente est horizontale est donc plus petit que  $0,0245$ .

Le mélange III apprit que cet  $x$  est plus grand que  $0,0100$ . En effet le mélange dont telle était la composition donna jusqu'à  $37^{\circ},1$  les pressions de trois phases communiquées dans le tableau précédent; mais à  $37^{\circ},2$  il n'y avait plus de système de trois phases. Le liquide épais (3) (par sa viscosité, sa couleur et son pouvoir réfringent il se différencie à tel point de l'autre liquide, qu'il était impossible de le confondre avec celui-ci), qui se formait déjà à très basse pression, augmentait jusqu'à un certain maximum et diminuait ensuite pour disparaître sous une pression de  $83,00$  kg. Le mélange restait alors homogène jusqu'aux plus hautes pressions. A  $37^{\circ},2$  et  $x = 0,0100$  on est donc nettement dans le cas de la fig. *e*, et notamment à gauche de 1. A  $37^{\circ},1$  le système des 3 phases réapparaissait, le point 1 va donc de gauche à droite entre  $37^{\circ},1$  et  $37^{\circ},2$ , en passant par la concentration  $x = 0,01$ . A  $37^{\circ},2$  on ne saurait évidemment plus observer de double condensation rétrograde, puisque la ligne d'équilibre 1,2 n'est plus penchée; ce qui n'est guère étonnant puisque à  $0^{\circ},1$  plus haut elle a disparu. Le point d'inflexion à tangente horizontale de la fig. *f* est donc compris entre  $x = 0,0100$  et  $x = 0,0245$ ; et il est probable qu'il est bien plus rapproché de la première valeur que de la seconde, puisqu'à  $37^{\circ},1$  déjà l'augmentation de pression fait disparaître le ménisque au haut du tube, e. à d. que le point de plissement est déjà à gauche de  $x = 0,01$ .

Comme un 4<sup>me</sup> mélange ( $x = 0,00765$ ) n'avait rien appris de nouveau, nous sommes passés immédiatement à un cinquième ( $x = 0,00540$ ) et un sixième ( $x = 0,00375$ ). Tous deux montrèrent nettement la condensation rétrograde du liquide épais, constatée pour le troisième mélange; mais nous n'avons pas réussi à observer la double condensation rétrograde. Pour ne pas tomber sur la ligne de la pression des trois phases, nous avons même dû pousser la température jusqu'à  $36^{\circ},15$  pour le mélange  $x = 0,00375$ . Or à cette température, lorsque le liquide épais avait disparu, tout restait homogène jusqu'aux plus hautes pressions. A  $36^{\circ},10$  le système des trois phases réapparaissait. Le point 1 de la fig. *d*, où la tangente au pli latéral est verticale pour la pression des trois phases, est donc encore situé à gauche de  $x = 0,00375$ . Nous avons donc cru devoir abandonner provisoirement les recherches avec ces substances, non pas parce que la préparation de mélanges à  $x$  encore plus petits présenterait des difficultés, — car de la façon décrite nous aurions aisément atteint la valeur 0,001 ou une valeur plus petite encore —, mais parce que la quantité maxima de liquide épais, qui était déjà difficile à observer dans le cas du dernier mélange, deviendrait si petite pour un  $x$  encore plus faible, qu'elle échapperait complètement à l'observation. Déjà pour des quantités comme celles que l'on trouve avec le mélange VI on risque de conclure à tort à l'établissement de l'état homogène, parce que la minime quantité de liquide se répand sur le tube par l'agitation, nécessaire pour la réalisation de l'équilibre. Ce n'est qu'en attendant longtemps après une agitation énergique, qu'on voit une trace de liquide se rassembler au bas du tube. Il se peut que grâce à des artifices spéciaux d'expérimentation (p. ex. en augmentant la quantité de substance sans augmenter dans le même rapport la grandeur de la paroi ni le diamètre du tube, à l'endroit où le liquide se rassemble) on parvienne à vaincre cette difficulté. Pour le moment nous avons préféré tâcher de trouver la double condensation rétrograde dans d'autres mélanges, où elle se présenterait pour des valeurs de  $x$  plus grandes que pour le mélange examiné. Et les systèmes auxquels nous songeons maintenant en premier lieu sont ceux formés par mélange d'éthane ou de protoxyde d'azote avec des substances peu volatiles.

Si les phénomènes décrits jusqu'ici sont pleinement d'accord avec les prévisions théoriques, — et en particulier avec celle-ci, que le phénomène de la double condensation rétrograde serait d'une observation très difficile —, à un point de vue cependant le résultat était autre que celui

que nous attendions. A la page 136 l. e. VAN DER WAAIS dit notamment: „On pourrait essayer de montrer, qu'après la fin de la première condensation rétrograde pour l'équilibre 3,1 une augmentation ultérieure de la pression entraîne une nouvelle condensation.” Cette phrase et la précédente: „Le fait, qu'elle ne peut se présenter avec certitude que pour des valeurs de  $x$  assez petites, pour être non seulement inférieures à  $x_1$ , mais encore à la valeur de  $x$  qui correspond au point de plissement pour l'équilibre 1,2 etc.” supposent, — chose assez naturelle —, qu'il sera relativement facile de produire la condensation rétrograde du second liquide, mais très difficile au contraire de réaliser les circonstances dans lesquelles se produit ensuite la condensation du liquide le plus léger. Or, nous fumes surpris de voir que le phénomène rétrograde de la condensation 2,1 se présente avec une netteté, que l'on n'observe généralement que pour des mélanges très concentrés. Non seulement le point de contact critique et le point de plissement du mélange  $x = 0,00375$  diffèrent encore d'environ  $1^{\circ},65$  (peut-être même plus, car le point de plissement correspondait à  $34^{\circ},5$  et il n'est pas certain que nous ayons atteint la température du point de contact critique, qui pourrait bien se trouver dans la région métastable), — mais l'augmentation de la quantité de liquide, que l'on obtient en quantité très notable, et la diminution subséquente se constatèrent avec une extraordinaire netteté. Peut-être cela provient-il de ce que dans ce cas la boucle  $p, x$  est très abrupte et très étroite, de sorte que l'on obtient encore une assez grande quantité de liquide à une distance relativement grande au-dessus du point de plissement. Dans tous les cas ces phénomènes prouvent de nouveau combien est grande l'influence d'une impureté sur la façon dont une substance se comporte. Une proportion de moins de 0,4 % de la composante additionnelle donne d'abord une pression de trois phases et puis une condensation rétrograde très nette, modifiant ainsi du tout au tout les phénomènes de condensation de l'anhydride carbonique pur.

Pressions des trois phases du système uréthane-anhydride carbonique.

(Les chiffres romains indiquent quel est le mélange qui a servi à la détermination).

$T$	$p$ kg par cm <sup>2</sup> .	Mélange	$T$	$p$ kg par cm <sup>2</sup> .	Mélange
26.1	65.15	I	34.5	78.30	V
28.9	69.55	IV	34.9	79.10	VI
(29.7)	(70.35)	V	34.9	79.15	III
(31.6)	(73.35)	III	35.25	79.85	V
31.7	73.85	V	35.8	80.65	III
31.8	74.05	V	35.85	80.80	VI
31.9	74.20	III	36.1	81.20	VI
32.05	74.35	I	36.6	82.30	III
(32.05)	(74.20)	III	37.1	82.80	III
32.4	75.00	V	37.3	83.15	II Maximum
33.0	75.70	III			
33.4	76.30	V			
33.95	77.35	III			

*Amsterdam*, laboratoire de physique de l'Université.

## SUR L'ORIGINE DE LA LUMIÈRE CHROMOSPHÉRIQUE

PAR

W. H. JULIUS.

---

Dans un travail intitulé: „Photography of the „flash” spectrum without an eclipse”<sup>1)</sup>, HALE et ADAMS ont déduit de leurs mesures de longueurs d'onde, dans les régions  $\lambda$  4492 —  $\lambda$  4584 et  $\lambda$  5111 —  $\lambda$  5198, que les raies chromosphériques ont des situations très voisines de celles des raies de Fraunhofer, mesurées par ROWLAND. La différence moyenne— abstraction faite du signe — entre les longueurs d'onde de 121 raies chromosphériques et celles des raies de Fraunhofer correspondantes n'était que de 0,013 Å; et en tenant compte du signe il y avait un écart systématique moyen de + 0,002 Å, ce qui est bien inférieur aux erreurs dans les mesures.

Ces résultats préliminaires sont considérés par ces auteurs comme contraires à mon hypothèse, suivant laquelle les raies éclatantes du spectre de la chromosphère et du flash sont produites surtout par une réfraction anormale de la lumière venant de la photosphère. Ils s'expriment comme suit: si tel était le cas, nous devrions nous attendre à ce que leurs longueurs d'onde diffèrent considérablement des valeurs normales, dans le sens d'une augmentation due au fait, habituellement admis, que la densité de l'atmosphère solaire diminue de la surface vers l'extérieur.

Pour rappeler les particularités de cette réfraction anormale, HALE et ADAMS renvoient à une note de HARTMANN (*Astr. Nachr.*, 175, p. 317, 1907). Or, je suis forcé de renvoyer dans le même but au premier travail, dans lequel j'ai exprimé cette idée, que la dispersion anormale pourrait être un facteur important dans la production des phénomènes solaires<sup>2)</sup>; car HARTMANN, dans sa critique, n'apprécie pas à sa juste

---

<sup>1)</sup> GEORGE E. HALE et WALTER S. ADAMS, *Contrib. from the Mount Wilson Sol. Obs.*, n<sup>o</sup>. 41; *Astroph. Journ.*, 30, oct. 1909.

<sup>2)</sup> JULIUS, ces *Archives*, (2), 4, 155, 1901.

valeur l'argument que j'y ai développé. En effet, HARTMANN le présente <sup>1)</sup>, comme si je n'avais pas remarqué une simple conséquence de mes propres hypothèses, savoir que, si la lumière chromosphérique est due à la réfraction anormale dans une masse gazeuse, dont la densité décroît graduellement vers l'extérieur, il ne peut se présenter que de la lumière R <sup>2)</sup> dans le spectre de la chromosphère. Et pourtant, je n'ignorais pas du tout cette conséquence, puisque c'est elle qui me conduisit à penser que, bien plus que la courbure *régulière* des rayons autour des sphères critiques de SCHMIDT, la réfraction anormale *irrégulière* devait contribuer à l'apparence de la chromosphère et de son spectre.

C'est ainsi que je me figurai, que l'atmosphère solaire serait remplie de gradients de densité irréguliers, pouvant être bien plus rapides que le gradient radial général, auquel ils s'ajoutent. La citation suivante fera connaître quelles étaient à cette époque mes vues à ce sujet <sup>3)</sup>:

„La lumière des raies de la chromosphère et du flash peut être distribuée symétriquement des deux côtés des raies correspondantes de Fraunhofer, de sorte qu'on croit observer une coïncidence avec ces dernières; mais à certains endroits du bord du soleil doit aussi se présenter le cas, que les raies claires semblent déplacées par rapport aux raies d'absorption. Et en effet, d'après la variation de densité des vapeurs, ce seront tantôt principalement les rayons à indice très grand (et par suite à  $\lambda$  plus grand), tantôt surtout les rayons à très faible indice (par conséquent à  $\lambda$  plus petit) qui seront infléchis vers nous.

Il est naturel que dans l'ensemble la densité des gaz de l'atmosphère solaire décroîtra plutôt que d'augmenter, à mesure qu'ils se trouvent plus loin du centre; et nous pouvons nous attendre à ce qu'un déplacement des raies claires par rapport aux raies de Fraunhofer soit plus fréquent du côté des grandes ondulations que du côté des petites.

Il est probable qu'il faudra prendre des photographies des éclipses avec des spectrographes à fente, de grand pouvoir dispersif, pour rendre ces particularités nettement visibles. Et peut-être observera-t-on même dans plusieurs raies de la chromosphère un mince noyau obscur.”

HARTMANN, d'autre part, dit que la dispersion anormale ne peut pas

<sup>1)</sup> HARTMANN, *Astr. Nachr.*, 175, p. 349, 1907.

<sup>2)</sup> Par lumière R et V nous entendons des ondulations très rapprochées d'une raie d'absorption, mais situées les unes du côté du rouge, les autres du côté du violet.

<sup>3)</sup> Ces *Archives*, (2), 4, 166 et 167, 1901.

faire apparaître, avec une intensité appréciable, de la lumière V dans le spectre chromosphérique. Nous devons conclure de son argumentation <sup>1)</sup>, qu'il se représentait bien une variation *radiale* de la densité, mais qu'il ne se figurait pas l'existence fort probable de gradients considérables dans d'autres directions.

A ce sujet HALE et ADAMS semblent partager l'opinion de HARTMANN.

C'est pourquoi nous attirerons une fois de plus l'attention sur l'importance d'une *réfraction irrégulière* au bord du soleil, et nous examinerons si les résultats préliminaires déduits par HALE et ADAMS de leurs photographies du spectre du flash sont réellement incompatibles avec l'hypothèse, que la lumière chromosphérique est surtout un phénomène de réfraction.

Prenons comme point de départ l'hypothèse, qui sert déjà de base à une publication plus récente, sur „les conséquences régulières d'une réfraction irrégulière dans le soleil” <sup>2)</sup>. savoir: qu'à un certain niveau dans l'atmosphère solaire (notamment dans ce qu'on appelle la couche renversante, ou peut-être plus bas) les gradients de densité irréguliers sont comparables en grandeur au gradient vertical dans notre atmosphère terrestre. Nous avons montré par un simple calcul, que dans ces circonstances même des ondes normalement réfractées peuvent être infléchies en courbes, dont les rayons de courbure sont bien plus petits que le rayon de la photosphère. La lumière subissant la dispersion anormale est courbée bien plus fortement encore. Et comme l'atmosphère solaire a un pouvoir réfringent particulièrement grand pour la lumière R et la lumière V voisines des raies de ses *principaux* constituants, des rayons de cette espèce peuvent être courbés d'une façon appréciable, même à des niveaux beaucoup plus élevés, malgré les gradients de densité plus petits.

Or, il est évident que non seulement de la lumière R mais encore de la lumière V peut apparaître au-delà du bord du disque solaire par la réfraction anormale. Dans les figures ci-jointes les arcs de cercle représentent la limite de la photosphère. Délimitons par une ligne pointillée et une ligne pleine la région où nous supposons qu'il existe un gradient de densité, la ligne pointillée indiquant toujours le côté de faible densité.

---

<sup>1)</sup> HARTMANN, loc. cit.

<sup>2)</sup> Ces *Archives*. (2), 15, 57, 1910.

Les figures *a* et *b* se rapportent ainsi à des couches à peu près planes à densité variable, la fig. *c* à une région enfermant un minimum de densité, la fig. *d* à une région enfermant un maximum. Les lignes *R* et *V* indiquent le chemin suivi par les rayons R et V.

Certes la lumière R a plus de chance de devenir visible au-delà du bord du soleil que la lumière V, parce que le gradient radial général, qui dans notre manière de voir s'ajoute aux gradients irréguliers, ne fournit que de la lumière R au spectre de la chromosphère. Cependant, nous ignorons absolument quel est le rapport qui existe entre la valeur du gradient radial et la valeur moyenne des gradients irréguliers à un certain niveau. Vu les forts contrastes dans la structure compliquée, bien

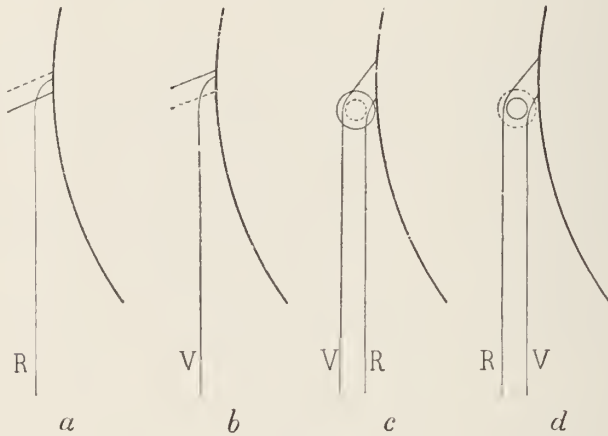


Fig. 1.

définie, révélée par le spectrohéliographe, et abstraction faite de son interprétation, il nous paraît assez probable que les gradients de densité locaux, -- soit dans le mélange gazeux, soit dans les vapeurs qui constituent l'atmosphère solaire, prises isolément, — sont, en règle générale, plus forts que le gradient radial. Et si tel est le cas, les chances pour la lumière V ne seront pas beaucoup inférieures à celles de la lumière R.

Les longueurs d'onde des espèces de lumière *les plus* déviables de part et d'autre d'une raie d'absorption étroite diffèrent si peu de la longueur d'onde de la raie elle-même, que pratiquement on n'a pas encore assigné une limite à cette différence. Dans le spectre ces ondes doivent donc presque coïncider avec la raie d'absorption. Des déplace-

ments de la partie essentielle, du „centre de gravité” de la raie chromosphérique peuvent évidemment se présenter, comme résultat d'une distribution occasionnelle de densité de la matière, favorisant tantôt la lumière R, tantôt recourbant les rayons V vers la terre; mais pour les faibles raies ces déplacements sont minimes, parce qu'ils sont limités à l'étroite région de grande dispersion anormale.

La largeur de la région des longueurs d'onde, où une certaine raie du spectre solaire produit une dispersion anormale appréciable, dépend de la concentration du système vibrant correspondant dans les parties de l'atmosphère solaire, traversées par le rayon considéré. Pour la plupart des raies cette région est étroite. On se fait quelque idée de cette largeur d'après celles des raies de Fraunhofer (avec leurs ailes) dans le spectre solaire moyen. Cela résulte de notre thèse, que les raies de Fraunhofer sont des raies d'absorption entourées de bandes de dispersion. <sup>1)</sup> D'après FABRY et BUISSON <sup>2)</sup> des raies de Fraunhofer d'intensités 1 à 8 (échelle de ROWLAND) ont en moyenne une largeur variant de 0,07 à 0,16 Å; notre théorie exige que les „centres de gravité” des raies chromosphériques restent bien à l'intérieur de ces étroites régions spectrales (sauf dans quelques cas exceptionnels de gradients de densité locaux excessivement grands); nous ne devons donc pas nous surprendre du résultat, que la moyenne différence entre les longueurs d'onde des raies chromosphériques et des raies de Fraunhofer correspondantes n'est que de  $\pm 0,013 \text{ Å}$ .

Je ne vois donc aucune raison de conclure, avec HALE et ADAMS, que les résultats de leurs déterminations préliminaires de longueurs d'ondes de raies chromosphériques sont en contradiction avec une théorie, qui attribue la plus grande partie de la lumière chromosphérique à une réfraction anormale.

La théorie courante de la lumière prévoit une dispersion anormale dans le voisinage de chaque raie d'absorption. Il est vrai que l'expérience n'a pas encore prouvé jusqu'ici la complète généralité du phénomène, mais HERMANN GEISLER <sup>3)</sup>, dans une dissertation faite à Bonn, à déjà pu indiquer plus de 260 raies et bandes dans le spectre de l'arc électrique, manifestant la dispersion anormale.

<sup>1)</sup> Ces *Archives* (2), 15, 73, 1910.

<sup>2)</sup> FABRY et BUISSON, *Comptes rendus*, 28 juin 1909.

<sup>3)</sup> HERMANN GEISLER. *Zur anomalen Dispersion des Lichtes in Metalldämpfen*; Leipzig, Barth, 1909.

La grande étendue de l'atmosphère solaire est certainement une circonstance favorable à l'observation des phénomènes de dispersion; pour produire ces phénomènes en laboratoire, on doit y substituer d'autres circonstances favorables; et si pour certaines raies on n'a pas encore réussi à réaliser les conditions voulues, il serait prématuré de conclure que ces raies ou bandes ne présentent pas la dispersion anormale.

La *diffusion* que la lumière subit dans chaque espace rempli de matière, même si les particules matérielles ne sont pas plus grandes que les molécules, met un terme à l'influence possible de la réfraction anormale sur la distribution de la lumière dans l'image du soleil. Par suite de cette diffusion l'intensité du rayon direct sera réduite à une certaine fraction (p. ex.  $\frac{1}{e}$ ) de sa valeur primitive, dès que le rayon a parcouru une certaine distance, déterminée par la densité moyenne de la matière dans l'espace traversé et par la grandeur des particules. L'effet de la courbure des rayons sera apparent lorsque la condition suivante sera remplie: il faut que le rayon de courbure des rayons ne soit pas trop grand par rapport à la longueur du chemin, sur lequel l'intensité est réduite par diffusion dans le rapport de 1 à  $\frac{1}{e}$ .

Evidemment, cette restriction de l'influence possible de la courbure des rayons sur les phénomènes solaires s'applique en tout premier lieu aux conclusions basées sur la considération d'un chemin *excessivement* long, que la lumière aurait à parcourir, en restant à peu près parallèle à la surface de la photosphère. A ce point de vue, il est probable que l'interprétation optique que SCHMIDT donne du bord solaire devra subir une modification. Mais pour les chemins beaucoup plus courts dans l'atmosphère solaire qu'il suffit de considérer dans le cas d'une réfraction irrégulière, le processus de diffusion produit par les molécules ne changera qu'à un bien plus faible degré les conséquences de la réfraction anormale.

Plusieurs des raies les plus fortes du spectre de la chromosphère sont dédoublées.<sup>1)</sup> Cela peut être dû en partie au renversement ordinaire

<sup>1)</sup> Sur les plaques, obtenues par l'Expédition Hollandaise pour l'éclipse de 1901, toutes les raies chromosphériques étaient dédoublées. Après avoir soigneusement discuté et examiné les circonstances avec d'autres membres de l'expédition, nous n'avons pas pu trouver d'explication de ce phénomène, basée

par absorption; mais la courbure des rayons contribue sans aucun doute à l'effet d'une façon appréciable. En effet, si nous nous rappelons que dans le spectre du disque solaire la lumière du voisinage immédiat des raies d'absorption semble affaiblie, parce qu'une partie en est recourbée de façon à retourner vers la photosphère, et ne parvient donc pas à quitter le soleil <sup>1)</sup>, nous comprenons aisément que la même chose peut être dite du spectre de la partie inférieure de la chromosphère. Le spectre du bord passe rapidement, mais graduellement, dans celui de la chromosphère. Les espèces de lumière pour lesquelles le pouvoir réfringent  $(R_m \Delta_m)_R$  ou  $(R_m \Delta_m)^V$  du mélange gazeux est extraordinairement grand, ont quelque chance de retourner de la chromosphère aux niveaux inférieurs; il sont donc présents dans la lumière chromosphérique avec moins d'intensité que les espèces de lumière, pour lesquelles le pouvoir réfringent est un peu plus petit, et donnent naissance par conséquent au noyau obscur dans quelques raies chromosphériques.

sur les erreurs des instruments ou sur la façon dont on s'en était servi; et comme l'année d'avant j'avais conclu de ma théorie, que plusieurs raies chromosphériques devaient présenter un noyau obscur (voir ma citation à la p. 172), je cédaï malheureusement à la tentation, de considérer la duplication photographiée comme un phénomène réel, et par conséquent comme une propriété générale des raies chromosphériques (ces *Archives*, (2), 7, 88, 1902). Mais en continuant à développer la théorie des phénomènes solaires basée sur la réfraction, je reconnus qu'il était impossible d'expliquer par là le fait d'observation assez énigmatique, que les distances entre les composantes de ces diverses raies différaient fort peu en grandeur et seraient en moyenne aussi grandes que l'indiquaient les photographies. Je ne pouvais donc considérer plus longtemps les résultats de ces observations d'éclipse comme une preuve spéciale de l'exactitude de cette théorie de la réfraction.

J'en fis part à M. le Prof. KAYSER (voir *Handb. d. Spectroscopie*, IV, p. 595), et M. NILLAND le communiqua en mars 1907 en mon nom à M. le Prof. J. HARTMANN. Il faut que celui-ci n'ait pas reçu cette communication, car en avril 1907 (*Astron. Nachr.*, 174, p. 353) et en juillet de la même année (*Astr. Nachr.*, 175, pp. 352—353) il publia une critique de mon travail sur le dédoublement des raies chromosphériques, tout à fait comme si j'avais continué à considérer ce résultat de l'expédition hollandaise comme une confirmation de ma théorie. Puisque tel n'était pas le cas, la critique de M. HARTMANN n'a pas rendu moins probable notre hypothèse, en vertu de laquelle la lumière chromosphérique est surtout de la lumière réfractée, venant de la photosphère. Je tiens pour très probable l'explication que M. HARTMANN donna du dédoublement des raies sur les plaques de l'expédition hollandaise, savoir qu'il proviendrait d'un faible astigmatisme des prismes.

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 15, 74, 1910.

Dans l'explication des autres particularités de l'aspect des raies chromosphériques on aura à tenir compte du fait, que le pouvoir réfringent de l'atmosphère solaire n'est pas symétrique des deux côtés d'une raie d'absorption <sup>1)</sup>, mais qu'il est en moyenne plus grand pour la lumière R que pour la lumière V. Cette dissymétrie est généralement plus grande pour les raies faibles que pour les fortes, et elle doit augmenter à mesure que l'on va de l'extrémité rouge du spectre à l'extrémité violette, si du moins la supposition est exacte, que le pouvoir réfringent  $R_0 \Delta_0$  de l'atmosphère solaire, pour des ondes qui n'appartiennent pas à une région du spectre où il y a une dispersion anormale, augmente du rouge vers le violet.

---

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 15, pl. 1, fig. 8, p. 76.

LE DEGRÉ DE PERFECTION DE LA POLARISATION CIRCULAIRE  
DES RAIES DÉCOMPOSÉES DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

PAR

P. Z E E M A N.

1. Lorsqu'on place un gaz lumineux entre les pôles d'un électro-aimant et qu'on observe dans la direction des lignes de forces, on constate dans le cas le plus simple, que chaque raie spectrale se décompose en deux. Les deux raies provenant de la décomposition sont situées de part et d'autre de la situation de la raie primitive. Conformément à la théorie élémentaire de LORENTZ et d'après les observations que j'ai décrites jusqu'ici, les raies de ce doublet sont polarisées circulairement d'une façon complète, l'une à droite l'autre à gauche. Le sens de la polarisation s'intervertit par une interversion du champ.

Au doublet que l'on observe dans la direction des lignes de force correspond, dans une direction perpendiculaire aux lignes de force, un triplet, dont les composantes sont, pour autant que nous sachions, polarisées rectilignement.

En 1898 LORENTZ <sup>1)</sup> fit déjà remarquer, que l'on peut déduire certaines conséquences, relatives à l'état de polarisation des composantes d'une raie décomposée par un champ magnétique, de principes généraux, indépendants de toute théorie spéciale.

Or, une de ces conséquences, c'est que la lumière émise parallèlement aux lignes de force ne saurait jamais présenter une trace de polarisation rectiligne; ce doit être ou bien de la lumière naturelle, ou bien de la lumière polarisée circulairement, d'une façon complète ou partielle.

En 1900 LARMOR <sup>2)</sup> déclara qu'une polarisation circulaire parfaite

<sup>1)</sup> LORENTZ, *Verst. Kon. Akad. Amsterdam*, 25 juin 1898, p. 113. *The Theory of Electrons*; Teubner, Leipzig, p. 149, 1909.

<sup>2)</sup> LARMOR, *Aether and Matter*, p. 345.

des composants du doublet signifierait, que les types permanents de vibration correspondants dans les molécules sont parfaitement circulaires.

Pour expliquer les décompositions magnétiques compliquées, VOIGT <sup>1)</sup> a spécialisé la théorie générale de systèmes électriques vibrants de LORENTZ, en admettant l'existence de liens magnétiques particuliers et en introduisant l'hypothèse, que les particules rayonnantes sont orientées par le champ magnétique. Il y aurait dans ces particules une direction déterminée, un „axe”, que le champ ferait tourner parallèlement aux lignes de force.

Il serait possible que les particules exécutent une rotation autour de cet axe; du moins une pareille rotation n'est pas du tout exclue. Ce mouvement n'a pas d'influence sur la fréquence des vibrations, mais il fait tourner les trajectoires des électrons et l'on peut dire la même chose des trajectoires des électrons „équivalents”, que LORENTZ <sup>2)</sup> introduisit récemment pour simplifier la théorie des systèmes, contenant un grand nombre d'électrons.

On peut déduire de la polarisation rectiligne de la lumière, émise perpendiculairement aux lignes de force, que les trajectoires des électrons sont des droites parallèles aux lignes de force, ou des ellipses perpendiculaires à celles-ci. Et de la perfection de la polarisation circulaire dans la direction de la force magnétique on concluerait que les ellipses sont des cercles. Par contre, une polarisation circulaire imparfaite prouverait l'existence d'ellipses, orientées de toutes les façons dans un plan perpendiculaire à la direction du champ.

On pourrait donc s'attendre en général à ce que les composantes d'une raie décomposée par un champ magnétique émettent dans la direction des lignes de force de la lumière partiellement polarisée. Sans le secours d'aucune hypothèse et sans autres mesures cette idée pourrait même être considérée comme la plus probable. Mais jusqu'ici on n'a pas fait d'étude quantitative au sujet de la question de savoir, dans quelle proportion la lumière émise par les composantes est polarisée circulairement d'une façon complète.

2. Mes observations, faites à l'aide d'un réseau de ROWLAND, pour-

<sup>1)</sup> VOIGT, *Magneto- und Elektro-optik*; Teubner, Leipzig, p. 98 et suiv., 1908.

<sup>2)</sup> LORENTZ, *Theorie der magneto-optischen Phänomene*; *Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften*, V, 3, 2, 217, 1909.

raient s'accorder avec l'idée, que le rayonnement des composantes du doublet contient une assez forte proportion de lumière naturelle

En effet, l'intensité lumineuse d'un spectre de réseau est faible en comparaison de celle de la lumière primitive, incidente. L'intensité de la lumière naturelle dans le rayonnement total du doublet pourrait donc aisément rester au-dessous de la limite, nécessaire pour l'observation, tout en constituant une partie assez notable de l'intensité de la raie spectrale.

Pour arriver à décider entre les deux possibilités, j'ai fait quelques expériences sur la perfection de la polarisation circulaire.

Le spectroscopie à grand pouvoir résolvant donnant la plus forte intensité lumineuse est à coup sûr le spectroscopie à échelons de MICHELSON. C'était donc ce spectroscopie là qui était tout indiqué pour être employé dans les expériences que je me projetais de faire.

Une seconde condition, à laquelle il fallait satisfaire pour résoudre le problème en question, c'était l'emploi d'une source lumineuse aussi intense que possible.

Je me suis borné provisoirement à employer des raies des spectres du sodium, du mercure et du thallium, que l'on peut produire avec une intensité particulièrement grande. D'ailleurs, ce petit nombre d'éléments présente plusieurs types de décomposition magnétique.

Les méthodes employées pour l'étude de la polarisation circulaire sont décrites aux §§ 3 à 5. Au § 6 je donne quelques détails sur les sources lumineuses employées. Enfin les véritables observations et les conclusions qu'elles permettent d'en tirer font l'objet des §§ 7 à 13.

3. *Examen des analyseurs circulaires.* Pour examiner l'état de polarisation circulaire de la lumière des composantes, le plus simple est de se servir de plaques quart d'onde ou du parallépipède de FRESNEL.

Le dernier moyen a l'avantage qu'on peut le faire servir pour une partie relativement étendue du spectre, tandis que les lames quart d'onde doivent être choisies pour chaque couleur spectrale séparément. En fendant des lamelles de mica, on peut il est vrai obtenir aisément l'épaisseur appropriée à l'expérience que l'on a en vue.

La couleur d'interférence que l'on observe en plaçant la lame de mica entre nicols croisés en lumière parallèle, donne la mesure de la grandeur de la biréfringence qu'elle produit. Mais il est toujours assez difficile d'estimer cette couleur et, si l'on veut atteindre une grande précision, il est recommandable d'analyser au spectroscopie la lumière

qui sort du second nicol. On arrive aux résultats les plus précis en combinant avec la plaque de mica une plaque épaisse d'un cristal biréfringent, taillée parallèlement à l'axe. Il ne sera pas nécessaire de rappeler ici la théorie élémentaire des raies sombres, que l'on observe alors dans le spectre. Depuis FIZEAU et FOUCAULT bon nombre de physiciens se sont servis de ces raies pour la mesure de différences de phase <sup>1)</sup>.

Au moyen d'une plaque de quartz, taillée parallèlement à l'axe et épaisse d'environ 2 mm., on observe environ 18 bandes entre les raies rouge et violette de l'hydrogène. Ces bandes sont surtout nettes, lorsque les directions principales de la plaque de quartz sont inclinées à 45° sur les sections principales de nicols.

Si l'on place la lame de mica à examiner derrière la plaque de quartz, de telle façon que leurs directions principales coïncident, on observe un déplacement des bandes dans une certaine direction, p. ex. vers le rouge.

Si l'on tourne la plaque de mica de 90°, le déplacement des bandes se fait vers le violet.

La grandeur du déplacement total que subissent les franges, lorsque l'on fait passer la lame de mica d'une des deux positions précitées dans l'autre, se mesure aisément. Le rapport de la moitié du déplacement ainsi déterminé et de la distance de deux bandes successives donne, pour le domaine spectral considéré, la différence de phase produite par la lame de mica.

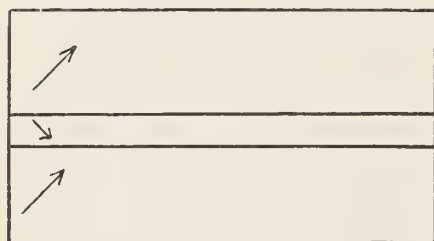


Fig. 1.

Pour rendre plus nette la décomposition magnétique longitudinale, KÖNIG <sup>2)</sup> et CORNU <sup>3)</sup> ont préconisé l'emploi de lames quart d'onde doubles, à ligne de séparation horizontale.

Je me sers dans mes expériences de pareilles lames divisées en 3 champs, conformément à la figure ci-contre (fig.

1). Les flèches indiquent les directions principales dans les divers champs.

<sup>1)</sup> Voir e. a. l'article de CORNU cité ci-dessous et COTTON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (7), t. 8, 1896.

<sup>2)</sup> W. KÖNIG, *Wied. Ann.*, 63, 268, 1897.

<sup>3)</sup> A. CORNU, *Comptes rendus*, 125, 555, 1897; *Eclairage électrique*, 13, 246, 1897.

Ces plaques triples se fabriquent presque tout aussi aisément que les plaques doubles, et elles permettent d'atteindre une plus grande précision dans les mesures, par suite de la symétrie dans le champ visuel.

Au moyen de ces plaques doubles ou triples on obtient donc directement le déplacement total des bandes; il suffit pour cela de les placer de la façon susdite entre nicols, en combinaison avec une plaque de quartz. Au moyen d'une lentille *achromatique* je projetais sur la fente du spectroscope une image horizontale des lignes de séparation horizontales.

La fig. 1 de la pl. VII montre une épreuve obtenue avec une lame triple de mica. La lame est quart d'onde lorsque la distance entre 2 franges des champs extrêmes est précisément divisée en deux parties égales par une frange du champ moyen.

Un spectre de comparaison s'étend environ depuis  $\lambda = 6561$  (H) jusqu'à  $\lambda = 4078$  (Hg). On voit combien est variable le changement de phase introduit par la lame de mica.

4. On sait que le parallépipède de FRESNEL donne de la lumière polarisée circulairement après deux réflexions totales.

Cette polarisation est circulaire avec grande approximation pour toute l'étendue du spectre visible. J'ai examiné jusqu'à quel point cela était vrai pour le parallépipède que je me proposais d'employer dans mes recherches ultérieures.

Pour atteindre le but capital de ces recherches, il était de toute importance de réaliser autant que possible les conditions idéales. C'est pour cette raison et aussi parce que je n'ai jamais vu d'examen de la belle invention de FRESNEL par la méthode des franges d'interférence, que je me permets de développer les résultats de cet examen un peu plus longuement que je ne l'aurais fait en d'autres circonstances.

Afin d'obtenir à l'aide du parallépipède de FRESNEL deux champs, où les franges sont déplacées en sens contraires, il est nécessaire de combiner le parallépipède avec une plaque double. Comme plaque double <sup>1)</sup> je me suis servi d'une plaque de quartz de 1,7 mm. d'épaisseur, taillée dans le cristal parallèlement à l'axe optique. On la coupe en deux suivant une ligne qui fait un angle de  $45^\circ$  avec la direction principale de la plaque, et on tourne l'une des moitiés de  $180^\circ$  autour d'un axe perpendiculaire à la ligne de section.

<sup>1)</sup> Voir CORNU, l.c.

La fig. 2 (pl. VII) a été obtenue à l'aide de cette lame double et d'un parallépipède, que le laboratoire d'Amsterdam possédait déjà depuis plusieurs années dans ses collections. Le simple examen de l'épreuve montre déjà qu'il s'écarte des conditions idéales de l'instrument. Par des mesures j'ai trouvé que dans le rouge les bandes s'écartent de la position, qu'elles occuperaient avec un appareil quart d'onde exact, de 11 % de la distance de 2 bandes successives. Pour le vert et le violet cet écart est respectivement de 9 et 10,5 %.

5. Un autre parallépipède de FRESNEL, de construction plus récente, donne des écarts bien plus petits, ainsi qu'on peut s'en convaincre en comparant les figures 2 et 3.

En remplaçant le prisme du spectroscope employé par un autre à plus grand pouvoir dispersif, on peut atteindre une plus grande précision dans les déterminations; mais il est impossible d'obtenir toute l'étendue du spectre visible sur une seule épreuve. Les figg. 4 et 5 ont été obtenues avec l'ancien parallépipède de FRESNEL et une dispersion plus grande.

En appliquant cette dispersion au nouveau parallépipède de FRESNEL, c'est à peine si, sans effectuer de mesures, on observe un défaut dans la situation relative des systèmes de raies (voir figg. 6 et 7). L'écart d'une bande dans l'un des champs du milieu de deux bandes successives dans l'autre ne dépasse jamais 3,2 % de la distance de deux bandes (pour le rouge, le vert et le violet les écarts sont respectivement 1,7, 2,6 et 3,2 %).

Si donc l'écart ainsi défini, exprimé en pourcents, est égal à  $p$ , l'erreur correspondante dans la phase est de  $\frac{p}{200} \times 360^\circ = 1,8 p$  degrés. Pour le vert  $p$  est environ égal à 3, donc l'erreur de phase de  $5^\circ,4$ . Une erreur de cette grandeur sur une différence de phase de  $90^\circ$  entre les deux composantes rectilignement polarisées, en lesquelles peut se décomposer une vibration circulaire, est sans influence sur les déterminations d'intensité, qui seront décrites au § 7.

Si de la lumière circulairement polarisée tombe sur un parallépipède, produisant une différence de phase différent de  $90^\circ$  d'un petit angle  $\delta$ , la lumière émergente peut être représentée par

$$\begin{aligned}x &= a \cos nt \\y &= a \cos (nt + \delta);\end{aligned}$$

il en résulte

$$x^2 - 2xy \cos \delta + y^2 = a^2 \sin^2 \delta.$$

Les axes de l'ellipse, représentée par cette équation, sont

$$\frac{1}{2} a \sqrt{2 \sin \delta} \text{ et } a \sqrt{2}, \text{ et leur rapport est } \frac{1}{2} \sin \delta.$$

Or si  $\delta = 6^\circ$ ,  $\frac{1}{2} \sin \delta = 0,0522$ .

L'intensité de la lumière qui sort alors d'un prisme de nicol, dont le plan de vibration est perpendiculaire au grand axe de l'ellipse, est donc  $(0,0522)^2 = 0,0027$ .

Comme nous verrons que la plus faible intensité, qui peut être perçue dans les conditions de mes expériences, est de l'ordre de 0,01, une erreur, plus grande que celle qui vient d'être trouvée pour le prisme de FRESNEL, serait encore sans influence sur le résultat.

6. *Sources lumineuses.* Comme sources lumineuses j'ai employé des tubes à vide contenant du mercure, du thallium, ou du sodium, portés à des températures suffisamment élevées. Les tubes furent rendus lumineux à l'aide d'un inducteur à interrupteur rapide.

Pour rendre l'intensité lumineuse aussi grande que possible, j'ai donné au courant la plus forte intensité compatible avec la netteté des raies spectrales.

Pour éviter dans le cas du sodium les difficultés d'un chauffage séparé du tube, j'ai employé dans ce cas une méthode un peu différente et avec succès. Lorsque le tube contient du mercure on ne doit pas chauffer fort; on peut même ne pas chauffer du tout. Dès que le courant a passé pendant quelque temps, la température monte d'elle-même et l'intensité lumineuse augmente. J'ai ajouté au mercure un peu de poudre fine de chlorure de sodium calciné; on obtient ainsi une lumière du sodium particulièrement vive dans le capillaire. On observe à la fois le spectre du mercure et du sodium. Il arrive souvent que le rayonnement ne vient que d'une partie du capillaire; on peut alors choisir la partie la plus convenable. Dans mes expériences avec du sodium, j'ai employé l'inducteur comme transformateur et le courant pouvait aller jusqu'à un maximum de 12 amp., sans préjudice pour la netteté des raies. Il se peut que cette méthode puisse être utilisée dans d'autres cas.

7. *Installation des expériences.* Voici en quelques mots comment les expériences furent faites.

Un des pôles de l'électro-aimant de DU BOIS était perforé. La lumière

émise suivant les lignes de force était rendue parallèle au moyen d'une lentille achromatique; elle traversait le parallépipède de FRESNEL, puis une seconde lentille achromatique, qui projetait sur la fente du spectroscopie auxiliaire une image nette du tube.

Après cette analyse préliminaire le spectroscopie à échelons, antérieurement <sup>1)</sup> décrit en détail, permet d'examiner de plus près une raie spectrale déterminée. Entre la deuxième lentille et la fente du spectroscopie auxiliaire se trouvait un petit prisme de nicol, qui pouvait tourner autour de son axe; l'angle de rotation de ce nicol pouvait être évalué en degrés sur un petit cercle divisé.

La face antérieure du parallépipède fut soigneusement rendue perpendiculaire au faisceau incident.

Dans la plupart des expériences le plan d'incidence du prisme de FRESNEL était vertical. Dans quelques-unes seulement il faisait un angle de  $45^\circ$  avec l'horizon. Dans le premier cas les vibrations linéaires émergentes forment un angle de  $45^\circ$  avec l'horizon, dans le second elles sont horizontales.

La méthode d'examen est très simple. Le parallépipède de FRESNEL presque parfait transforme la lumière d'un doublet, polarisé circulairement d'une façon parfaite, en deux raies dont les vibrations sont linéaires et perpendiculaires entr'elles. Au moyen d'un nicol on pourra donc éteindre complètement l'une ou l'autre raie, à condition bien entendu qu'il n'y ait pas de lumière naturelle dans le doublet.

Pour les raies que j'ai examinées les expériences conduisent en effet à ce résultat. La valeur du résultat dépend de la sensibilité de la méthode.

Si l'on part d'une position du nicol pour laquelle on n'observe pas de lumière, on peut déterminer l'angle  $\alpha$  pour lequel on recommence à en observer. Si le nicol fait l'angle  $\alpha$  avec la position zéro, la clarté de lumière transmise est  $I \sin^2 \alpha$ ,  $I$  étant l'intensité de la vibration linéaire.

Nous pouvons être certain que la quantité de lumière naturelle émise par une composante du doublet est inférieure à  $I \sin^2 \alpha$ .

8. *Résultats.* Les expériences reviennent donc à la détermination de l'angle  $\alpha$  pour diverses raies spectrales. Je classerai les résultats d'après les types de décomposition, que l'on observe dans une direction perpendiculaire à la force magnétique.

<sup>1)</sup> ZEEMAN, *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, 30 nov. 1901, p. 298.

*Triplet*, mercure,  $\lambda = 5791$ ; doublet dans la direction des lignes de force;  $\alpha = 7^\circ$ ,  $\sin^2 \alpha = 0,0144$ . L'observation est un peu troublée par la présence de satellites voisins.

*Triplet*,  $\lambda = 5771$ ; doublet dans la direction des lignes de force.

Dans des champs particulièrement intenses chaque composante est encore une fois décomposée en trois raies. Une pareille intensité de champ ne fut pas atteinte.

$$\alpha = 5^\circ, \sin^2 \alpha = 0,0076.$$

*Quadruplet*, sodium,  $\lambda = 5896$ ; doublet dans la direction du champ;

$$\alpha = 5^\circ, \sin^2 \alpha = 0,0076.$$

*Sextet*, sodium,  $\lambda = 5890$ ; quadruplet dans la direction du champ;

$$\alpha = 6^\circ, \sin^2 \alpha = 0,0108.$$

*Nonet*, mercure,  $\lambda = 5461$ ; forte raie verte du spectre du mercure, sextet dans la direction de la force magnétique;

$$\alpha = 5^\circ, \sin^2 \alpha = 0,0076.$$

*Sextet*, thallium,  $\lambda = 5351$ ; quadruplet dans la direction du champ;

$$\alpha = 8^\circ, \sin^2 \alpha = 0,0196;$$

un meilleur tube à thallium permettra sans doute d'abaisser encore cette limite.

9. *Influence d'une réflexion sur les parois du tube à vide.* Dans le cours de ces recherches je me suis servi de différents tubes à vide contenant du mercure. L'un d'eux présenta avec une netteté particulière un phénomène, qui avait déjà été observé antérieurement, bien que sous une forme beaucoup moins accusée <sup>1)</sup>. Je le décrirai plus en détail à propos d'une décomposition simple.

Dans la direction de la force magnétique les deux raies jaunes du mercure donnent des doublets. Or un des tubes à vide me donna pour ces deux raies des  *triplets* , dont les trois composantes avaient la même intensité. Dans cette observation le plan d'incidence du prisme de FRESNEL était vertical. La raie moyenne du triplet avait son maximum d'inten-

<sup>1)</sup> ZEEMAN, ces *Archives*, (2), 13, 289, 1908.

LOHMANN, dissertation, Halle, p. 62, 1907.

sité, lorsque la direction de vibration du prisme de nicol était horizontale, et elle disparaissait lorsque cette direction était verticale. Il s'ensuit que la raie moyenne est polarisée linéairement. A l'aide d'une figure on se rend aisément compte que cette raie moyenne peut provenir de lumière, émise à peu près perpendiculairement à la direction du champ, et qui sort dans la direction de l'axe de l'électro-aimant, après avoir subi une ou deux réflexions sur les parois du tube.

Dans ces conditions on observe à vrai dire, dans la direction de l'axe, un doublet à polarisation circulaire, auquel se superpose un triplet à polarisation linéaire. Dans la position donnée du prisme de FRESNEL il faut, que sous un azimuth de  $45^\circ$  du nicol l'une des composantes du doublet disparaisse, et que l'autre disparaisse après une rotation de  $135^\circ$ ; mais alors la composante verticale du triplet réfléchi doit encore rester visible, notamment avec la moitié de son intensité, parce que la direction du nicol fait, dans le cas considéré, un angle de  $45^\circ$  avec cette verticale. Quant aux composantes latérales des raies jaunes du mercure, elles ont à peu près la moitié de l'intensité de la composante moyenne, de sorte que dans l'expression de leur intensité il reste  $\frac{1}{4}$  pour les vibrations verticales. Cela est d'accord avec les observations.

Si l'on tourne le prisme de FRESNEL de telle façon, que le plan d'incidence fait un angle de  $45^\circ$  avec l'horizon, la composante moyenne doit être polarisée circulairement. C'est là encore un point que l'expérience a confirmé, tout comme d'autres conséquences que l'on peut déduire pour ce cas.

Je ferai encore remarquer que pour la raie du mercure 5790 la composante moyenne était placée d'une façon asymétrique, tandis qu'elle était symétrique pour la raie 5771. Ceci est d'accord avec ce que l'on observe dans une direction perpendiculaire au champ <sup>1)</sup>.

Ces phénomènes que je viens de décrire, et qui sont produits par réflexion de la lumière, ne se présentent généralement qu'avec une intensité à peine sensible. Dans les expériences que je viens de décrire le capillaire était assez large; pour des capillaires plus étroits les intensités des composantes réfléchies diminuent considérablement.

L'épaisseur du filament lumineux, qui émet la lumière et devient visible dans le tube à vide placé dans le champ magnétique, a probablement tout autant d'influence que la largeur du capillaire. Les résul-

<sup>1)</sup> ZEEMAN, ces *Archives*, (2), 13, 267, 1908.

tats du § 8 ont été obtenus à l'aide de tubes, où la perturbation produite par la lumière réfléchie était excessivement faible.

10. Dans deux des expériences il semblait que la composante médiane n'était pas polarisée rectilignement. La cause de la faible polarisation elliptique doit peut-être être cherchée dans le fait, prédit par VOIGT, que la composante médiane doit être polarisée elliptiquement, lorsque la lumière est émise obliquement par rapport au champ.

Or, pour autant qu'il s'agit de la raie médiane observée, nous avons affaire certainement à de la lumière émise obliquement.

Cependant, un défaut dans la position du prisme de FRESNEL pourrait également produire une polarisation elliptique. Il faut donc certainement d'autres expériences encore, avant que nous puissions considérer comme démontrée la polarisation elliptique en question, dont nous voyons peut-être ici la première indication.

11. Il y a encore un point que nous devons considérer en particulier, avant d'abandonner la réflexion dans le tube. La lumière des composantes des doublets, polarisée circulairement, mais *réfléchie* dans la direction primitive peut-elle troubler le phénomène?

Un électron, qui émet dans la direction des lignes de forces, dirigées mettons vers l'observateur, de la lumière polarisée circulairement vers la droite, émet en effet en sens opposé de la lumière de même période, mais polarisée circulairement vers la gauche. Toutefois, comme dans la réflexion le sens de la polarisation circulaire est renversé, les faisceaux lumineux réfléchis aussi bien que les faisceaux directs sont vus comme lumière polarisée circulairement à droite. Seulement l'intensité des composantes du doublet sera renforcée. De même une réflexion multiple sur les faces du capillaire, qui sont perpendiculaires à la direction du champ, ne peuvent avoir une influence que sur l'intensité.

12. *Expériences faites sur des raies d'absorption.* En plaçant de la vapeur de sodium dans le champ entre les pôles troués, j'ai fait quelques expériences sur la sensibilité de l'effet inverse. La lumière d'une lampe à arc était envoyée dans l'axe d'un grand électroaimant de DU BOIS. Un grand réseau de ROWLAND servait à l'analyse de la lumière. Dans l'effet inverse on peut se servir d'un réseau de ROWLAND, parce que l'intensité lumineuse de l'arc est amplement suffisante, pour compenser la faible réflexion du réseau.

Une lame quart d'onde divisée en deux champs et un prisme de nicol sont placés dans le faisceau.

On peut tourner le nicol autour de son axe de telle sorte, que dans l'un des champs la composante polarisée circulairement à gauche est aussi sombre que possible, dans l'autre la composante polarisée circulairement à droite. C'est cette position que nous appellerons le zéro du prisme de nicol. Dans cette position on n'observe pas d'absorption aux endroits où les autres composantes apparaissent, après une rotation considérable du nicol. J'ai mesuré l'angle de rotation, à partir du zéro, pour lequel on commence à voir dans l'un des champs une raie d'absorption dans le prolongement de la raie obscure dans l'autre. Ce n'est qu'au bout d'une rotation de  $20^\circ$  qu'on commence à apercevoir la première trace de ces raies d'absorption. Il en résulte que l'absorption doit déjà être assez considérable, avant qu'elle devienne visible; de sorte que par voie de l'effet direct on observe plus tôt de la lumière naturelle dans les composantes.

13. *Conclusions.* Par les expériences que je viens de décrire je crois avoir prouvé: 1° que jusqu'à preuve du contraire nous devons admettre que dans le cas des spectres *linéaires* les composantes déplacées <sup>1)</sup> des raies décomposées par un champ magnétique émettent dans le sens des lignes de force uniquement de la lumière polarisée circulairement.

2°. que pour diverses raies spectrales la proportion de lumière naturelle, qui pourrait être émise en même temps que la lumière polarisée circulairement, est moindre que 1 % de l'intensité totale de la raie spectrale.

A mesure que l'intensité lumineuse des moyens employés (réseau de ROWLAND, puis échelon de MICHELSON) s'est accrue, le pourcentage de la lumière naturelle, qui pouvait encore être présente, s'est abaissé.

Nous pouvons conclure que les trajectoires des électrons équivalents, décrites dans des plans perpendiculaires à la force magnétique, sont très approximativement des cercles. L'existence de trajectoires elliptiques, orientées de toutes façons dans un plan perpendiculaire à la direction du champ, ne doit donc pas être admise.

<sup>1)</sup> C'est avec intention que je parle ici de composantes *déplacées*, afin d'exclure une composante, qui occupe la même situation que la raie non modifiée. Les groupes de composantes polarisées de sens contraires ont alors en commun une raie centrale, qui n'est pas polarisée. Les quintuplets  $\lambda = 3788,01$  et  $\lambda = 3743,45$  du spectre du fer, étudiés par H. BECQUEREL et DESLANDRES, et mesurés récemment par M.<sup>me</sup> VAN BILDERBEEK au laboratoire d'Amsterdam (mesures qui seront communiquées prochainement dans ces *Archives*) donnent des exemples de ce type.

Les dernières recherches de JEAN BECQUEREL <sup>1)</sup>, de H. DU BOIS et G. ELIAS <sup>2)</sup> et de A. DUFOUR <sup>3)</sup> sont étroitement liées au sujet qui a été traité dans cette note. DUFOUR a fait des recherches sur les bandes d'émission des chlorures et fluorures alcalino-terreux dans un champ magnétique et a obtenu divers nouveaux résultats; il y a observé une polarisation circulaire incomplète. Dans quelques bandes d'absorption de composés des terres rares BECQUEREL et H. DU BOIS et ELIAS ont également observé une polarisation circulaire incomplète dans un champ magnétique longitudinal. BECQUEREL put montrer récemment <sup>4)</sup> qu'en réalité il n'y a pas de polarisation incomplète pour le xénotime et la tysonite: à côté des composantes principales il s'en forme d'autres dans le champ magnétique, qui sont polarisées en sens contraire des raies principales.

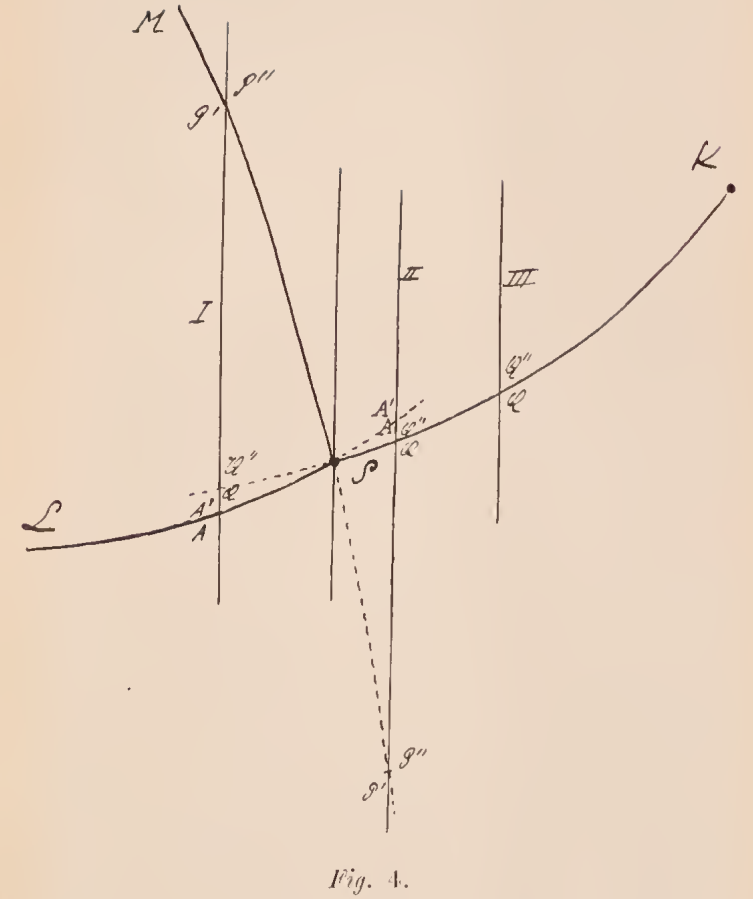
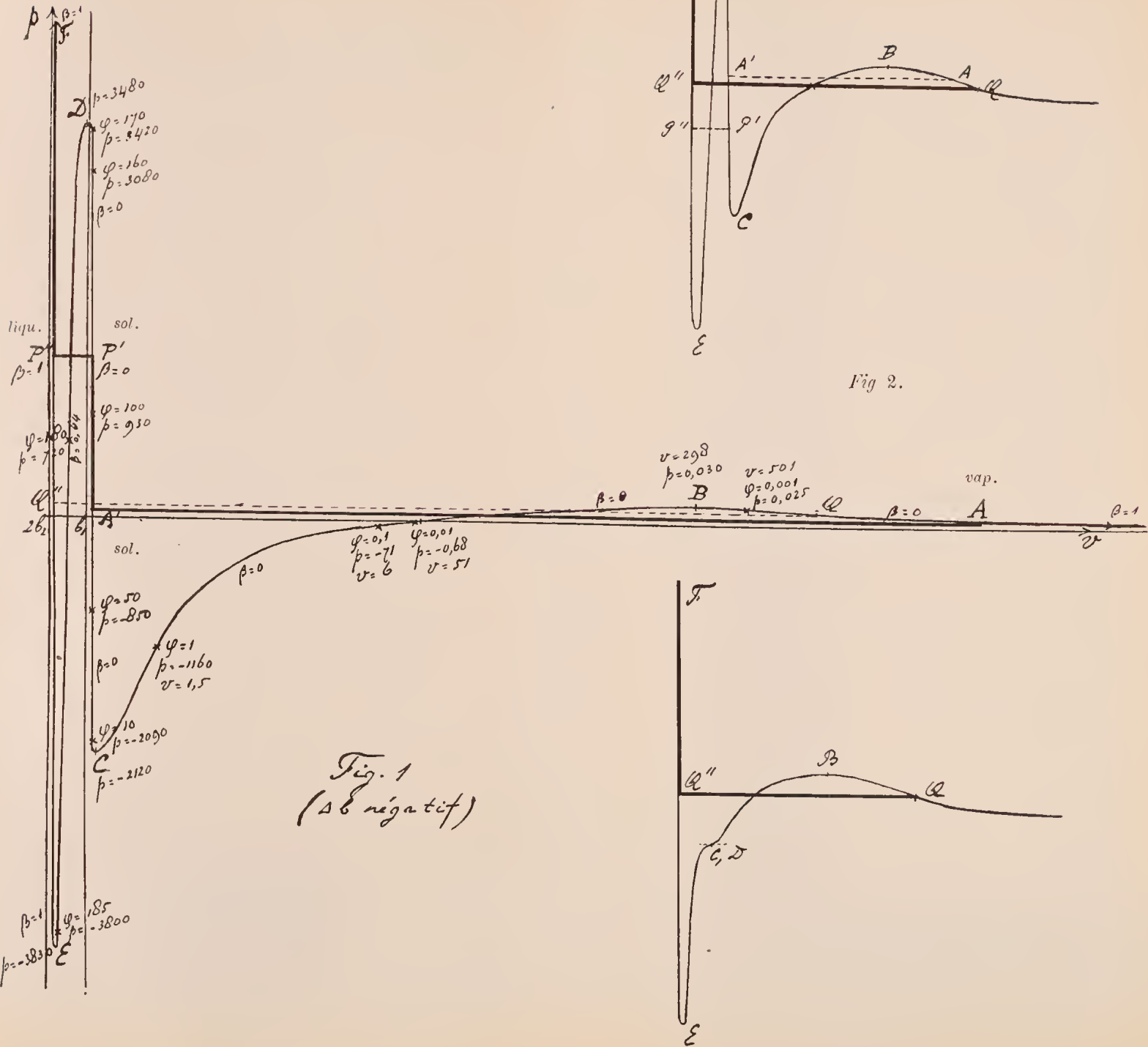
<sup>1)</sup> JEAN BECQUEREL, *Comptes rendus* 145, 413, 1907.

<sup>2)</sup> Ces *Archives*, (2), 14, 87, 1909.

<sup>3)</sup> A. DUFOUR, *Comptes rendus*, 146, 118 et 229, 1908; *Journal de Physique*, avril 1909.

<sup>4)</sup> JEAN BECQUEREL, Contribution à la connaissance du phénomène de ZEE-MAN dans les cristaux. *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, juin 1909, p. 146. *Comm. phys. lab. Leyden*, suppl. n<sup>o</sup>, 20.







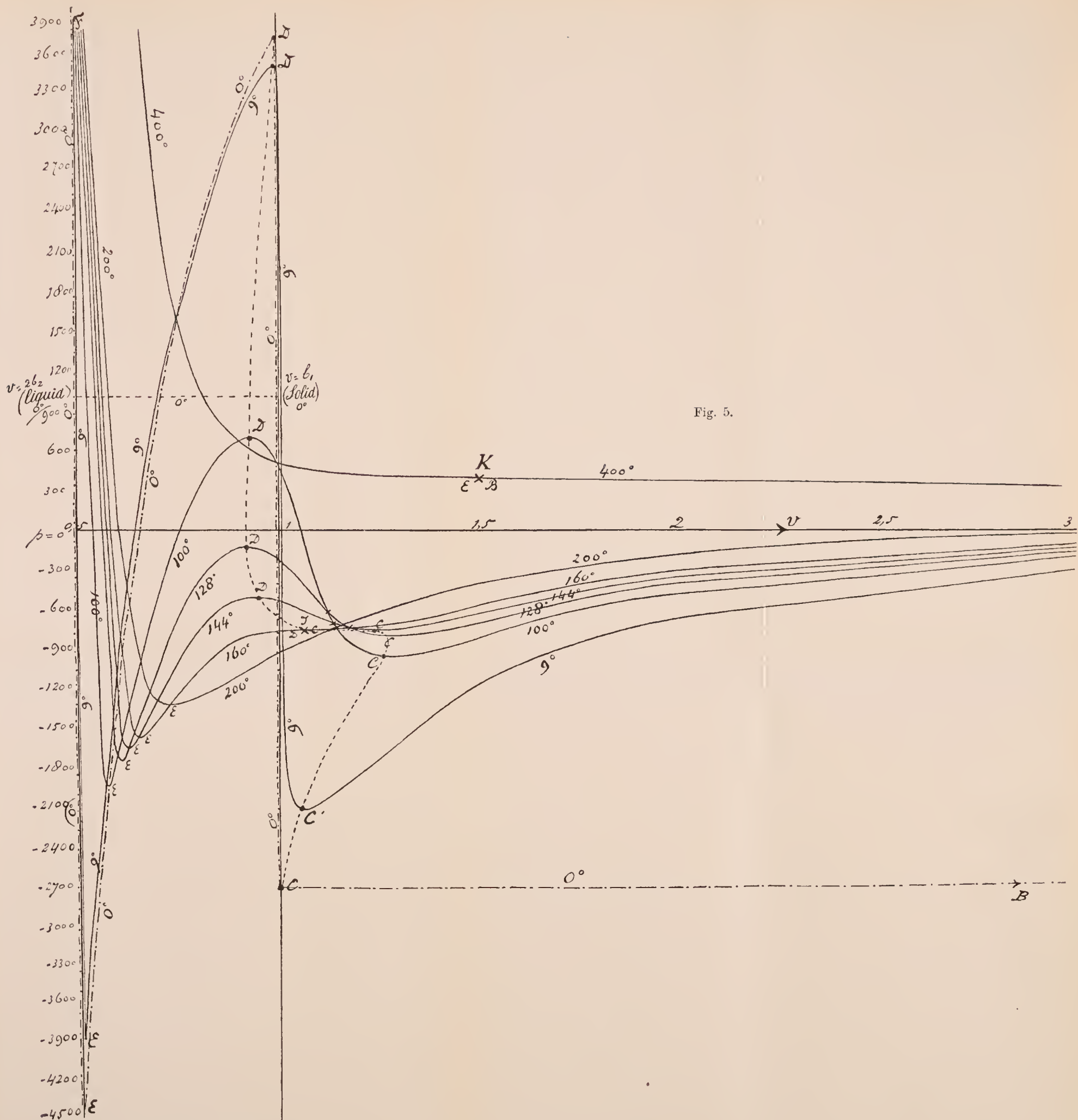


Fig. 5.



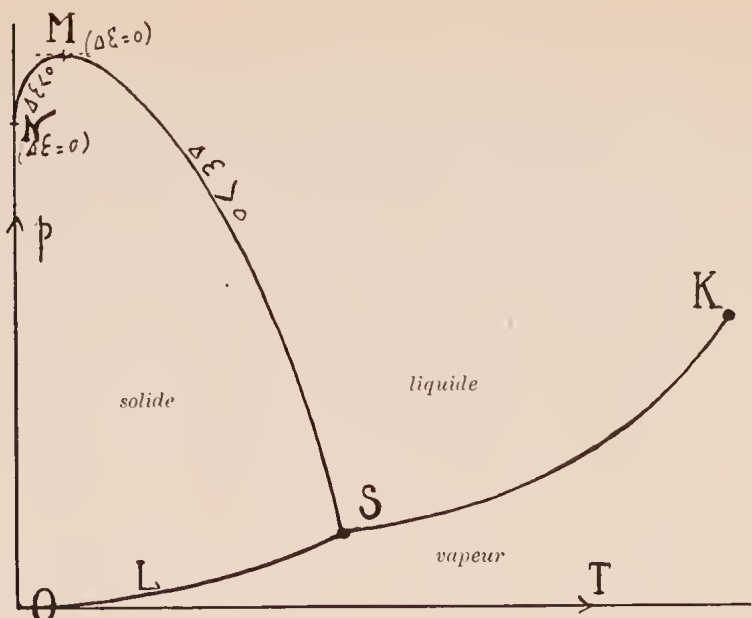


Fig. 6

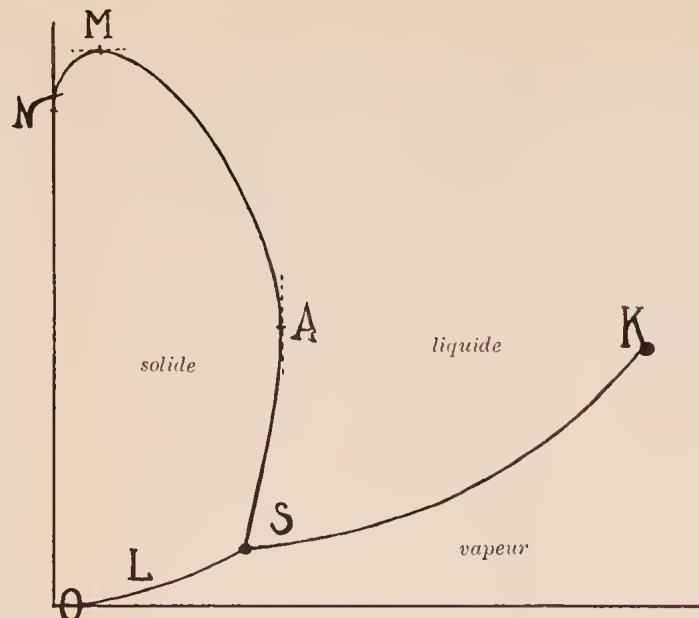


Fig. 7

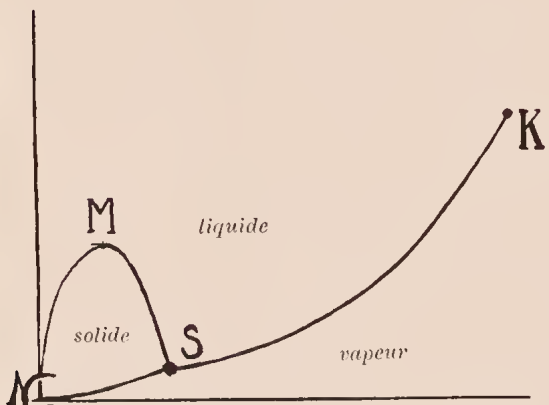


Fig. 8.  
 $g_0 = \frac{a}{v_0 v_0'} (-\Delta b); p_0 = 0.$

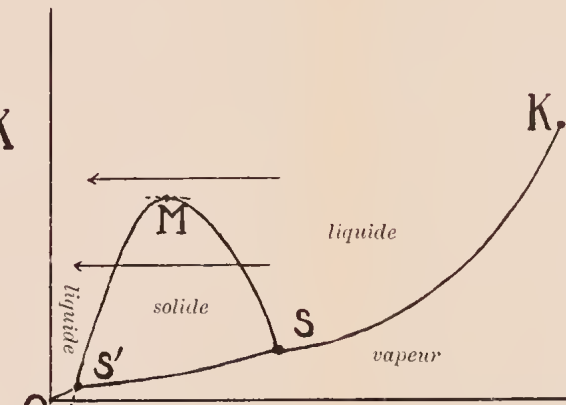


Fig. 9.  
 $g_0 < \frac{a}{v_0 v_0'} (-\Delta b); p_0 < 0.$

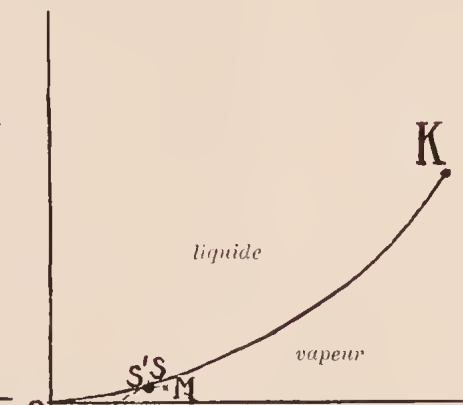


Fig. 10.

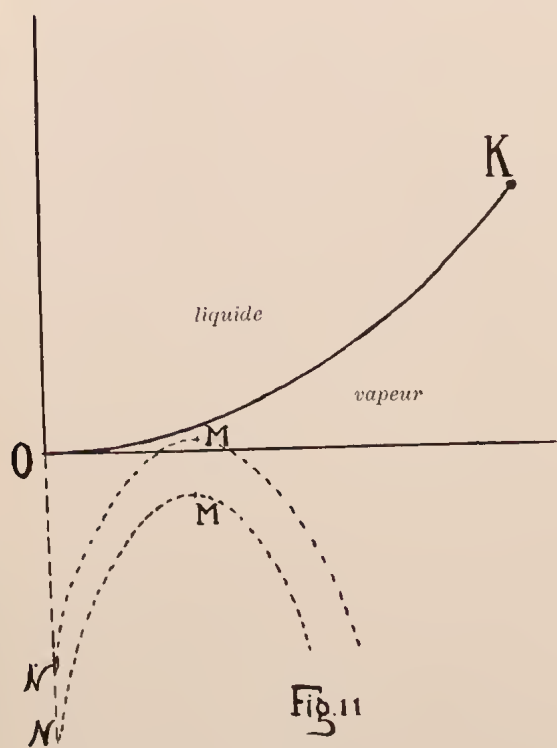


Fig. 11

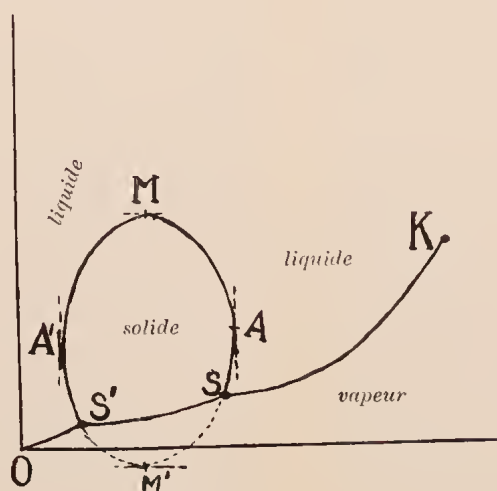


Fig. 12.

(TAMMANN).

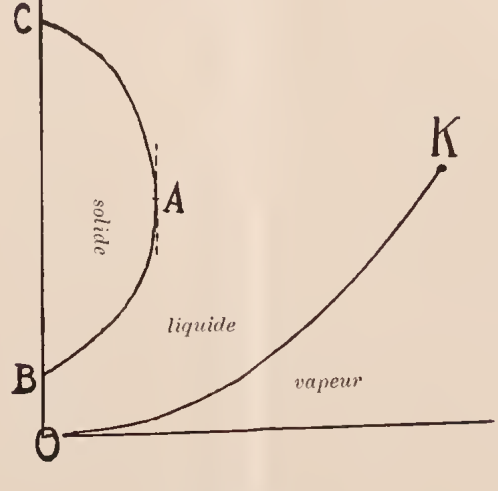
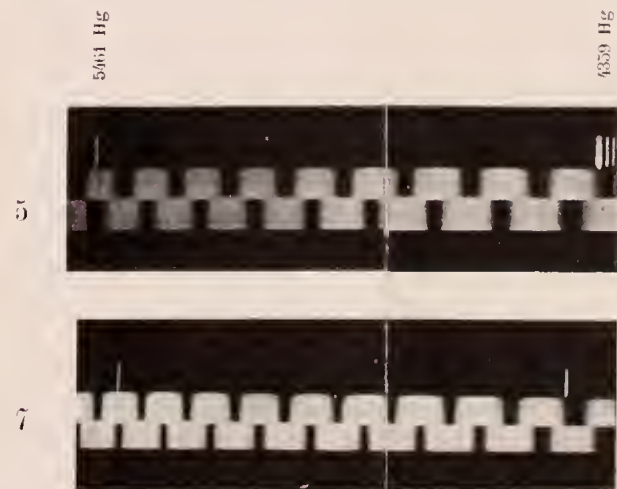
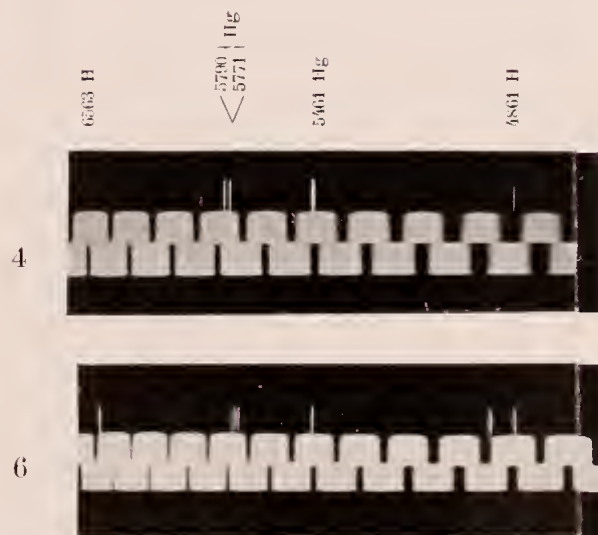
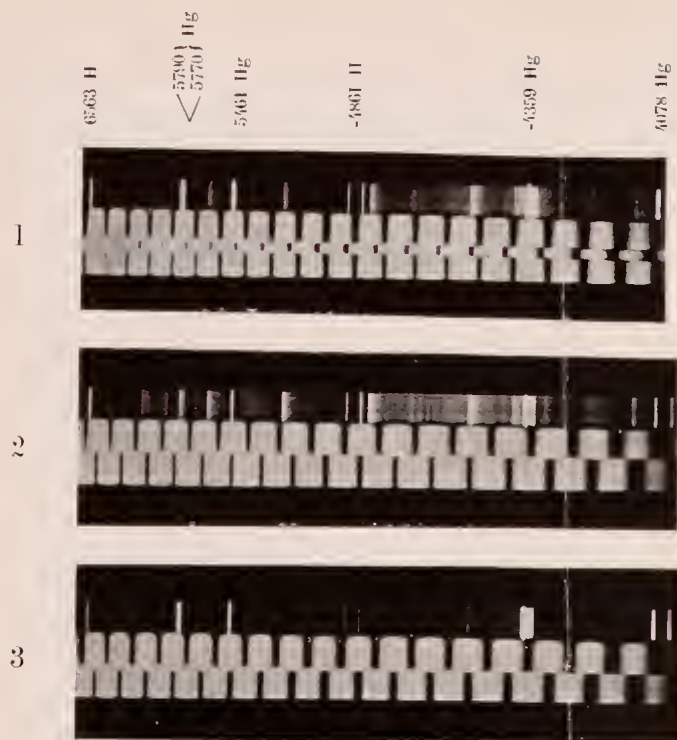


Fig. 13.

(BAKHUIS ROOZEBOM).





P. ZEEMAN. Le degré de perfection de la polarisation circulaire des raies décomposées dans un champ magnétique.



Ph. KOHNSTAMM.

Dans une de ses „Contributions à la théorie des mélanges binaires”<sup>1)</sup> M. VAN DER WAALS montre, que ce n'est que dans le cas où  $a^2_{12} < a_1 a_2$  que les courbes  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$  peuvent se toucher dans un domaine de volumes plus grands que  $3b$ , c. à d. plus grands que le volume critique du mélange homogène. Si  $a_1 a_2 = a^2_{12}$  le point de contact correspond à  $v = b$ . Or la figure bien connue, donnant l'allure générale des isobares<sup>2)</sup>, apprend qu'à une température relativement élevée les deux branches  $\frac{dp}{dv} = 0$  s'entrecoupent sur la ligne  $\frac{d^2p}{dv dx} = 0$ ; cela arrive notamment à la température critique minima du système considéré.

Puis la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  se transforme en deux branches, que nous distinguerons comme branches de gauche et de droite. La branche de gauche coupe nécessairement la ligne  $\frac{dp}{dx} = 0$  en deux points, et, comme elle se contracte de plus en plus, en même temps que par élévation de température la ligne  $\frac{dp}{dx} = 0$  se déplace vers la droite, — l'asymptote de ce lieu géométrique est en effet donnée par  $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$ , il faut qu'il se produise un contact, notamment pour un volume plus grand que celui, où la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  présente une tangente parallèle à l'axe des  $v$ , c. à d. plus grand que  $3b$ . De cette allure des isobares, combinée avec ce théo-

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 14, 181, 1909.

<sup>2)</sup> Pl. I du tome XIII de ces *Archives*.

rème de VAN DER WAALS que nous venons de citer, il semblerait donc résulter, que l'hypothèse  $a_1 a_2 = a_{12}^2$  exclut la possibilité d'une température critique minima. Cependant, dans sa „Théorie moléculaire” VAN DER WAALS a déjà déduit comme condition de l'existence d'un minimum de température critique:

$$\frac{a_{12}}{b_{12}} < \frac{a_1}{b_1} \text{ et } \frac{a_{12}}{b_{12}} < \frac{a_2}{b_2}. \quad (1)$$

Il est évident que cette condition peut être aisément satisfaite, même dans le cas où  $a_{12}^2 = a_1 a_2$ , p. ex., si nous admettons  $2b_{12} = b_1 + b_2$ <sup>1)</sup>, par les valeurs  $b_2 = 3b_1$  et  $a_2 = 3a_1$ , d'où  $b_{12} = 2b_1$  et  $a_{12} = a_1 \sqrt{3}$ , de sorte que les deux conditions (1) se réduisent à

$$\frac{1}{2} \sqrt{3} < 1.$$

Il est vrai qu'on ne trouvera pas beaucoup d'exemples de deux substances, ayant la même température critique, alors que l'une a une molécule trois fois plus grande que l'autre; et une théorie physique, qui ne s'occupe pas de tous les systèmes de  $a$  et  $b$  mathématiquement possibles, mais ne considère que ceux qui se présentent réellement, devrait sans doute s'occuper à peine de ce cas. Il serait certainement désirable que nous connaissions mieux la façon dont sont reliés entr'eux les  $a$  et  $b$  des substances simples, et dans le cas de mélanges  $a_{12}$  et les  $a$  des composants, de sorte que la théorie des mélanges n'eût à tenir compte que des systèmes réalisables. Malheureusement cette connaissance nous fait encore défaut, et il semble à peine possible d'indiquer la voie suivant laquelle on pourra y arriver. Dans ces conditions je crois que le mieux sera de développer aussi complètement que possible les conséquences, qui découlent des diverses hypothèses possibles, concernant la relation entre  $a_{12}$  et  $a_1$  et  $a_2$ , et de comparer ces résultats avec ceux de l'expérience, afin d'obtenir de cette façon quelques indications au sujet de cette relation. Il va de soi qu'en le faisant on examinera une foule de cas et de systèmes, qui ne seront d'aucune signification physique, mais dans les circonstances actuelles cela est inévitable. C'est dans ce sens que l'on devra

<sup>1)</sup> Nous devons admettre ceci, parce que le théorème de VAN DER WAALS en question n'est vrai que moyennant cette hypothèse.

considérer les recherches suivantes au sujet de la figure d'isobares, recherches qui s'écartent de celles faites jusqu'ici et citées ci-dessus.

2. Du fait que la figure en question, combinée avec le théorème cité de VAN DER WAALS, exclut la possibilité d'un minimum de température critique dans le cas où  $a^2_{12} = a_1 a_2$ , alors que cependant cette hypothèse n'est pas en réalité incompatible avec un minimum, il résulte que cette allure des isobares n'est pas la seule possible. Or, cette allure est régie en premier lieu par la ligne  $\frac{dp}{dx} = 0$ , et l'on peut se demander tout d'abord, si en général cette ligne ne pourrait pas avoir une autre forme. Celle-ci est déterminée par l'équation :

$$\frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{\frac{da}{dx}}{MRT \frac{db}{dx}},$$

d'où VAN DER WAALS conclut à l'existence d'une asymptote, correspondant à une valeur de  $x$  déterminée par :

$$\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx};$$

il en déduit en outre, qu'à droite de cette asymptote il existe toujours une valeur de  $v$ , plus grande que  $b$ , satisfaisant à cette équation. Mais il admet ainsi tacitement que, pour la valeur de  $x$  pour laquelle  $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$ ,  $b$  est encore positif; en effet, si en cet endroit  $b$  était négatif, une grande valeur *négative* de  $v$  pourrait seule satisfaire, dans le cas où la valeur de  $x$  serait un peu plus grande que celle pour laquelle  $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$ , et par conséquent l'allure de  $\frac{dp}{dx} = 0$  serait tout autre. Bien que la valeur de  $x$ , qui annule  $b$ , ne puisse donc pas se trouver dans la partie réalisable de la figure des isobares, la situation de ce point pourra néanmoins régir l'allure de  $\frac{dp}{dx} = 0$ , donc aussi celle des isobares dans la région réalisable.

3. Dans la figure complète (élargie) des isobares un pareil point existera

toujours. Cela est évident, lorsque la relation entre  $b$  et  $x$  peut être considérée comme linéaire, et on le démontre encore aisément lorsqu'on admet la formule bien connue que LORENTZ a proposée pour  $b_{12}$ . Alors on a notamment :

$$b_{12} = \left( \frac{\sqrt{3} b_1 + \sqrt{3} b_2}{2} \right)^3,$$

et nous avons à démontrer, que cette valeur est plus grande que  $\sqrt{b_1 b_2}$ . Si nous posons donc  $b_2 = n^6 b_1$ , la condition qui doit être satisfaite est

$$\frac{n^6 + 3n^4 + 3n^2 + 1}{8} > n^3,$$

ou

$$n^6 + 3n^4 - 8n^3 + 3n^2 + 1 > 0,$$

ou encore

$$(n - 1)^2 (n^4 + 2n^3 + 6n^2 + 2n + 1) > 0.$$

Il est clair, que pour des valeurs positives de  $n$  cette condition est toujours vérifiée, de sorte que  $b_{12}^2 > b_1 b_2$  et l'équation :

$$b_1 (1 - x)^2 + 2b_{12} x (1 - x) + b_2 x^2 = 0$$

a toujours des racines réelles.

4. Dans la figure générale des isobares on admet, que ces racines se trouvent toujours à gauche de la valeur de  $x$ , pour laquelle  $\frac{da}{dx} = 0$ . Or, quelle est la modification que cette figure subirait dans le cas contraire? Commençons par déterminer l'allure de  $\frac{dp}{dx} = 0$  dans ce cas. Comme par hypothèse  $\frac{da}{dx}$  est positif pour la valeur de  $x$  pour laquelle  $b = 0$ , nous pouvons toujours nous figurer la température assez basse, pour que pour cette valeur de  $x$ , que nous nommerons  $x_0$  :

$$n = \frac{MRT \frac{db}{dx}}{\frac{da}{dx}} < 1.$$

Pour l'allure de  $\frac{dp}{dx} = 0$  dans le voisinage de  $x_0$  nous obtenons alors :

$$\frac{v-b}{v} = \pm \sqrt{n} \text{ ou } v(1 \pm \sqrt{n}) = b. \tag{2}$$

Pour une valeur de  $x$  un peu plus grande que  $x_0$  la valeur de  $b$  est positive, tandis que  $b$  devient négatif pour une valeur de  $x$  un peu plus petite. Nous voyons donc que par le point  $x = x_0$ ,  $v = 0$  il doit passer deux branches de  $\frac{dp}{dx} = 0$ . Ces deux branches sont situées de part et d'autre de la ligne  $v = b$  et toutes deux ont des  $v$  positifs pour  $x > x_0$  et négatifs pour  $x < x_0$ . Ni l'une ni l'autre ne touche  $v = b$ , mais elles coupent cette ligne, d'après (2) suivant un angle d'autant plus grand, que  $n$  est plus rapproché de 1. Ce dernier résultat peut se vérifier par une détermination directe de la direction. En effet :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dv}{dx}\right)_{\frac{dp}{dx}=0} &= - \frac{\frac{d^2p}{dx^2}}{\frac{d^2p}{dv dx}} = \frac{2 MRT \left(\frac{db}{dx}\right)^2 + \frac{MRT \frac{d^2b}{dx^2}}{(v-b)^2} - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v^2}}{\frac{2 MRT db}{(v-b)^3 dx} - \frac{2 \frac{da}{dx}}{v^3}} \\ &= \frac{2 MRT \left(\frac{db}{dx}\right)^2 - \frac{(v-b)^3 \frac{d^2a}{dx^2}}{v^3} + MRT \frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{db} (v-b)}{2 MRT \frac{db}{dx} - 2 \frac{da}{dx} \left(\frac{v-b}{v}\right)^3} \\ &= \frac{\frac{db}{dx} \pm \frac{nv\sqrt{n}}{2 MRT} \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{\left(\frac{db}{dx}\right)^2} + \frac{1}{2} \frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{db} (v-b)}{1 \pm \sqrt{n}} = \frac{\frac{db}{dx}}{1 \pm \sqrt{n}}, \tag{3} \end{aligned}$$

puisque le second et le troisième terme du numérateur s'évanouissent pour  $v = 0$ .

Il est clair que  $\frac{dp}{dx} = 0$  a de nouveau une asymptote à la valeur de  $x$

pour laquelle  $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$ , et à gauche de  $\frac{da}{dx} = 0$  on ne trouve aucun point de  $\frac{dp}{dx} = 0$ , du moins aussi longtemps que, avec une forme quadratique de la fonction  $b$ , nous sommes à droite du point où  $\frac{db}{dx} = 0$ . Dans la région de droite de la figure la courbe  $\frac{dp}{dx} = 0$  se rapprochera

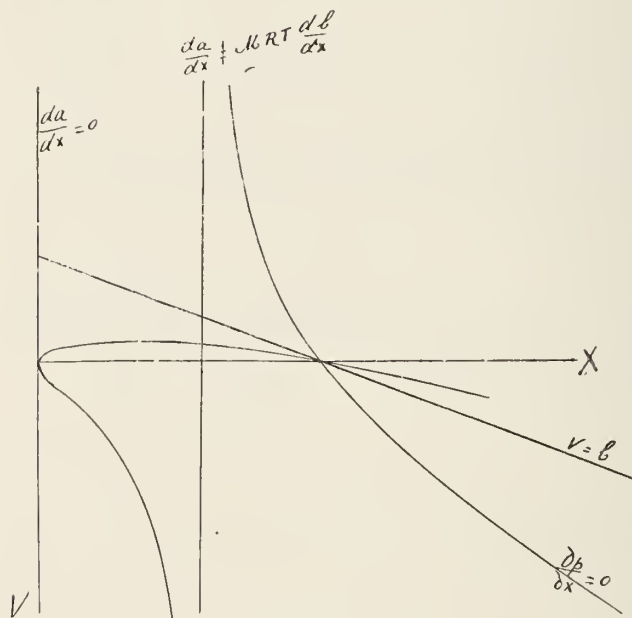


Fig. 1.

encore asymptotiquement de la courbe  $v = b$ , si nous admettons pour  $b$  une forme linéaire. Si nous admettons pour  $b$  la forme quadratique,  $\frac{dp}{dx} = 0$  se rapproche asymptotiquement d'une ligne, que l'on déduit de  $v = b$  en multipliant toutes les ordonnées par

$$1 + \frac{MRT(b_1 + b_2 - 2b_{12})}{a_1 + a_2 - 2a_{12}}$$

De toutes ces données nous déduisons la forme de  $\frac{dp}{dx} = 0$  qui est indiquée par la fig. 1.

Si nous prenons une température plus élevée, telle que pour  $x = x_0$ :

$$\frac{MRT \frac{db}{dx}}{\frac{da}{dx}} > 1,$$

cette forme passe à une autre qui, pour ce qui regarde la partie réali-

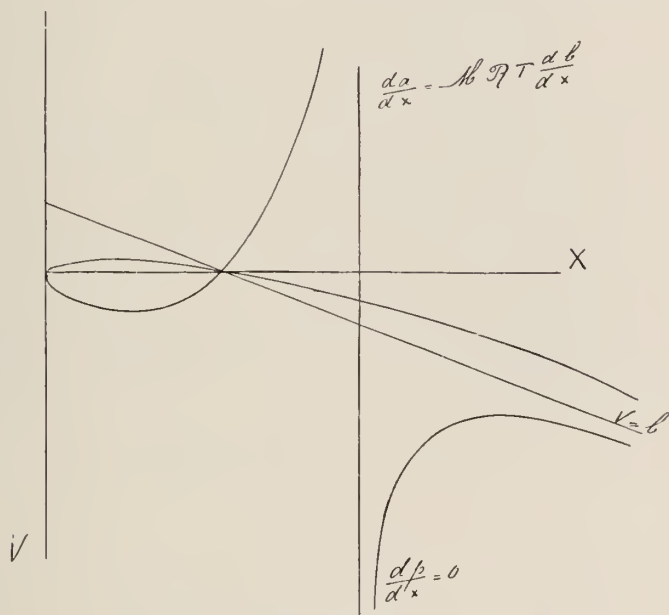


Fig. 2.

sable, s'accorde parfaitement avec la forme ordinaire; il y alors une asymptote à droite de  $x_0$ , notamment là où  $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$ . L'allure au point double  $x=x_0, v = v_0$  résulte de nouveau de (2), pourvu que l'on tienne compte de ce qu'à présent  $n > 1$  (voir fig. 2). Pour faire la comparaison je donne la figure complète pour le cas ordinaire dans la fig. 3, qui peut se passer d'explication. Seule la température de transformation

entre les figg. 1 et 2, pour laquelle on a  $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$  précisément pour  $x = x_0$ , mérite d'être examinée de plus près.

Pour simplifier autant que possible le calcul, nous introduirons comme

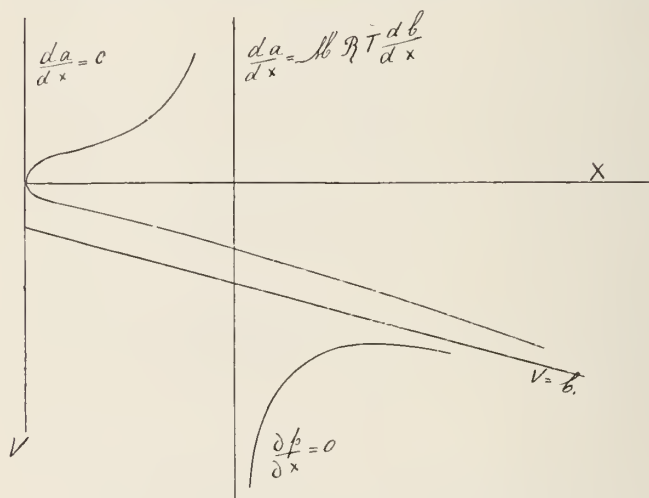


Fig. 3.

origine des coordonnées le point  $x = x_0$ ,  $v = 0$ ; dans le voisinage de ce point nous pouvons poser

$$\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx} + MRT \frac{db}{dx} C_1 x$$

et

$$b = C_2 x$$

où

$$C_1 = \frac{\frac{d^2 a}{dx^2}}{MRT} \frac{db}{dx}$$

et

$$C_2 = \frac{db}{dx}$$

de sorte que l'équation de  $\frac{dp}{dx} = 0$  devient:

$$\left(\frac{r - C_2 x}{v}\right)^2 = \frac{1}{1 + C_1 x} = 1 - C_1 x,$$

si nous négligeons les deuxièmes puissances; on en déduit pour les deux racines:

$$1 - \frac{C_2 x}{v} = 1 - \frac{C_1 x}{2} \qquad 1 - \frac{C_2 x}{v} = -1 + \frac{C_1 x}{2}$$

$$v_1 = \frac{2 C_1}{C_2} = \frac{2 MRT \left(\frac{db}{dx}\right)^2}{\frac{d^2 a}{dx^2}} \qquad v_2 = \frac{C_2 x}{2} = \frac{1}{2} b.$$

Il y a donc une racine finie et une racine nulle; on en déduit pour la courbe  $\frac{dp}{dx} = 0$  l'allure représentée dans la fig. 4.

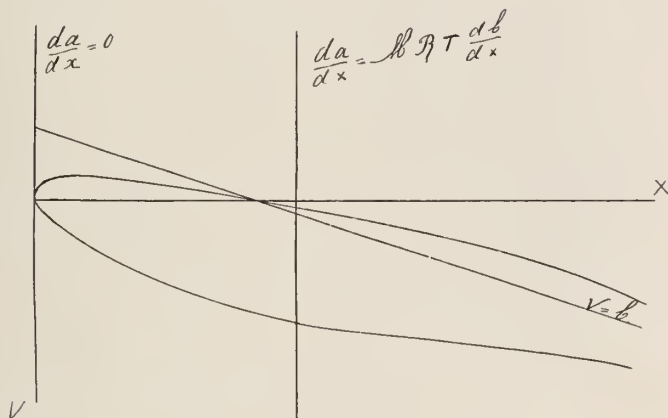


Fig. 4.

5. En second lieu nous avons à examiner l'allure de  $\frac{dp}{dv} = 0$  dans le cas que nous considérons en ce moment. L'équation de cette courbe peut s'écrire:

$$MRT v^3 - 2a(v-b)^2 = 0.$$

Il est très facile de séparer les racines de cette équation. En effet, aussi longtemps que  $a$  est positif, le premier membre est négatif pour  $v = 0$ , positif pour  $v = b$  et positif pour  $v = \infty$ . Il y a donc une racine entre 0 et  $b$ , et il y en a deux ou aucune pour  $v > b$ , comme on sait, suivant que la température critique est inférieure ou supérieure

à la température critique du mélange en question. Lorsque  $b = 0$ , le produit des trois racines aussi bien que la somme des produits deux à deux s'annulent. Dans ce cas il y a donc deux racines  $v = 0$ . Et, comme la troisième racine prend la valeur  $\frac{2a}{MRT}$ , on voit que les deux branches qui passent par le point  $x = x_0, v = 0$ , sont la branche liquide et la branche  $v < b$ , qui est dénuée de sens physique. Ces deux branches touchent au point nommé la ligne  $v = b$ , ainsi qu'il résulte du fait, que le produit des deux racines est égal à  $b^2$  au voisinage de ce point et que la somme des racines y est  $2b$ . On peut le prouver d'ailleurs directement en considérant le coefficient de direction. En effet :

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{\frac{dp}{dv}=0} = -\frac{\frac{d^2p}{dv dx}}{\frac{d^2p}{dv^2}} = \frac{2MRT \frac{db}{dx}}{(v-b)^3} - \frac{2 \frac{da}{dx}}{v^3}.$$

Si nous substituons là-dedans la valeur de  $v-b$  tirée de l'équation  $\frac{dp}{dv} = 0$ , nous trouvons :

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{\frac{dp}{dv}=0} = \frac{2MRT \frac{db}{dx} - 2 \frac{\left(\frac{MRT}{2a}\right)^{3/2} v^{9/2}}{v^3}}{2MRT - \frac{6a \left(\frac{MRT}{2a}\right)^{3/2} v^{9/2}}{v^4}}.$$

A mesure que nous approchons de  $v = 0$  les seconds termes du numérateur et du dénominateur s'évanouissent, et il nous reste :

$$\left[\left(\frac{dv}{dx}\right)_{\frac{dp}{dv}=0}\right]_{v=0} = \left[\frac{db}{dx}\right]_{b=0}.$$

Pour  $x$  un peu plus grand que  $x_0$ ,  $\frac{dp}{dv} = 0$  aura donc à  $x$  égal un plus grand volume que  $\frac{dp}{dv} = 0$ . S'il y a par hasard un minimum de température critique dans le système, — nous verrons plus tard que cela est

parfaitement possible —, il devra exister un point d'intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$ , qui fournira évidemment un point fondamental dans la figure des isobares.

Avant que nous puissions passer à l'examen de la forme des isobares elles-mêmes dans notre cas, pour éclaircir complètement la question traitée au commencement, et qui nous conduit à ces recherches, nous devons encore indiquer de quelle façon les lignes  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$  se séparent entièrement dans notre cas. Pour cela nous devons voir quelle sera la situation relative de ces deux courbes l'une par rapport à l'autre, à la température à laquelle on a  $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$  précisément pour  $x = x_0$ , c. à d. à la température à laquelle correspond la fig. 4. Or, un peu à

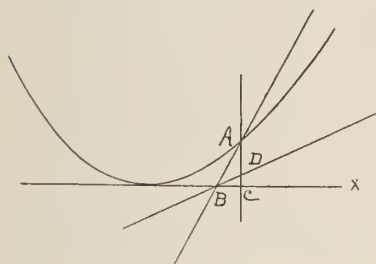


Fig. 5.

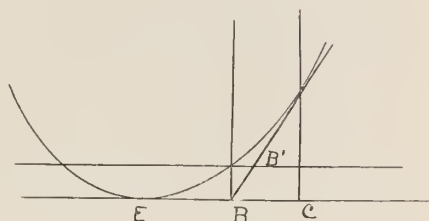


Fig. 6.

droite de  $x_0$ , où  $b$  a de très petites valeurs sans que  $a$  soit voisin de zéro, la température critique est très élevée; à droite de  $x_0$  les deux branches de  $\frac{dp}{dv} = 0$  existeront donc certainement encore. Mais cette courbe se fermera vers la droite, c. à d. que partant de  $x_0$  et allant vers la droite, nous rencontrerons d'abord des mélanges, qui à la température considérée seront au-dessous de leur température critique, puis des mélanges qui sont déjà au-dessus, alors que plus loin encore nous pouvons retrouver, mais pas toujours, des mélanges qui sont de nouveau au-dessous de leur température critique.

6. Cela se démontre très aisément, si l'on admet  $b_{12} = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$ . Dans cette hypothèse on peut donner une construction bien simple, pour trouver le mélange dont la température critique est minima. Sup-

posons que la courbe contenant le point  $A$  (fig. 5) représente les valeurs de  $a$ , la droite  $BD$  les valeurs de  $b$ ; au point  $A$  on a alors :

$$\operatorname{tg} ABC = \frac{a}{b} \operatorname{tg} DBC.$$

Comme  $\operatorname{tg} DBC$  est constante,  $\operatorname{tg} ABC$  est minimum lorsque  $\frac{a}{b}$  est minimum, nous trouvons donc le mélange à minimum de température critique, en menant par  $B$  une tangente à la courbe. Au point de contact on a :

$$\left(\frac{da}{dx}\right)_C = \frac{27}{8} MRT_m \frac{db}{dx}.$$

Suivant une propriété bien connue de la parabole, le point  $B$  est placé à mi-chemin entre  $E$  et  $C$  (fig. 6), et comme  $\frac{da}{dx}$  est nul en  $E$  et varie linéairement avec  $x$ , on a :

$$\left(\frac{da}{dx}\right)_B = \frac{1}{2} \left(\frac{da}{dx}\right)_C = \frac{27}{16} MRT_m \frac{db}{dx}.$$

Pour faire en sorte que l'asymptote de  $\frac{dp}{dx} = 0$  vienne en  $B$ , c. à d. que  $\left(\frac{da}{dx}\right)_B = MRT \frac{db}{dx}$ , nous devons donc élever la température jusqu'à  $\frac{27}{16} T_m$ . Le théorème s'applique évidemment a fortiori si, au lieu de supposer  $a_{12}^2 = a_1 a_2$  comme nous le faisons ici, ou suppose  $a_{12}^2 > a_1 a_2$ . En effet, au lieu de la combinaison de la courbe avec la droite  $DBC$ , nous obtenons alors la combinaison de cette courbe avec la droite passant par  $B'$ , et comme  $B'$  se trouve à droite de  $B$ , la température doit être plus élevée encore que tantôt, pour qu'on ait au point  $B'$   $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$ .

Mais même dans le cas le plus général pour  $b$  nous pouvons démontrer la propriété en question, et nous verrons dans la suite, que dans ces considérations générales il n'est pas à recommander de remplacer inutilement la forme quadratique de  $b$  par la forme linéaire. Nous traiterons immé-

diatement le cas où  $a_{12}^2 > a_1 a_2$ , de sorte que  $a = 0$  présente deux racines réelles. Nous prenons le point  $B'$  comme origine; les abscisses des points, où  $\frac{db}{dx} = 0$ ,  $\frac{da}{dx}$  et  $a = 0$ , nous les représenterons respectivement par  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  en valeur absolue; les équations pour  $a$  et  $b$  peuvent alors s'écrire (voir fig. 7)

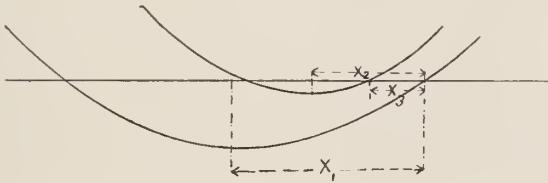


Fig. 7.

$$a = a_1 (x + x_2)^2 - a_1 (x_2 - x_3)^2 = a_1 (x^2 + 2x x_2 + 2x_2 x_3 - x_3^2)$$

$$b = b_1 (x + x_1)^2 - b_1 x_1^2 = b_1 x^2 + 2b_1 x_1 x.$$

La température, à laquelle l'asymptote de  $\frac{dp}{dx} = 0$  atteint le point  $B'$ , est déterminée par :

$$MRT = \left[ \begin{array}{c} \frac{da}{dx} \\ \frac{db}{dx} \end{array} \right]_{x=0} = \frac{a_1 x_2}{b_1 x_1}.$$

Nous avons à examiner maintenant, s'il existe à droite de  $B'$  des mélanges, pour lesquels cette température est la critique. Donc :

$$\frac{a_1 x_2}{b_1 x_1} = MRT = \frac{8}{27} \frac{a}{b} = \frac{8}{27} \frac{a_1 (x^2 + 2x x_2 + 2x_2 x_3 - x_3^2)}{b_1 (x^2 + 2x x_1)}.$$

Pour déterminer  $x$  nous trouvons ainsi l'équation :

$$x^2 \left( x_2 - \frac{8}{27} x_1 \right) + \frac{38}{27} x_1 x_2 x - \frac{8}{27} x_1 x_3 (2x_2 - x_3) = 0.$$

Si pour abrégé nous représentons par  $A$  le coefficient de  $x^2$ , les racines sont

$$x = -\frac{19}{27} \frac{x_1 x_2}{A} \pm \frac{1}{A} \sqrt{\frac{19^2}{27^2} x_1^2 x_2^2 + \frac{8}{27} A x_1 x_3 (2x_2 - x_3)}.$$

Si  $A$  est positif, les racines sont réelles, puisque nous avons supposé que  $x_2 > x_3$ , et comme l'expression sous le radical est plus grande que  $\frac{19}{27}x_1x_2$ , nous aurons une racine positive et une racine négative. Cela veut donc dire qu'il y a un mélange à droite de  $B'$ , dont la température critique est égale à la température en question. A la valeur de  $x$  correspondante la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  a donc une direction parallèle à l'axe  $v$ , et à droite de ce mélange la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  n'existe plus.

Si  $A$  est négatif, les deux racines restent réelles; en effet, l'expression sous le radical devient alors

$$\frac{19^2}{27^2}x_1^2x_2^2 + \frac{8}{27}x_1x_2x_3(2x_2 - x_3) - \frac{128}{27^2}x_1^2x_2x_3 + \frac{64}{27^2}x_1^2x_3^2.$$

Comme  $x_2 > x_3$ , le second terme est positif et le troisième est plus petit que le premier. L'expression sous le radical est donc positive, mais plus petite que  $\frac{19}{27}x_1x_2$ . Comme le premier terme de l'expression des racines est actuellement positif, nous avons maintenant deux valeurs positives de  $x$ , c. à d. qu'à gauche de  $B'$  il y a d'abord toute une bande de mélanges, qui sont au-dessous de leur température critique, puis une bande qui est déjà au-dessus, et après elle-là vient de nouveau une bande de mélanges au-dessous de leur température critique. La ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  s'est donc scindée en deux fragments. Nous n'avons pas à nous occuper de la portion de droite, pour comprendre la séparation de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$ . En effet, le point à volume minimum de cette portion, qui a l'allure connue, se trouve sur la ligne  $\frac{d^2p}{dv dx} = 0$ , et correspond donc à un volume plus grand que ceux de  $\frac{dp}{dx} = 0$ . La ligne  $\frac{dp}{dx} = 0$  ne peut donc couper cette portion que dans la branche des deux courbes, où  $\frac{dv}{dx} > 0$ , et cette intersection n'offre rien de remar-

quable au point de vue de la question qui nous intéresse. Nous n'avons donc qu'à examiner, comment  $\frac{dp}{dv} = 0$  coupe la moitié gauche de  $\frac{dp}{dv} = 0$  et s'en détache, cette moitié étant la seule qui subsiste à cette température, dans le cas où  $A$  est positif.

7. Or, nous avons déjà vu, que dans la fig. 4 le point, où  $\frac{dp}{dx} = 0$  coupe la ligne  $x = x_0$ , correspond à une valeur de  $v$  égale à

$$v_1 = \frac{2 MRT \left(\frac{db}{dx}\right)^2}{\frac{d^2a}{dx^2}}.$$

À une température un tout petit peu plus basse,  $\frac{dp}{dx} = 0$  aura à droite de  $x = x_0$  presque exactement la même allure que dans la fig. 4, mais tout près du point  $x = x_0$ ,  $v = v_1$  elle s'infléchira brusquement vers le haut, pour passer par le point  $x = x_0$ ,  $v = 0$ . Cela résulte d'ailleurs aussi du coefficient de direction, qui d'après la formule (3) tend vers  $\infty$ . À une température un peu plus élevée la première portion n'aura presque pas changé, mais, arrivée tout près de  $x = x_0$ ,  $v = v_1$ , la courbe s'infléchira vivement vers le bas, pour tendre asymptotiquement vers une valeur de  $x$ , un peu à droite de  $x_0$ . La question de savoir si à cette température il y aura une double intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$ , conduisant ensuite à un contact, avant que les deux courbes ne se séparent complètement, est donc entièrement régie par cette circonstance, si le point  $x = x_0$ ,  $v = v_1$  est situé à l'intérieur ou à l'extérieur de  $\frac{dp}{dv} = 0$ , pour la température considérée; les figg. 8 et 9 le montrent clairement. Or, nous avons déjà vu précédemment que le point, où  $\frac{dp}{dv} = 0$  coupe la ligne  $x = x_0$ , est déterminé par

$$v_2 = \frac{2a}{MRT}.$$

La question de savoir si, à une température un peu plus élevée que celle où  $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$  pour  $x = x_0$ , il y aura double intersection des

deux courbes et plus tard un contact ou pas d'intersection du tout, doit donc se résoudre en examinant si l'expression

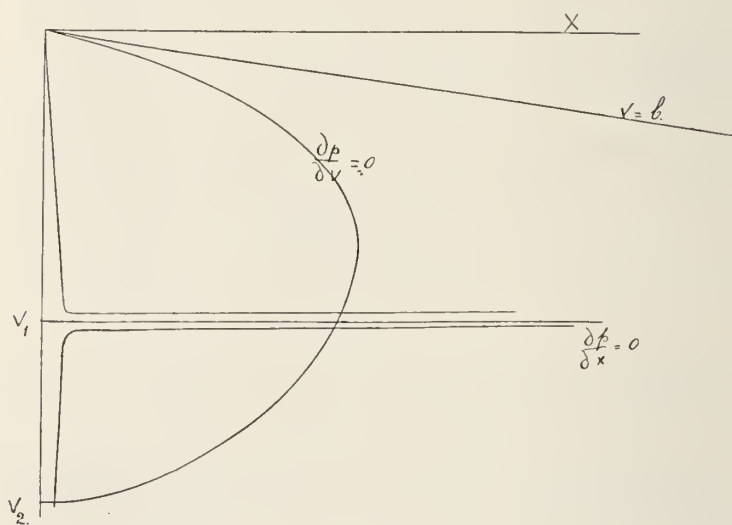


Fig. 8.

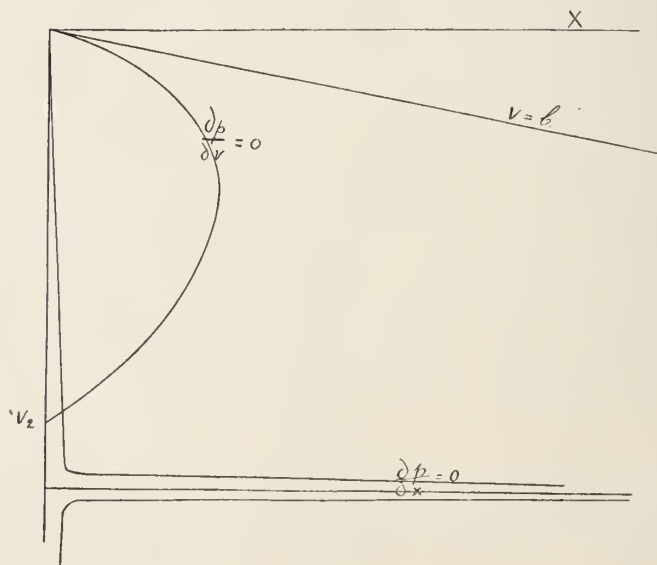


Fig. 9.

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{2MRT \left(\frac{db}{dx}\right)^2}{\frac{d^2a}{dx^2} \cdot \frac{2a}{MRT}},$$

qui, en vertu de  $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$  peut encore s'écrire

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\left(\frac{da}{dx}\right)^2}{a \frac{d^2a}{dx^2}} = \frac{2 \left(\frac{da}{dx}\right)^2}{4(a_1 a_2 - a^2_{12}) + \left(\frac{da}{dx}\right)^2},$$

est plus petite ou plus grande que 1. Dans le cas où  $a_1 a_2 = a^2_{12}$ , il n'est donc plus question d'intersection au-dessus de la température

$$MRT = \left[ \begin{array}{c} \frac{da}{dx} \\ \frac{db}{dx} \end{array} \right]_{x=x_0},$$

parce qu' alors  $v_1$  est égal au double de  $v_2$ , et  $a_{12}$  devrait s'abaisser notablement au-dessous de cette valeur, pour qu' il puisse en être question. Comme VAN DER WAALS l'a montré (l. c. p. 183), le contact a lieu lorsque  $v_1 = v_2$ , donc

$$\frac{\left(\frac{da}{dx}\right)^2}{a \frac{d^2a}{dx^2}} = 1.$$

On trouve que la valeur de  $\frac{b}{v}$ , qui appartient au point de contact (l. c. fig. 32) s'annule dans ce cas, non pas parce que le dénominateur devient infini, mais parce que le numérateur s'annule.

8. Le point  $x=x_0, v=0$ , dont nous venons de voir la signification pour l'allure des lignes  $\frac{dp}{dv} = 0$  et  $\frac{dp}{dx} = 0$ , est pour les isobares aussi un point singulier. Si, partant de grands volumes, nous nous appro-

chons de ce point suivant la ligne  $x = x_0$ , la pression, d'abord très faible, augmente jusqu'à un maximum, du moins si  $a$  est positif, pour diminuer ensuite, passer par zéro et s'abaisser constamment jusqu'à  $-\infty$ , comme on le déduit aisément de la formule  $p = \frac{MRT}{v} - \frac{a}{v^2}$ . Par contre, si nous nous approchons du point  $x = x_0$ ,  $v = 0$  suivant la ligne  $v = b$ , nous trouvons pour la pression  $+\infty$ . D'ailleurs, toutes les isobares intermédiaires passent par ce point, ainsi qu'on le reconnaît en substituant dans l'équation de l'isobare  $b = \frac{db}{dx} x + \frac{1}{2} \frac{d^2b}{dx^2} x^2$  et  $v = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p x^2$ , prenant ainsi le point  $x = x_0$ ,  $v = 0$  comme origine des coordonnées. Posant en outre  $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \frac{db}{dx}$ , nous obtenons, en négligeant les termes d'ordre plus élevé,

$$p = \frac{1}{x^2} \left\{ \frac{2 MRT}{\frac{d^2v}{dx^2} - \frac{d^2b}{dx^2}} - \frac{a}{\left(\frac{db}{dx}\right)^2} \right\},$$

de sorte que, quelque petit que soit  $x$ , on peut trouver pour chaque valeur de  $p$  un point satisfaisant à l'équation. Aussi longtemps que  $a$  est positif, la condition est  $\frac{db}{dx} = \frac{dv}{dx}$ , c. à d. que l'isobare doit toucher  $v = b$ , et puis  $\frac{d^2v}{dx^2} > \frac{d^2b}{dx^2}$ , c. à d. que l'isobare doit avoir une plus forte courbure que  $v = b$  et, pour une même valeur de  $x$ , un plus grand volume.

9. Ce qui vient d'être dit aux §§ 7 et 5 nous permet de chercher l'allure des isobares dans le voisinage de  $x = x_0$ ,  $v = 0$ . Venant de ce point, où elle touche  $v = b$  (donc aussi  $\frac{dp}{dx} = 0$ ), l'isobare, si elle se rapporte à une haute valeur négative de  $p$ , coupe bientôt la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$ .

En effet, nous avons démontré (§ 5) qu'ici  $\frac{dp}{dv} = 0$  est situé par rapport à  $\frac{dp}{dx} = 0$  du côté des petits volumes, donc dans une région où  $\frac{dp}{dx}$  est

positif. La ligne  $\frac{dp}{dx} = 0$  donne pour chaque valeur de  $x$  le minimum de pression, et ce minimum s'élève donc vers la droite; en d'autres termes, une isobare relative à une certaine valeur négative de  $p$  ne peut s'avancer vers la droite, que jusqu'à l' $x$  pour lequel cette valeur est atteinte sur  $\frac{dp}{dx} = 0$ . Au point d'intersection avec  $\frac{dp}{dv} = 0$  l'isobare est // à l'axe  $x$  et elle atteint ensuite la ligne  $x = x_0$ . En dehors de ce quadrant l'isobare n'a pas de signification physique. La fig. 10 montre l'allure de quelques isobares dans le voisinage immédiat de  $x = x_0$ . Mais toutes les isobares issues de  $x = x_0, v = 0$  n'ont pas cette allure. Or, quelle est l'allure

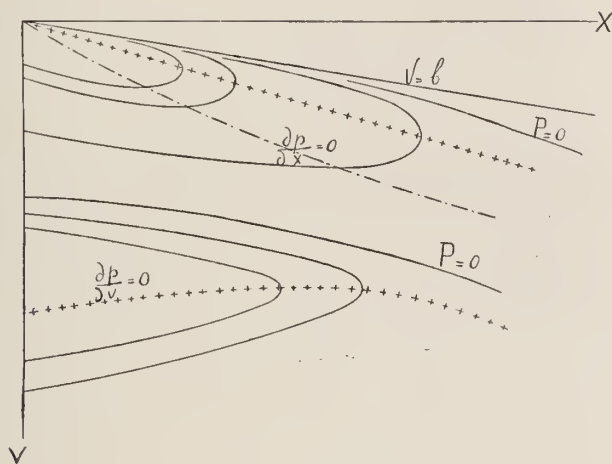


Fig. 10.

des autres, et quelle est la limite entre les deux espèces? C'est ce que nous exposerons, lorsque nous aurons acquis une idée générale des points d'intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$ , même ceux situés à grande distance.

10. Les résultats obtenus jusqu'ici sont assez bien indépendants de la question, si  $b$  est une fonction linéaire ou quadratique de  $x$ ; mais maintenant nous avons à faire une distinction entre les deux hypothèses. Il est en effet évident, que pour des points situés fort à droite, plusieurs grandeurs auront une toute autre valeur, suivant que  $b$  est fonction de  $x$  ou de  $x^2$ . C'est ainsi que dans le premier cas la température critique

tend vers l'infini, tandis qu'elle reste finie dans le second, et la pression critique reste finie dans le premier cas mais tend vers zéro dans le second; il y a aussi une différence entre les deux cas au point de vue de la situation relative de  $\frac{dp}{dv} = 0$  et  $\frac{dp}{dx} = 0$ . En effet, si dans l'équation

$$F(v) = -\frac{dp}{dv} = \frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}$$

nous substituons la valeur de  $v-b$ , telle qu'elle est pour  $\frac{dp}{dv} = 0$ , nous trouvons

$$F(v) = \frac{\frac{da}{dx}}{v^2 \frac{db}{dx}} - \frac{2a}{v^3}.$$

Or, pour une très grande valeur de  $x$  nous pouvons écrire  $a = a_1 x^2$ ,  $\frac{da}{dx} = 2a_1 x$  et  $\frac{db}{dx} = 2b_1 x$  ou  $b_1$ , suivant que nous admettons pour  $b$  la forme quadratique ou la forme linéaire. Dans le dernier cas

$$F(v) = \frac{2a_1 x}{v^2} \left( \frac{v - b_1 x}{b_1 v} \right)$$

et est donc positif, de sorte que  $\frac{dp}{dx} = 0$  se trouve dans la région, où  $\frac{dp}{dv}$  est négatif. Dans le premier cas nous avons

$$F(v) = \frac{a_1}{v^2} \left( \frac{v - 2b_1 x^2}{b_1 v} \right),$$

de sorte que  $\frac{dp}{dx} = 0$  ne se trouve dans la région où  $\frac{dp}{dv}$  est négatif (la région stable des mélanges homogènes) que si  $v > 2b$ , ce qui, d'après les propriétés bien connues de l'isotherme, revient à dire que la pression doit être positive au minimum  $\left( \frac{dp}{dv} = 0 \right)$ , ou la température plus élevée que les  $\frac{27}{32}$  de la température critique.

11. Tenons nous en pour le moment à l'hypothèse d'une fonction quadratique. Dans le cas, que nous envisageons encore, où il y a un minimum de température critique, malgré que  $a^2_{12} > a_1 a_2$ , il n'y aura donc pas à très basse température d'intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$

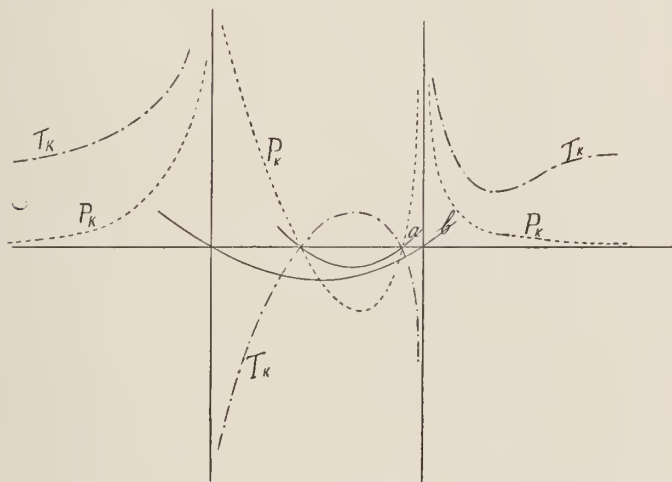


Fig. 11.

dans la région à droite de  $x_0$ . Un pareil point d'intersection est en effet déterminé (voir VAN DER WAALS, l. c. p. 189) par les équations:

$$MRT = 2 \frac{a b}{b v} \left( 1 - \frac{b}{v} \right)^2 = \frac{\frac{da}{dx}}{\frac{db}{dx}} \left\{ 1 - \frac{b \frac{da}{dx}}{2a \frac{db}{dx}} \right\}^2 \left. \vphantom{\frac{da}{dx}} \right\}, \quad (4)$$

$$v = \frac{2a \frac{db}{dx}}{\frac{da}{dx}}$$

de sorte qu'à très basse température l'intersection n'est possible que dans le voisinage d'un  $x$ , où l'on a ou bien  $\frac{da}{dx} = 0$ , ou bien une pression critique stationnaire. Mais ici aucune des deux conditions n'est réalisée, car, ainsi que nous le prouverons plus tard, la coexistence d'un maxi-

num de température critique avec  $a^2_{12} > a_1 a_2$  n'est possible que pour une situation relative des lignes  $a$  et  $b$ , telle que l'indique la fig. 11, e. à d. que le point  $a_1$  doit se trouver à gauche de  $b_1$  et  $\frac{da}{dx} = 0$  à droite de  $\frac{db}{dx} = 0$ . Or, en  $b_1$  et  $b_2$  la pression critique est infiniment grande, en  $a_1$  et  $a_2$  elle est nulle; de même pour  $x = +\infty$  et  $x = -\infty$ . Mais, comme l'équation  $p_k = \frac{a}{b^2}$  est du 4<sup>me</sup> degré en  $x$ , pour une valeur déterminée de  $p_k$  il n'existe jamais plus de 4 valeurs de  $x$ . A droite de  $b_1$  il ne saurait donc y avoir ni maximum ni minimum de la pression critique.

Interrompons ici pour un moment la suite de notre démonstration, pour montrer que dans le cas considéré il doit y avoir un minimum de température critique. Comme l'équation

$$\frac{dT_k}{dx} = \frac{b \frac{da}{dx} - a \frac{db}{dx}}{b^2} = 0$$

est du 3<sup>me</sup> degré, on pourrait s'attendre à ce que pour chaque système la figure complète des isobares donne 3 valeurs de  $x$ , qui rendent  $T_k$  stationnaire. Mais, comme pour de très grandes valeurs de  $x$  on a toujours  $b \frac{da}{dx} = a \frac{db}{dx} = a_1 b_1 x^3$ , il y a une des racines à l'infini, et deux tout au plus correspondent à une valeur finie de  $x$ . Une d'entr'elles est comprise entre  $a_1$  et  $a_2$ , là où  $T_k = 0$ , l'autre est à droite de  $b_1$ . Car dans notre cas les équations pour  $a$  et  $b$  peuvent s'écrire

$$a = a_1 (x - x_0)^2 - a_2 \qquad b = b_1 x^2 - b_2,$$

donc

$$\frac{da}{dx} = 2a_1 (x - x_0) \qquad \frac{db}{dx} = 2b_1 x.$$

$\frac{dT_k}{dx}$  a le signe de  $b \frac{da}{dx} - a \frac{db}{dx}$ , donc de

$$2a_1 b_1 x^2 (x - x_0) - 2a_1 b_1 x (x - x_0)^2 = 2a_1 b_1 x^2 x_0 - 2a_1 b_1 x x_0^2;$$

pour de grandes valeurs de  $x$   $\frac{dT_k}{dx}$  est donc positif, ce qui, en rapport

avec la valeur  $+\infty$  pour  $b = 0$ , prouve l'existence d'un minimum de température critique.

12. Revenons maintenant à notre figure des isobares. Nous pouvons la donner complètement, maintenant que nous avons vu qu'il n'y aura pas d'intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$ . Nous n'avons qu'à y ajouter cette remarque, que sur la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  la valeur de la pression s'approche constamment de 0, à mesure que  $x$  augmente, quelque petite que soit la valeur de  $T$ , pourvu qu'elle ne soit pas absolument nulle. En effet,  $\frac{MR'T}{v-b}$  est inversement proportionnel à  $x$  et  $\frac{a}{v^2}$  à  $x^2$ . Il s'ensuit que toutes les isobares négatives, partant du point  $x = x_0, v = 0$ , auront la forme que nous venons déjà d'indiquer. La ligne  $p = 0$  coupera la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  à distance finie. Mais à cette isobare appartient encore la branche, qui part du point  $p = 0$  sur la ligne  $x = x_0$ , ainsi que la ligne  $v = \infty$ . Pour une pression positive l'isobare se compose de deux branches séparées. L'une, partant du point  $x = x_0, v = 0$ , reste dans des volumes plus petits que  $p = 0$ ; l'autre, partant d'un point sur la ligne  $x = x_0$ , arrive,  $v$  et  $x$  allant croissant, en un point de la branche vapeur de  $\frac{dp}{dv} = 0$ , à ce point une tangente parallèle à l'axe  $v$  et retourne vers la ligne  $x = x_0$ , de l'autre côté du maximum de pression. Nous obtenons ainsi la fig. 10 comme représentation de l'allure complète des isobares.

13. Comment cette figure se modifie-t-elle lorsque la température s'élève? Considérons d'abord la température, qui est les  $\frac{27}{32}$  du minimum de température critique. Il résulte de l'équation (4), que pour le mélange à minimum de température critique (où  $a \frac{db}{dx} = b \frac{da}{dv}$ ) nous pouvons nous attendre à trouver un point d'intersection à un volume  $v = 2b$  et à une température  $\frac{27}{32} T_k$ . Comme pour de grandes valeurs de  $x$  la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  se trouve, ainsi que nous l'avons vu au § 10, dans un domaine de volumes plus petits que  $\frac{dp}{dx} = 0$ , il faut qu'il y ait encore un point

d'intersection plus à droite. Il est clair que ces points d'intersection sont résultés d'un contact de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$ , et qu'à partir de ce point de contact les deux points d'intersection se sont déplacés en sens contraires. En effet, comme les équations pour les points d'intersection sont du premier degré par rapport à  $T$  et  $v$ , il n'est pas possible que deux points d'intersection adjacents se déplacent dans la même direction; car dans ce cas on trouverait pour la même valeur de  $x$  diverses valeurs de  $T$ . Au point d'intersection situé le plus à gauche la pression est nulle, d'où il suit déjà qu'il doit y avoir encore un point d'intersection; car,

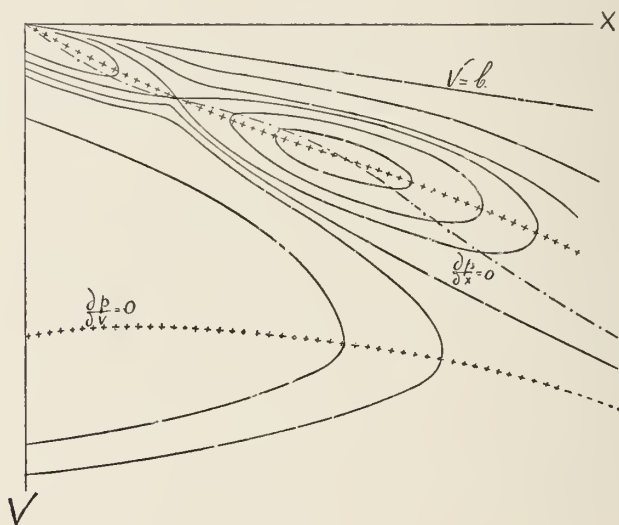


Fig. 12.

puisque la pression finit par tendre de nouveau vers zéro vers la droite, il faut que dans l'intervalle il y ait un point, où la pression atteint sa plus petite valeur sur la ligne  $\frac{dp}{dx} = 0$ . Ce point est donc un véritable minimum de pression. La figure des isobares s'est maintenant transformée de telle façon (fig. 12), qu'il s'est formé une ligne bouclée; en effet, l'isobare  $p = 0$ , passant par le point d'intersection de  $\frac{dp}{dv} = 0$  et  $\frac{dp}{dx} = 0$ , a en ce point une tangente indéterminée. Les deux branches de cette ligne bouclée viennent évidemment l'une du point  $x = x_0, v = 0$ , l'autre

du point de la ligne  $x = x_0$ , où  $p = 0$ . Elles poursuivent leur chemin par le point double vers l'infini, comme les branches de  $p = 0$  dans la fig. 10. Les isobares positives ont d'ailleurs la même allure que dans cette figure. Mais les isobares négatives, du moins une partie d'entr'elles, se sont fragmentées en deux tronçons, un à gauche du mélange à température critique minima, et qui a de nouveau la même allure que dans la fig. 10, un autre à droite, formant un anneau fermé autour du deuxième point d'intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$ . Seules les isobares correspondant à une valeur négative plus grande que celle de ce point d'intersection ne se composent plus que d'une seule branche.

On comprend aisément quelle sera l'allure pour des températures intermédiaires. Il résulte de nouveau de l'équation donnée, qu'au point double, correspondant maintenant à une valeur de  $x$  pour laquelle  $b \frac{da}{dx} > a \frac{db}{dx}$ , la pression sera négative. Nous avons donc une ligne bouclée qui enferme elle-même, en anneau fermé, le second point d'intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$ .

14. A une température plus élevée que  $\frac{27}{32}$  du minimum de température critique la pression au point double est positive. En effet, ce point

se déplace toujours dans le même sens;  $\frac{b \frac{da}{dx}}{a \frac{db}{dx}}$  ou  $\frac{b}{v}$  décroît donc continuellement dans ce mouvement, et l'expression

$$\frac{MRT}{MRT_k} = \frac{27}{8} \frac{b \frac{da}{dx}}{a \frac{db}{dx}} \left( 1 - \frac{b \frac{da}{dx}}{2a \frac{db}{dx}} \right)^2 = \frac{27}{8} n \left( 1 - \frac{n}{2} \right)^2$$

s'annule pour  $n = 0$  et  $n = 2$  et passe par un maximum pour  $n = \frac{2}{3}$ ;

entre  $n = 1$  (l' $x$  du minimum de température critique) et  $n = \frac{2}{3}$  le

second membre est donc plus grand que  $\frac{1}{4}$  et  $T > \frac{27}{32} T_k$ , de sorte que

la pression est positive au point double. Pour  $n = \frac{2}{3}$  le point double correspond exactement à  $T = T_k$  ou  $v = 3b$ ; c'est donc le point de  $\frac{dp}{dv} = 0$ , où cette ligne, qui s'est fragmentée, a une tangente parallèle à l'axe  $v$ . À des températures plus élevées encore le point double passe sur la branche vapeur de  $\frac{dp}{dv} = 0$ , pour disparaître dans les isobares à la température, où  $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$  pour  $x = x_0$ , ainsi que le montrent les figg. 8 et 9. Aussi longtemps que le point double est situé sur la branche liquide, la branche de l'isobare, qui vient de  $x = x_0, v = 0$ , passe par le point double, rencontre la branche vapeur de  $\frac{dp}{dv} = 0$  en un point correspondant à une plus grande valeur de  $x$  et où la tangente est // à l'axe  $v$ , et retourne ensuite vers un point de la ligne  $x = x_0$ , où la valeur de  $v$  est plus grande que celle du maximum de pression sur cette droite. L'autre branche de l'isobare bouclée vient d'un point de cette droite, où le volume est plus faible qu'au maximum de pression et elle reste toujours dans un domaine de volumes plus petits que  $\frac{dp}{dx} = 0$ . L'allure des autres isobares n'est modifiée que pour celles qui coupent la ligne  $\frac{dp}{dx} = 0$  à la droite du point double. Celles-ci viennent d'un point de la ligne  $x = x_0$  où le volume est plus grand que le plus grand volume commun à cette ligne et à la ligne bouclée. Aux points où elles rencontrent la branche vapeur de  $\frac{dp}{dv} = 0$  elles sont // à l'axe  $v$ , reviennent ensuite vers des  $x$  plus petits, redeviennent // à l'axe  $v$  sur la branche liquide de  $\frac{dp}{dv} = 0$  et sont // à l'axe  $x$  sur  $\frac{dp}{dx} = 0$ ; enfin entre cette dernière ligne et l'isobare bouclée elles se dirigent vers l'infini. Nous avons donc retrouvé ici des isobares comme dans la partie de droite de la fig. 1 de VAN DER WAALS (fig. 13). Si nous arrivons au-dessus de la température critique, de sorte que  $\frac{dp}{dv} = 0$  se décompose en une portion de droite et une portion de gauche, cela n'a d'autre conséquence que celle-ci, qu'une partie des isobares ne présentent plus la portion rétrograde,

puisque les deux points d'intersection avec  $\frac{dp}{dv} = 0$  se sont confondus, pour devenir imaginaires ensuite. La dernière des isobares présentant la forme que nous venons de décrire, est  $p = 0$ , si l'on compte la ligne à l'infini comme en faisant partie. Cette isobare se dirige de la ligne  $x = x_0$  vers la branche vapeur de  $\frac{dp}{dv} = 0$ , à l'extrême droite, retourne vers un point de la branche liquide de  $\frac{dp}{dv} = 0$  et coupe ensuite  $\frac{dp}{dx} = 0$ . Les isobares négatives, qui coupent la branche liquide de  $\frac{dp}{dv} = 0$  plus

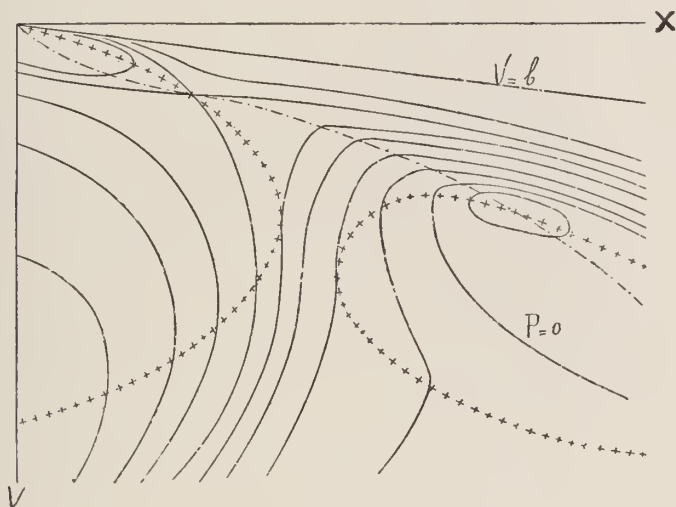


Fig. 13.

à droite encore, forment de nouveau des cercles fermés autour du second point d'intersection de  $\frac{dp}{dv} = 0$  et  $\frac{dp}{dx} = 0$ . Ces cercles ne disparaissent qu'à une température assez haute, pour que la valeur  $\frac{27 a_1 + a_2 - 2 a_{12}}{32 b_1 + b_2 - 2 b_{12}}$  soit atteinte, et cela peut se produire au-dessus ou au-dessous de la température critique minima du système, et dans le premier cas à une température plus haute ou plus basse que celle, où le point d'intersection de  $\frac{dp}{dv} = 0$  et  $\frac{dp}{dx} = 0$  passe de la branche liquide sur la branche vapeur.

Il peut donc se présenter diverses combinaisons, qui toutefois ne sont pas essentiellement différentes et que le lecteur complétera aisément.

15. A des températures où le point double est situé sur la branche vapeur, l'isobare bouclée, partant de  $x = x_0$ ,  $v = 0$  traverse d'abord la branche liquide de  $\frac{dp}{dv} = 0$ , avec une direction // à l'axe  $v$ ; puis elle passe par le point double pour atteindre la ligne  $x = x_0$ . La deuxième branche de l'isobare bouclée part de la ligne  $x = x_0$  et, après avoir traversé le point double, se dirige vers des volumes plus petits que  $\frac{dp}{dv} = 0$  et  $\frac{dp}{dx} = 0$ . La seule différence, qui se présente dans les isobares de pression plus élevée, c'est que pour un certain nombre d'entr'elles il se présente une portion rétrograde dans la branche des petits volumes, tandis qu'une partie des isobares de pression plus faible que l'isobare bouclée n'ont pas la portion rétrograde dans la branche, qui part de la ligne  $x = x_0$ . Elles ne commencent à présenter une telle portion, que lorsque la valeur de la pression s'est abaissée au point, que la partie de droite de  $\frac{dp}{dv} = 0$  est coupée. Dès que l'on a atteint la température  $\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{b_1 - b_2 + 2b_{12}}$ , cette portion de  $\frac{dp}{dv} = 0$  a disparu, donc aussi le retour de toutes ces isobares (fig. 14).

La dernière transformation enfin, que notre figure peut subir, se présente lorsqu'on atteint la température, pour laquelle  $\frac{da}{dx} = MRT \frac{db}{dx}$  pour  $x = x_0$ . Notre figure passe alors dans la figure ordinaire, lorsqu'on la dessine au-dessus de la température critique, et notamment, comme nous nous trouvons maintenant dans le cas de la fig. 9, dans la figure ordinaire, après que l'intersection de  $\frac{dp}{dv} = 0$  et  $\frac{dp}{dx} = 0$  a disparu.

16. Voilà donc déterminée complètement l'allure des isobares dans le cas où, pour  $a_{12}^2 > a_1 a_2$ , il se présente un minimum de température critique. Toutefois, il pourrait encore se présenter peut-être une complication, — du moins je n'en ai pas pu démontrer l'impossibilité —, notamment celle-ci, qu'en dehors du contact en question entre  $\frac{dp}{dv} = 0$

et  $\frac{dp}{dx} = 0$ , par lequel les deux points d'intersection prennent naissance, il se présente un autre contact encore. Ainsi que nous l'avons vu, les deux points d'intersection, qui prennent naissance, doivent de nouveau se déplacer de côtés différents. Des quatre points d'intersection, qui existent alors, les deux intérieurs doivent coïncider de nouveau à une température plus élevée, ce qui doit conduire à un nouveau contact. La différence est alors réduite à l'espace entre les deux températures de contact, et elle n'influe d'ailleurs que sur une partie des isobares, dans les petits volumes. C'est ainsi que dans la série des isobares, qui enve-

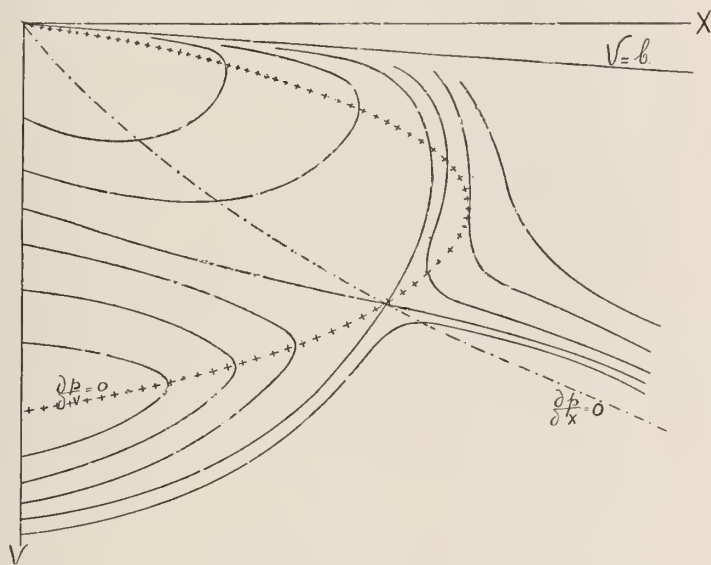


Fig. 14.

loppent en cercles fermés le point de  $\frac{dp}{dv} = 0$  où la pression est un minimum, il y en aura une en forme de 8 et les isobares de pression encore plus petite se seront décomposées en deux branches fermées sur elles-mêmes (abstraction faite encore de la portion fermée partant de  $x = x_0$ ,  $v = 0$ .  $C$  et  $D$  (fig. 15) sont les points d'intersection nouvellement apparus; la complication disparaît de nouveau par la coïncidence de  $B$  et  $C$ . La résultat est semblable, lorsque le second point de contact apparaît à gauche du point d'intersection situé le plus à gauche, au lieu de se former à droite de  $B$ .

17. Les figures d'isobares, que nous venons d'obtenir, semblent à première vue s'écarter notablement de la figure donnée par VAN DER WAALS. Cela résulte évidemment en partie de l'allure différente de  $\frac{dp}{dv} = 0$ . Mais pour une autre partie cela provient de ce que cette dernière figure ne correspond qu'à des températures, comprises entre  $T = \frac{27}{82} T_k$  et  $T_k$  même. Aussi la fig. 1 de VAN DER WAALS s'accorde-t-elle le mieux avec les nôtres aux températures élevées. Cepen-

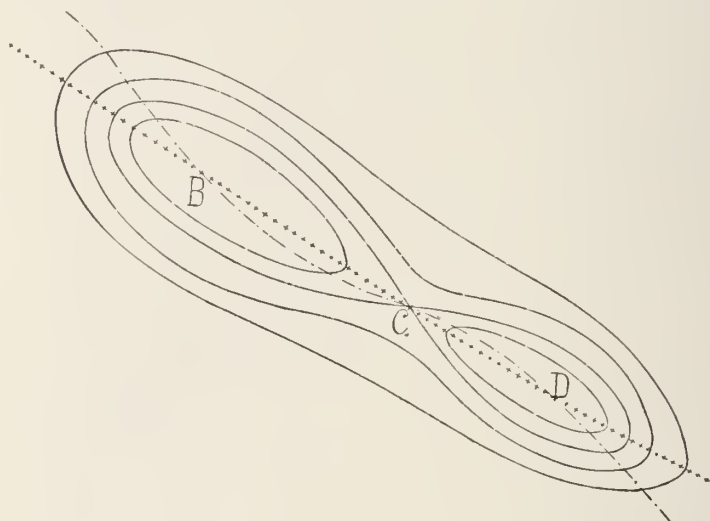


Fig. 15.

nant, même aux basses températures l'accord subsiste; c'est ce qu'on reconnaît immédiatement, lorsqu'on se demande quelles sont les transformations que la figure de VAN DER WAALS subit par abaissement de température. Nous arrivons d'abord à la température :

$$\frac{27 a_1 + a_2 - 2a_{12}}{32 b_1 + b_2 - 2b_{12}}$$

Ainsi que nous l'avons vu, au-dessous de cette température il se présente à droite un point d'intersection de  $\frac{dp}{dv} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$ , autour duquel des branches d'isobares de pressions négatives circulent en cercle

fermé. A une température égale aux  $\frac{27}{32}$  de la température critique minima l'isobare bouclée correspond, comme nous l'avons vu, à une pression nulle. Cette isobare n'atteint donc la branche vapeur de  $\frac{dp}{dv} = 0$  qu'à l'infini (fig. 16). Pour des températures plus basses encore l'isobare bouclée, dans le cas de VAN DER WAALS, n'est déjà plus fermée autour du point d'intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  avec la branche vapeur de  $\frac{dp}{dv} = 0$ , mais autour du troisième point d'intersection. Il va de soi

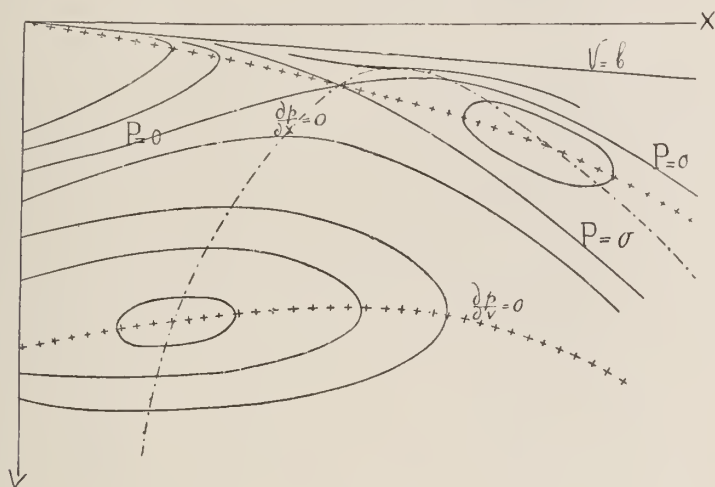


Fig. 16.

qu'il y a encore des cercles fermés autour du premier point d'intersection, ce qui reste un caractère distinguant cette figure des nôtres. Plus bas encore les deux points d'intersection avec la branche liquide de  $\frac{dp}{dv} = 0$  peuvent coïncider. Il est vrai que cela est en désaccord avec le théorème relatif au contact de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$  (§ 1), qui conduit à ces recherches; mais ce théorème ne s'applique qu'au cas où  $b$  est une fonction linéaire de  $x$ , et dans ce cas ce point d'intersection à droite n'existe pas. Lorsque les deux points d'intersection se sont confondus, la ligne bouclée et les cercles fermés aux petits volumes ont



où l'on admet que  $b$  est une fonction quadratique, si l'on songe, que dans le cas actuel  $a$ , donc aussi la pression critique, ne s'annulent pas. Dans ce cas les points d'intersection restent sur la branche liquide jusqu'aux températures les plus basses, et leur situation limite correspond à la valeur de  $x$ , pour laquelle la pression critique reste stationnaire.

A cette exception près, et celles qui résultent de la modification dans l'allure de  $\frac{dp}{dx} = 0$ , cette figure et les nôtres sont d'accord.

18. Nous avons vu au § 3, que l'équation  $b = 0$  a toujours deux racines réelles; l'équation  $a = 0$  a deux racines réelles ou non, suivant que  $a^2_{12}$  est plus grand ou plus petit que  $a_1 a_2$ . Nous obtiendrons tous les cas possibles dans l'allure des isobares en donnant à la ligne, qui représente  $a$  comme fonction de  $x$ , et que nous appellerons tout simplement la ligne  $a$ , toutes les positions possibles par rapport à la ligne  $b$ . Examinons d'abord le cas  $a^2_{12} < a_1 a_2$ . Comme premier sous-cas nous distinguerons celui, où le minimum de  $a$  est à droite de  $b_1$  (les deux points, où  $b = 0$ , nous les nommerons  $b_1$  et  $b_2$ , en allant de droite à gauche, et nous appliquerons la même notation à  $a$ ). La situation relative des deux lignes est alors représentée par la fig. 18 <sup>1)</sup>. Il résulte des considérations du § 11, que dans ce cas il y a toujours une température critique minima. Ces considérations apprennent en effet, que pour  $x = +\infty \frac{dT_k}{dx}$  doit toujours être positif, dès que le minimum de la ligne  $a$  est à droite de celui de la ligne  $b$ . Nous n'avons pas à insister sur l'allure des isobares dans ce cas; c'est le cas ordinaire, illustré par les figg. 16 et 17 pour les basses températures.

Lorsque la ligne  $a$  se déplace vers la gauche, de sorte que le minimum vient à gauche de  $b_1$ , tout en restant encore à droite du minimum de  $b$ , ce n'est qu'aux basses températures que nous constatons une différence dans l'allure des isobares. Nous obtenons notamment, au lieu des figg. 16 et 17, respectivement les figg. 12 et 10, suivant que la pression critique présente oui ou non le maximum et le minimum, représentés dans la fig.

18. A une température plus élevée, celle notamment où  $MRT \frac{db}{dx} = \frac{da}{dx}$

<sup>1)</sup> Dans cette figure le minimum de  $a$  est un peu trop à gauche, mais cela n'a pas d'influence sur l'allure des autres lignes.

au point  $b_1$ , il se manifeste dans l'allure de la ligne  $\frac{dp}{dx} = 0$  le changement, par lequel ces figures passent dans celles du premier cas. Cette transition peut se présenter, ou non, au-dessus de la température critique minima du système, de sorte que les figures comme 13 et 14 sont possibles, mais il se peut également, que la ligne  $\frac{dp}{dx} = 0$  prenne la forme indiquée dans la fig. 16, déjà avant que la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  se sépare. Cela dépendra du déplacement de la ligne  $a$  vers la gauche, et de la mesure dans laquelle  $\frac{da}{dx}$  augmente avec  $x$ .

Lorsque la ligne  $a$  est enfin déplacée d'autant vers la gauche, que le minimum est venu à gauche de celui de  $b$ , il ne se présente plus de minimum de température critique dans le système en question, quelle que soit la largeur que nous donnions à la figure des isobares, pourvu que nous ne l'étudions pas dans le sens des  $b$  négatifs. Il est inutile d'illustrer cette allure par un tracé spécial; il est clair, en effet, que nous obtenons ce tracé en faisant tourner la fig. 18 de  $180^\circ$  autour d'une ligne  $x = C$  comme axe. Dans le domaine à considérer <sup>1)</sup> il n'y aura donc pas de valeurs stationnaires de la pression critique, et aux basses températures nous aurons l'allure des isobares, exprimée par la fig. 10. A une température de  $\frac{27 a_1 + a_2 - 2a_{12}}{32 b_1 + b_2 - 2b_{12}}$  il apparaît un point d'intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$ , puisqu'à cette température la ligne  $\frac{dp}{dx} = 0$  pénètre dans le domaine stable, suivant le § 10. Nous obtenons ainsi l'allure de la fig. 19. A la température  $\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{b_1 + b_2 - 2b_{12}}$  la courbe  $\frac{dp}{dv} = 0$  se ferme du côté droit, et nous obtenons la partie gauche de la fig. 13 et puis la fig. 14, ou une des figures correspondantes, déduites de la figure originale de VAN DER WAALS, suivant que nous sommes au-dessous ou au-dessus de la température, à laquelle  $MRT' \frac{db}{dx} = \frac{da}{dx}$  au point  $b_1$ .

<sup>1)</sup> Je n'ai pas besoin d'expliquer, je pense, qu'il suffit d'examiner la partie à droite des  $b$  négatifs, puisque nous avons admis par définition, que  $b$  augmente avec  $x$ .

19. Examinons maintenant les diverses possibilités, qui découlent de la supposition  $a_{12}^2 > a_1 a_2$ . Nous aurons à distinguer ici un plus grand nombre de sous-cas, parce que nous aurons maintenant à tenir compte non seulement de la situation du minimum de la ligne  $a$ , mais encore de celles des deux points, où  $a = 0$ . Si nous nous figurons que  $a_{12}^2$  ne l'emporte que fort peu sur le produit  $a_1 a_2$ , ces deux points sont très rapprochés l'un de l'autre, plus rapprochés du moins que  $b_1$  et  $b_2$ .

Admettons comme premier sous-cas, que  $a_2$  soit à gauche de  $b_1$ . La

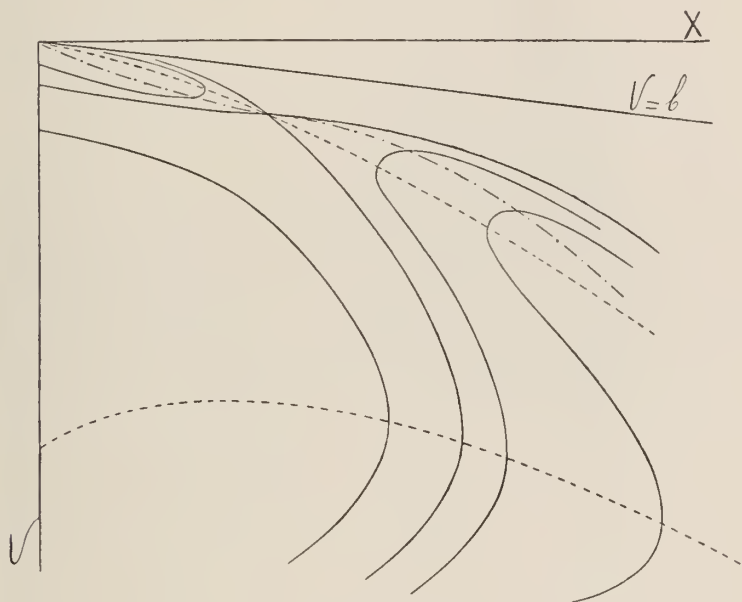


Fig. 19.

fig. 20, qui peut se passer d'explication, montre que dans la région des  $a$  et  $b$  positifs il n'y a aucun point, où  $T_k$  est stationnaire, mais qu'il y a un maximum de  $p_k$ . En  $a_1$  on a  $T_k = 0$ . A une température très basse la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  est donc déjà fermée du côté gauche, et il y aura un point d'intersec-

tion de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$  dans le voisinage de la valeur de  $x$ , où  $p_k$  devient maximum. Cela est d'accord avec ce que nous avons montré au § 10, notamment qu'aux basses températures et pour de grandes valeurs de  $x$

la ligne  $\frac{dp}{dx} = 0$  se trouve dans la région instable. Nous obtenons ainsi, pour représentation de l'allure des isobares, la fig. 21, c. à d. la portion de droite de la figure 1 de VAN DER WAALS, si nous nous la figurons dessinée au-dessus du minimum de température critique et au-dessous de la température  $\frac{27a_1 + a_2 - 2a_{12}}{32b_1 + b_2 - 2b_{12}}$  (voir § 17). A cette dernière température le point d'intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$  a dis-

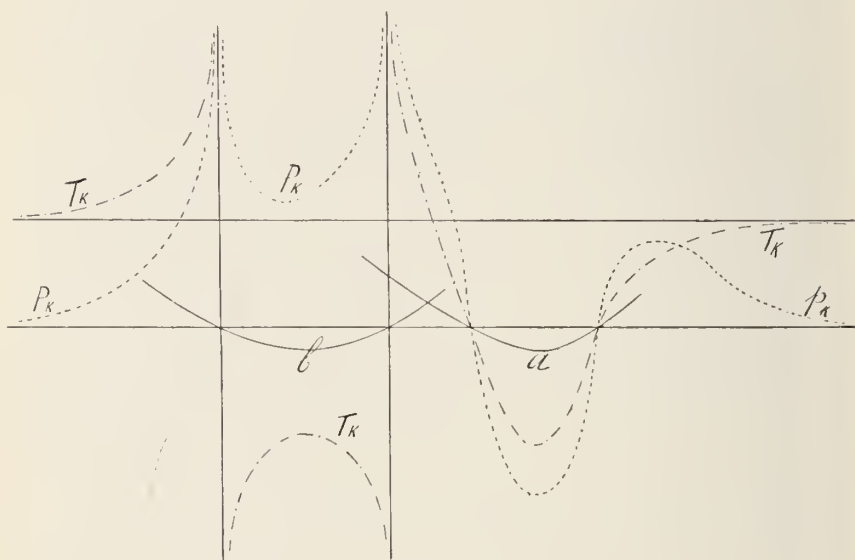


Fig. 20.

paru, donc aussi les isobares qui l'encerclent, et à la température  $\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{b_1 + b_2 - 2b_{12}}$  la ligne  $\frac{dp}{dv} = 0$  a quitté elle-même le domaine de notre figure, en se déplaçant de plus en plus vers la droite.

2<sup>e</sup> sous-cas. Lorsque la ligne *a* se déplace vers la gauche, nous obtenons la fig. 22, d'où résulte immédiatement l'allure de  $T_k$  et  $p_k$ . Ce cas ne se distingue du précédent qu'en ceci, qu'à basse température la fig. 21 est remplacée par la fig. 23. Cette figure présente une grande analogie avec la moitié de droite de la fig. 13; je la représente ici encore une fois séparément, pour bien montrer qu'à présent aucune des isobares

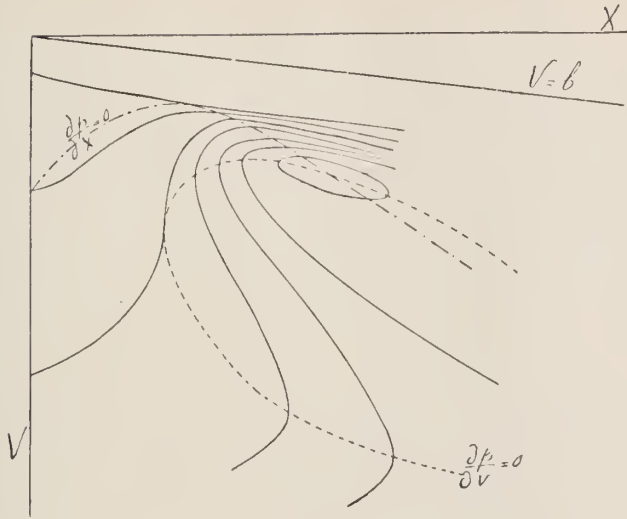


Fig. 21.

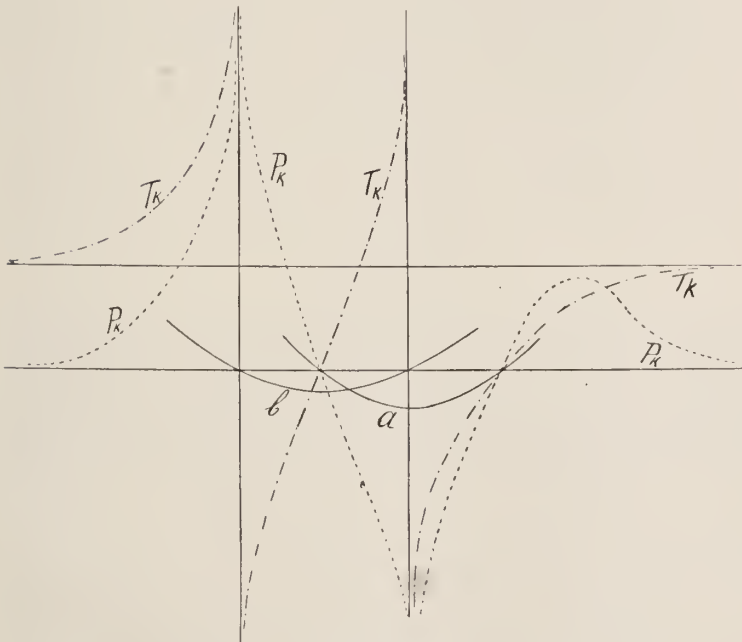


Fig. 22.

de haute pression n'atteint le point  $x = x_0$ ,  $v = 0$ , comme c'est le cas dans la fig. 13. Toutes les isobares de la fig. 23 atteignent la ligne  $x = x_0$  en un point où la valeur de  $v$  est positive. Cela est d'accord avec une remarque, que nous avons déjà faite au § 8. En effet, dans le cas que nous considérons en ce moment,  $a$  est négatif pour  $x = x_0$ , ce qui a pour conséquence, que pour les isobares qui passent par le point  $x = x_0$ ,  $v = 0$ ,  $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p < \frac{d^2b}{dx^2}$ . A  $x$  égal, ces isobares ont donc des volumes plus petits que  $v = b$  et n'ont pas par conséquent de signification physique.

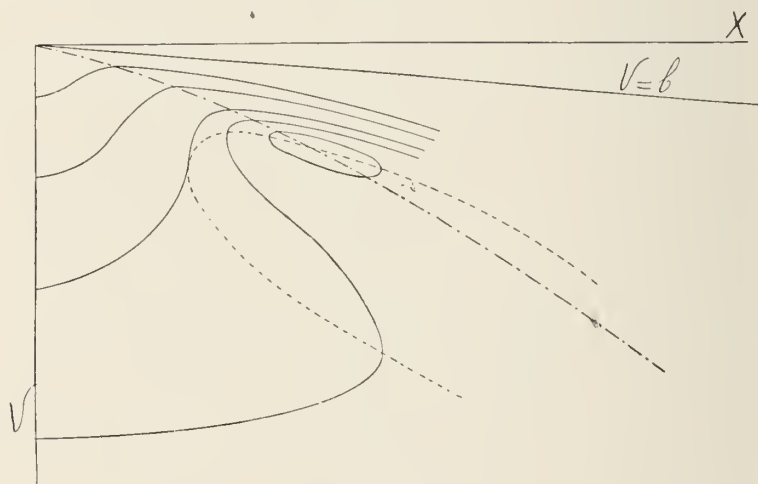


Fig. 23.

3<sup>e</sup> sous-cas. Lorsque la ligne  $a$  se déplace encore plus vers la gauche, on obtient la fig. 11, où il y a un minimum de température critique; c'est le cas traité en détail dans les §§ précédents. Mais dès que le minimum de  $a$  est venu à gauche de celui de  $b$ , nous sommes dans le 4<sup>e</sup> sous-cas. Le minimum de température critique disparaît de nouveau du domaine, qui a une signification physique, puisque  $\frac{dT_k}{dx}$  devient négatif pour  $x = +\infty$ . Dans ces conditions la température critique s'abaisse lorsque la molécule devient plus grande. Ici encore il est superflu de donner pour  $T_k$  et  $p_k$  une figure spéciale, puisque celle-ci se déduit de la fig. 11, par rotation de 180° autour d'un axe  $x = C$ . A basse tempéra-

ture il n'y a pas d'intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$ ; nous avons alors l'allure de la fig. 10. A la température  $\frac{27 a_1 + a_2 - 2 a_{12}}{32 b_1 + b_2 - 2 b_{12}}$  il se présente un point d'intersection et nous retrouvons la fig. 19, qui passe de nouveau dans la portion de gauche des figg. 13 et 14. Mais, contrairement à l'autre cas, auquel s'applique la fig. 19, la séparation de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$  se fait ici toujours suivant la fig. 9, alors que dans l'autre cas on peut avoir soit la fig. 9, soit la fig. 8.

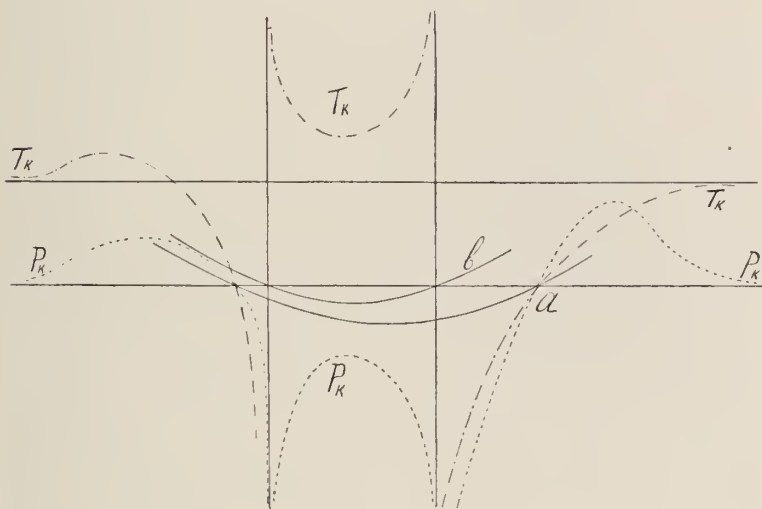


Fig. 24.

5<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> sous-cas. Si nous nous figurons que la ligne *a* est déplacée plus loin encore vers la gauche, l'allure des lignes  $p_k$  et  $T_k$  est donnée par des figures, que l'on obtient par rotation des figg. 22 et 20. Dans le domaine qui a une signification physique cette allure est la même que pour le 4<sup>e</sup> sous-cas, et il en est de même pour les isobares.

20. Si nous laissons croître davantage la grandeur  $a_{12}$ , sans qu'elle atteigne toutefois la valeur  $\frac{1}{2} (a_1 + a_2)$ , les points  $a_1$  et  $a_2$  s'écartent l'un de l'autre. S'ils se sont écartés plus que les points  $b_1$  et  $b_2$ , il est clair que la situation du 3<sup>e</sup> et du 4<sup>e</sup> sous-cas ne pourra plus se présenter. La fig. 22 est alors remplacée par la fig. 24, qui ressemble toutefois à la

fig. 22 dans la partie à droite de  $a_1$  et conduit donc dans cette région aux mêmes conséquences. Mais il se présente quelque chose de nouveau, lorsque nous nous figurons que la ligne  $a$  est déplacée un peu plus encore vers la gauche, en d'autres termes que nous nous figurons la fig. 24 comme retournée de  $180^\circ$ . Comme le minimum de  $a$  est alors à gauche de celui de  $b$ ,  $\frac{dT_x}{dx}$  est négatif pour  $x = +\infty$ , et il doit donc se présenter un maximum de  $T_k$ , une circonstance que jusqu'ici on considérait toujours, si je ne me trompe, comme invariablement liée à une valeur négative de  $a_1 + a_2 - 2a_{12}$ .

Il va de soi que la figure des isobares sera également modifiée; elle formera la transition à la figure, correspondant à une valeur négative de  $a_1 + a_2 - 2a_{12}$ , que l'on déduit de la figure des isobares de VAN DER WAALS, en intervertissant les rôles des deux points d'intersection de  $\frac{dp}{dx} = 0$  et  $\frac{dp}{dv} = 0$  comme point isolé et point double <sup>1)</sup>. Mais aussi longtemps que l'expérience n'a fourni aucun exemple de maximum de température de plissement, il me semble assez inutile d'y insister. Car il résulte directement de là, que dans aucun des cas examinés il n'y a de maximum de température critique homogène. A ce point de vue les circonstances ne sont pas les mêmes pour un maximum que pour un minimum. Ainsi que VAN DER WAALS l'a déjà fait remarquer <sup>2)</sup>, un minimum de  $\frac{a}{b}$  ne va pas nécessairement de pair avec un minimum de température de plissement. Il se pourrait qu'au dessus du minimum de  $T_k$  le pli subsiste encore tout un temps, assez longtemps notamment pour que le point, qui indique la température critique du mélange homogène, ait atteint le bord, un cas qui ne devra pas être considéré comme impossible, surtout si le minimum de  $T_k$  se trouve tout près du bord. Mais s'il y a un maximum de  $T_k$ , c. à d. si à la plus élevée des températures critiques des deux substances simples il y a des mélanges qui sont encore à une température inférieure à leur  $T_k$ , il y aura aussi des mélanges au-dessous de leur température de plissement, et par conséquent il y aura un maximum de température de plissement. Cela est lié à cette circonstance, que les limites des phases coexistantes et du

<sup>1)</sup> Voir VAN DER WAALS, ces *Archives*, (2), 13, 27, 1908.

<sup>2)</sup> *Ibidem*, 14, 194, 1909.

domaine instable sont toujours plus larges en réalité qu'elles ne le seraient si le mélange se comportait comme une substance simple, sauf dans le cas  $x_1 = x_2$ , où les limites sont les mêmes. Aussi longtemps donc qu'on n'a pas trouvé de mélange présentant un maximum de température de plissement, il serait superflu d'examiner les divers cas qui peuvent se présenter dans l'allure des isobares, lorsqu'il existe un maximum de  $T_k$ .

Nous avons nommé au § 10 quelques points par lesquels l'hypothèse d'une forme quadratique de  $b$  se distingue de l'hypothèse d'une fonction linéaire. Or, après ce qui vient d'être dit, le lecteur fera aisément les quelques modifications, qu'il faudrait apporter aux figures, pour les mettre d'accord avec la seconde des deux hypothèses.

SUR LES POSITIONS D'ÉQUILIBRE STABLE DE PARALLÉLIPÈDES  
FLOTTANTS

PAR

P. BRANDSEN.

---

1. Pour trouver les positions d'équilibre stable de parallépipèdes homogènes flottants on peut se servir du théorème suivant, dû à LEJEUNE-DIRICHLET: „La position, dans laquelle l'énergie potentielle est minima, est une position d'équilibre stable”. On aura donc à chercher les positions dans lesquelles le centre de gravité du système, formé par le corps flottant et le liquide, est aussi bas que possible.

On peut déduire de là (voir APPELL, *Traité de mécanique rationnelle*, t. III, pp. 180—218, 1903) la construction suivante, indiquée par DUPIN.

Pour trouver les positions d'équilibre d'un corps flottant, on détermine dans ce corps une surface  $Z$ , qui est le lieu géométrique des centres de gravité des masses liquides déplacées par les parties immergées, conformément à la loi d'ARCHIMÈDE (si le corps est homogène, ces centres de gravité coïncident avec ceux des parties immergées elles-mêmes); si du centre de gravité  $C$  du corps entier on abaisse alors des normales sur cette surface  $Z$ , ces normales font connaître les positions d'équilibre possibles. Pour des corps homogènes la seule condition de stabilité est que la normale corresponde à une distance minima du centre de gravité  $C$  à la surface  $Z$ , ce qui veut dire, que cette distance doit être plus petite que le plus petit des deux rayons de courbure principaux de la surface  $Z$ , au pied de la normale. Si le corps n'est pas homogène, il faut en outre que le centre de gravité soit du côté de la concavité de la surface, une condition qui est remplie d'elle-même pour les corps homogènes.

Remarquons encore que la surface  $Z$  est convexe en tous ses points, et que pour des corps homogènes la surface  $Z$  peut être déterminée aussi bien pour la portion qui émerge que pour la partie immergée;

rappelons de plus la propriété suivante, bien connue: la position d'un corps flottant étant donnée, si l'on détermine le maximum et le minimum des moments d'inertie de la section du corps par la surface liquide, par rapport à des droites, passant par le centre de gravité de la section, on a les relations

$$\rho_1 = \frac{M_1}{V}, \quad \rho_2 = \frac{M_2}{V},$$

où  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont les rayons de courbure principaux de la surface  $Z$  au point considéré,  $V$  le volume de la partie immergée,  $M_1$  et  $M_2$  les moments maximum et minimum.

2. Nous commencerons par donner la solution d'un problème posé par HUYGENS (Œuvres complètes, XI, pp. 121 et 122). Il s'agit de trouver le minimum du rapport de la longueur à la base, supposé partout convexe, pour un cylindre droit flottant sur un liquide plus dense, dans une position d'équilibre stable, de telle façon que les génératrices soient horizontales, la stabilité étant assurée pour des déplacements où l'horizontalité des génératrices est conservée.

Soit  $PLQ$  (fig. 1) la base du cylindre droit, convexe en tous ses points. Pour un poids spécifique déterminé, relatif par rapport au liquide (que nous représenterons par  $\varepsilon$  et que nous poserons  $< \frac{1}{2}$ ) nous avons donc à mener des plans, qui coupent aussi bien la base que la face supérieure et déterminent ainsi la surface  $Z$ .

Dans ce cas, où les génératrices sont supposées parallèles à la surface, nous pouvons déterminer la situation des centres de courbure principaux correspondants de la surface  $Z$ , sans connaître cette surface elle-même. Il suffit d'appliquer la dernière propriété du § 1. Si les centres trouvés sont situés de telle façon, que le centre de gravité du cylindre se trouve entre le centre de gravité de la portion immergée et le centre de courbure, qui est à l'extrémité du plus petit rayon de courbure, un état d'équilibre possible sera en même temps stable.

La surface  $Z$  contient les points, que l'on obtient en déterminant les centres de gravité des segments de la section droite, lorsque chaque

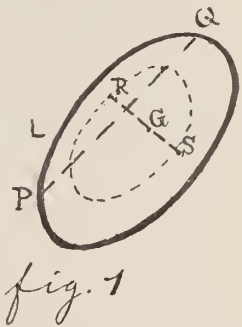


fig. 1

segment est égal à  $\varepsilon \times$  la surface de la base, et que la section droite est prise à la moitié de la hauteur du cylindre.

Soient  $PLQ$  un pareil segment et  $R$  son centre de gravité. Le lieu géométrique de ces centres de gravité sera une courbe fermée, convexe en tous les points, puisqu'il en est de même de la surface  $Z$ . Le centre de gravité  $Z$  du cylindre sera intérieur à cette courbe. Or, parmi les vecteurs menés de  $Z$  vers les divers points du lieu géométrique, il y en aura au moins un qui sera minimum; en effet, partant d'un certain vecteur, nous y reviendrons, puisque la courbe est fermée. Soit donc  $ZR$  (fig. 1) ce vecteur minimum ou un des vecteurs minimums. A un tel vecteur minimum il correspond une normale, indiquant une position d'équilibre, stable pour des déplacements dans lesquels les génératrices restent parallèles à la surface du liquide; d'où il suit, que l'extrémité du rayon de courbure du lieu géométrique en  $R$  est située plus loin sur cette normale que le point  $Z$ , à moins que nous ne soyons au cas limite, où elle coïncide avec  $Z$ .

Soit maintenant  $PQ = p$  la corde, située dans le plan du niveau liquide. La section faite par ce plan est un rectangle, dont les côtés sont  $p$  et  $l$  ( $=$  longueur du cylindre). Les moments d'inertie principaux de ce rectangle sont:

$$\frac{1}{12} pl^3 \text{ et } \frac{1}{12} p^3 l.$$

Le volume de la partie immergée est  $il$ ,  $i$  étant la surface du segment découpé. Les deux rayons de courbure principaux au point  $R$  de la surface  $Z$  sont donc:

$$\rho_1 = \frac{pl^2}{12i} \text{ et } \rho_2 = \frac{p^3}{12i}.$$

Or  $\rho_2$  est le rayon de courbure du lieu géométrique dessiné dans la figure. Dans l'hypothèse que  $RZ$  est un vecteur minimum, nous avons donc  $\rho_2 > RZ$ .

Si  $\rho_1 > \rho_2$  ou  $l > p$ , nous sommes assurés de la stabilité. Le rapport  $\frac{5}{3}$ , que HUYGENS donne sans preuve et sous réserve, est donc exagéré sans nécessité; on peut le remplacer par l'unité. En effet, le cas le plus défavorable est celui où  $PQ$ , la section de niveau appartenant à la valeur minima de  $RZ$ , coïncide exactement avec la plus grande dimension de

la section droite. Si donc nous prenons  $l$  plus grand que cette plus grande dimension,  $l$  sera certainement plus grand que toutes les autres cordes, que l'on pourra tracer, et il y aura équilibre pour tous les poids spécifiques compris entre 0 et  $\frac{1}{2}$ , donc aussi entre  $\frac{1}{2}$  et 1. Nous savons ainsi, que le rapport cherché ne peut pas être plus grand que 1. Si dans la fig. 1  $\rho_2 = RS$ , nous pouvons diminuer encore  $l$ , sans danger pour la stabilité, pourvu que l'extrémité de  $\rho_1$  soit comprise entre  $Z$  et  $S$ . Mais, pour qu'une nouvelle diminution du rapport minimum cherché soit possible, la diminution de  $l$  devrait être possible pour tous les poids spécifiques et pour toutes les sections convexes.

Prenons comme base convexe du cylindre un cercle. Les lieux géométriques des centres de gravité des segments découpés sont alors des cercles concentriques au cercle donné; en d'autres termes, conservant les notations de la figure précédente, nous avons  $\rho_2 = RZ$ .

Si  $l = p = 2$  fois le rayon de la section droite, on aura, pour  $\varepsilon = \frac{1}{2}$ ,  $\rho_1 = \rho_2 = RZ$ ; donc  $l = p$  ne saurait être diminué, sans que l'on arrive à  $\rho_1 < \rho_2 = RZ$ . Nous trouvons donc ainsi, que pour  $\varepsilon = \frac{1}{2}$  le cylindre droit est un cas limite, de sorte que nous avons démontré, que le rapport minimum cherché est égal à 1.

3. Je vais maintenant, dans ce qui va suivre, communiquer les résultats d'une étude, concernant les positions stables de parallépipèdes rectangles homogènes. Je me contenterai de mentionner essentiellement la méthode employée et les résultats obtenus. M. KORTEWEG a examiné d'une façon complète <sup>1)</sup> les positions, dans le cas où le parallépipède est assez long, pour flotter à la surface du liquide avec son axe longitudinal parallèle à cette surface.

Si pour plus de facilité nous posons  $\varepsilon > \frac{1}{2}$ , les cas suivants sont imaginables :

1<sup>er</sup> cas: quatre sommets émergent du liquide; la section de niveau est un parallélogramme ou un rectangle.

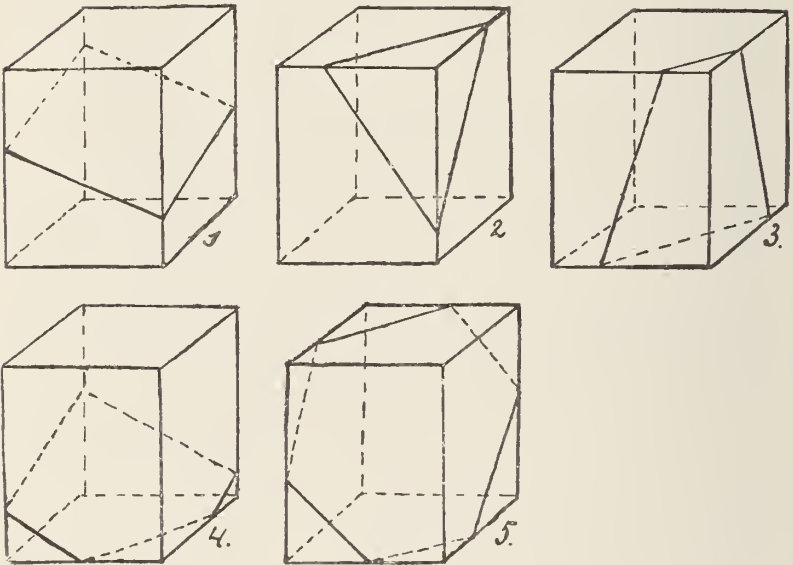
2<sup>e</sup> cas: un seul sommet émerge; la section de niveau est un triangle.

3<sup>e</sup> cas: deux sommets émergent; la section de niveau est un trapèze, parfois un rectangle.

4<sup>e</sup> cas: trois sommets émergent; la section de niveau est un pentagone.

<sup>1)</sup> Ces Archives, (2), 12, 362—388, 1907.

5<sup>e</sup> cas: quatre sommets émergent; la section est un hexagone.  
Ces divers cas sont illustrés par les esquisses ci-jointes.



Les mêmes figures s'appliquent au cas où  $\varepsilon < \frac{1}{2}$ ; il suffit de permuter les portions immergée et émergente; l'équilibre et la stabilité ne sont pas modifiés.

4. A l'instar de M. le Prof. KORTEWEG dans son travail précité, nous nous servons d'une représentation graphique, qui sera ici une représentation dans l'espace. Représentons par  $l$ ,  $a$  et  $b$  les longueurs des arêtes du parallépipède, en supposant  $l > a > b$ ; les positions d'équilibre seront déterminées par  $\frac{a}{l} = \xi$ ,  $\frac{b}{a} = \eta$  et  $\varepsilon$  (le rapport entre le poids spécifique du corps et celui du liquide sur lequel il flotte).

Prenons un système de coordonnées rectangulaires, où  $\xi$ ,  $\eta$  et  $\varepsilon$  sont les coordonnées; chaque point de ce système représente un parallépipède de forme déterminée et de poids spécifique relatif déterminé. Comme  $\xi$ ,  $\eta$  et  $\varepsilon$  sont compris entre 0 et 1, la solution complète sera représentée dans un cube. Nous décomposerons ce cube en cases, correspondant chacune à une ou plusieurs positions d'équilibre déterminées. Je ne suis toutefois pas parvenu à effectuer la décomposition complète,

à cause des grandes difficultés analytiques qui se présentent. Voici en résumé ce que j'ai trouvé.

### 5. 1<sup>er</sup> cas.

La surface  $Z$  est un parabolôide elliptique, dont l'axe contient le centre de gravité du parallépipède; les normales, qui déterminent les positions d'équilibre, sont donc exclusivement situées dans les plans principaux du parabolôide, qui sont parallèles aux faces du parallépipède. Il y a donc toujours une paire de faces latérales qui est perpendiculaire à la surface liquide, et un examen approfondi apprend, que des arêtes complètement immergées ce sont les plus longues qui sont parallèles à la surface liquide. La solution complète est représentée dans la 1<sup>ère</sup> fig. de la planche VIII. Dans les divers espaces du cube les positions d'équilibre sont indiquées par  $(1l)$ ,  $(2l)$ ,  $(1a)$ ,  $(2a)$ ,  $(1b)$  et  $(2b)$ , suivant que les arêtes coupées par la surface liquide correspondent à  $l$ ,  $a$  ou  $b$ , et suivant qu'elles sont perpendiculaires  $[(1l), (1a), (1b)]$  ou obliques  $[(2l), (2a), (2b)]$  par rapport à cette surface.

Voici quelles sont les surfaces, qui séparent les diverses régions:

Surfaces	$OCDA$ et $O_1 C_1 D_1 A_1$	: $6\varepsilon(1-\varepsilon) = \xi^2\gamma^2$
„	$OCEA$	: $6(1-\varepsilon) - 8(1-\varepsilon)^2 = \xi^2\gamma^2$
„	$O_1 C_1 E_1 A_1$	: $6\varepsilon - 8\varepsilon^2 = \xi^2\gamma^2$
Cylindres	$OG, OD$ et $O_1 G_1, O_1 D_1$	: $6\varepsilon(1-\varepsilon) = \gamma^2$
„	$OH, AE$	: $6(1-\varepsilon) - 8(1-\varepsilon)^2 = \gamma^2$
„	$O_1 H_1, A_1 E_1$	: $6\varepsilon - 8\varepsilon^2 = \gamma^2$
„	$GUG_1, DRD_1$	: $6\varepsilon(1-\varepsilon)\gamma^2 = 1$
„	$HLS, ENT$	: $\{6(1-\varepsilon) - 8(1-\varepsilon)^2\}\gamma^2 = 1$
„	$H_1 L_1 S, E_1 N_1 T$	: $(6\varepsilon - 8\varepsilon^2)\gamma^2 = 1.$

### 6. Méthode appliquée aux autres cas.

Nous plaçons le parallépipède de telle façon, que 3 arêtes coïncident avec les axes coordonnés. Nous représenterons les arêtes par  $2l$ ,  $2a$  et  $2b$ , et nous nommerons encore  $u$ ,  $v$  et  $w$  les fragments que la surface de niveau, ou son prolongement, découpe respectivement des axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ ; ces fragments sont donc toujours positifs. Enfin nous nommerons  $x$ ,  $y$  et  $z$  les coordonnées du centre de gravité partiel (c. à d. de la portion immergée ou émergente); ces grandeurs sont donc des fonctions connues de  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , différentes suivant les cas.

Comme nous considérons le poids spécifique  $\varepsilon$  comme donné, le volume de la portion immergée ou émergente est connu; de sorte qu'il existe entre les variables  $u$ ,  $v$  et  $w$  une relation:

$$F(u, v, w) = 0, \quad (1)$$

différente encore une fois d'un cas à un autre.

Le point  $x$ ,  $y$ ,  $z$  est un point de la surface  $Z$ . L'équation de cette surface s'obtient donc par élimination de  $u$ ,  $v$  et  $w$  entre (1) et les 3 équations, qui expriment  $x$ ,  $y$  et  $z$  en fonction de  $u$ ,  $v$  et  $w$ . Puis nous connaissons cette propriété de la surface  $Z$ , que la normale en tout point  $x$ ,  $y$ ,  $z$  est perpendiculaire à la surface de niveau correspondante.

Les équations d'une telle normale sont donc:

$$u(X-x) = v(Y-y) = w(Z-z);$$

et comme cette normale doit passer par le centre de gravité du parallépipède, la condition d'équilibre devient:

$$u(a-x) = v(b-y) = w(l-z) = \sigma, \quad (2)$$

où  $\sigma$  est connu par calcul de la position d'équilibre.

Pour pouvoir juger de la stabilité, il est nécessaire de connaître la situation des centres de courbure principaux. Il y en a deux sur chaque normale. Ils forment ensemble une surface à deux nappes, que nous appellerons dans la suite la surface  $M$ . Si  $\xi$ ,  $\eta$  et  $\zeta$  sont les coordonnées du point de  $M$ , conjugué d'un point quelconque  $x$ ,  $y$ ,  $z$  de la surface  $Z$ , on a

$$u(\xi - x) = v(\eta - y) = w(\zeta - z) = S, \quad (3)$$

où  $S$  est introduit pour la facilité des calculs. Comme d'ailleurs la normale en un des points  $x + dx$ ,  $y + dy$ ,  $z + dz$  de la surface  $Z$  doit également passer par le point  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , puisqu'en ce point deux normales voisines vont se couper, on a, par substitution dans (3):

$$\begin{aligned} \left( \xi - x - u \frac{\partial x}{\partial u} \right) du & - u \frac{\partial x}{\partial v} dv & - u \frac{\partial x}{\partial w} dw - dS = 0, \\ -v \frac{\partial y}{\partial u} du + (\eta - y - v) \frac{\partial y}{\partial v} dv & - v \frac{\partial y}{\partial w} dw - dS = 0, \\ -w \frac{\partial z}{\partial u} du & - w \frac{\partial z}{\partial v} dv + \left( \zeta - z - w \frac{\partial z}{\partial w} \right) dw - dS = 0. \end{aligned}$$

Mais le point  $x + dx, y + dy, z + dz$  est un point de la surface  $Z$ ; il s'ensuit que:

$$\frac{\partial F}{\partial u} du + \frac{\partial F}{\partial v} dv + \frac{\partial F}{\partial w} dw = 0.$$

Si nous éliminons  $du, dv, dw$  et  $dS$  des quatre dernières équations, après avoir introduit encore  $\xi - x = \frac{S}{u}, \eta - y = \frac{S}{v}$  et  $\zeta - z = \frac{S}{w}$ , nous trouvons :

$$\begin{vmatrix} S - u^2 \frac{\partial x}{\partial u} & -u^2 \frac{\partial x}{\partial v} & -u^2 \frac{\partial x}{\partial w} & u \\ -v^2 \frac{\partial y}{\partial u} & S - v^2 \frac{\partial y}{\partial v} & -v^2 \frac{\partial y}{\partial w} & v \\ -w^2 \frac{\partial z}{\partial u} & -w^2 \frac{\partial z}{\partial v} & S - w^2 \frac{\partial z}{\partial w} & w \\ \frac{\partial F}{\partial u} & \frac{\partial F}{\partial v} & \frac{\partial F}{\partial w} & 0 \end{vmatrix} = 0.$$

Ce déterminant est de la forme :

$$S^2 - \psi S + \varkappa = 0. \quad (4)$$

D'après les propriétés des surfaces  $Z$  et  $M$  nous savons, que (4) doit avoir certainement deux racines positives, correspondant aux deux points de la surface  $M$ . Or, la condition de stabilité, c'est que le centre de gravité du parallépipède doit être situé entre le point  $x, y, z$  de la surface  $Z$  et le point le plus rapproché  $\xi, \eta, \zeta$  sur la normale en  $x, y, z$ . Il résulte alors de (2) et (3), que  $\sigma$  doit être plus petit que chacune des racines de (4), ce qui revient à :

$$\sigma < \frac{1}{2} \psi \quad (5)$$

$$\sigma^2 - \psi \sigma + \varkappa > 0. \quad (6)$$

Les calculs des positions d'équilibre deviennent bien vite impossibles, mais la forme de la surface  $M$  permet assez souvent de dire quelque chose de ces positions d'équilibre. Cette surface  $M$  est en effet le lieu géométrique des points, où 2 normales voisines de la surface  $Z$  coïncident. Au passage de la surface  $M$  nous aurons donc 2 normales réelles en plus ou en moins; par contre, le nombre de normales, que de deux

points nous pouvons mener à la surface  $Z$ , reste le même, si partant d'un point nous pouvons atteindre l'autre, sans franchir la surface  $M$ ; en même temps leurs propriétés comme distances minima ou non restent conservées, puisque ces propriétés ne changent que par la coïncidence de deux normales. Il s'agit donc de chercher à déterminer le nombre et la forme des cases, dans lesquelles la surface  $M$  divise l'espace. La situation des cases nous fera connaître comment le point, d'où les normales sont menées, se trouve placé par rapport aux deux points, où une normale touche les deux nappes de la surface  $M$ ; et la situation de ce point sera la même pour tous les points d'une même case.

Pour arriver ensuite à une solution graphique, nous devons porter les résultats obtenus dans le cube, dont il a été question au § 4. Chaque case de ce cube indique alors un nombre déterminé de positions d'équilibre, parmi lesquelles il y en a encore une fois un certain nombre qui sont stables. Ensuite nous devons toujours examiner si la normale, qui fait connaître un état stable, indique une surface de niveau utilisable, c. à d. une partie immergée de la forme, pour laquelle la surface  $Z$  a été déterminée.

C'est de cette façon, ou d'une manière analogue, que les résultats suivants ont été obtenus.

#### 7. Deuxième cas.

Ce cas est irréalisable; aucun parallélépipède ne saurait flotter en état d'équilibre stable, en émergeant ou en étant immergé avec un seul sommet; néanmoins le dernier cas, où  $\varepsilon < \frac{1}{2}$ , a été soumis à un examen approfondi dans l'hypothèse, que les parois du parallélépipède, qui se rencontrent au sommet immergé, sont indéfiniment prolongées sans posséder de masse. L'étude de la surface des centres de courbure de la surface  $xyz = Cte$  conduit alors à un grand nombre de cas de flottaison possibles, sur lesquels je n'insisterai pas ici. <sup>1)</sup>

#### 8. Troisième cas.

Pour autant que l'arête émergente soit parallèle à la surface libre du liquide, ce cas est résolu dans la 2<sup>e</sup> fig. de la planche ci-jointe (pl. VIII).

<sup>1)</sup> Ils seront exposés en détail dans ma thèse de doctorat.

Résumons les équations des surfaces qui se présentent dans le cube, pour  $\varepsilon > \frac{1}{2}$ .

Cylindre $AE$	:	$\eta^2 = 6(1 - \varepsilon) - 8(1 - \varepsilon)^2$
„ $AF$	:	$(1 + \eta)^{\frac{2}{3}} - (1 - \eta)^{\frac{2}{3}} - \frac{4}{3} \{6\eta(1 - \varepsilon)\}^{\frac{1}{3}} = 0$
„ $EQNT$	:	$\eta^2 \{6(1 - \varepsilon) - 8(1 - \varepsilon)^2\} = 1$
Surface $OAEC$	:	$\xi^2 \eta^2 = 6(1 - \varepsilon) - 8(1 - \varepsilon)^2$
„ $O AFC$	:	$\xi^2 = \frac{3\lambda - \lambda^2}{2}, \eta^2 = \frac{2}{3\nu - \nu^2}, \lambda\nu = 8(1 - \varepsilon)$
„ $MEC$	:	$\xi = 4\eta(1 - \varepsilon)$
„ $MER$	:	$1 = 4\xi^2\eta(1 - \varepsilon)$
„ $EQNTRE$	:	$\xi^2 = \frac{2}{3\lambda - \lambda^2}, \eta^2 = \frac{3\lambda - \lambda^2}{3\nu - \nu^2}, \lambda\nu = 8(1 - \varepsilon);$

où  $\lambda$  et  $\nu$  sont des paramètres.

La position, pour laquelle l'arête la plus longue est parallèle à la surface libre du liquide, se présente (pour  $\varepsilon > \frac{1}{2}$ ) dans:

1°. la région cylindrique dont  $ENT$  est la base; il faut toutefois en retrancher l'espace  $EQNTRE$ .

2°. la région cylindrique dont  $AEQ$  est la base; à l'exclusion toutefois de la portion, découpée par la surface  $MER$ .

Dans le cube cette position est indiquée par (3*l*).

La position, dans laquelle l'arête de moyenne grandeur est parallèle à la surface liquide, se présente dans la région entre les surfaces  $OAEEO$  et  $OAFEO$ ; abstraction faite de la partie qu'en découpe la surface  $MEW$ , appartenant à  $MEC$ .

Dans le cube cette position est indiquée par (3*a*).

J'ai reconnu qu'il était impossible qu'un parallépipède flottât d'une façon stable avec la plus petite arête hors du liquide.

Si nous supposons que le parallépipède soit à *section carrée*, l'arête de la section carrée étant représentée par  $2a$  et l'autre par  $2l$ , les positions sont complètement déterminées par  $\frac{a}{l} = \xi$  et  $\varepsilon$ . Pour autant qu'aucune des arêtes  $2l$  ne soit coupée par la surface libre et que la section carrée ne soit pas perpendiculaire à cette surface, le troisième cas ne peut pas se présenter pour  $a > l$ . Mais pour  $a < l$  il est réalisable, notamment pour des systèmes de valeurs de  $\xi$  et  $\varepsilon (> \frac{1}{2})$  déterminés par les équations

$$\xi\zeta = \frac{2\zeta^2}{3 + \mu^2} + \frac{1 + \mu^2}{3 + \mu^2} \text{ et } 24\xi^2\zeta^2(1 - \varepsilon) = (3 + \mu^2),$$

où  $\zeta$  et  $\mu$  peuvent être des coordonnées d'un point intérieur au domaine  $ABC$  de la fig. 2. Dans cette figure l'équation de  $AB$  est  $1 + \mu^2 = 2\zeta^2$  et celle de  $BC$ :  $\frac{2\zeta^2}{3 + \mu^2} + \frac{1 + \mu^2}{3 + \mu^2} = \frac{1}{2}(1 + \mu)$ .

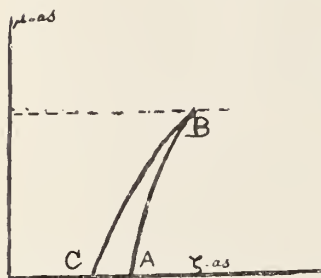


Fig. 2.

9. Le quatrième cas n'a été traité que pour des parallépipèdes à section carrée, trois des sommets de la section pentagonale par la surface de niveau tombant sur les arêtes  $2l$ . Seules les positions pour lesquelles la section de niveau est perpendiculaire à une des deux surfaces diagonales, passant par les arêtes  $2l$ , sont possibles. Pour  $\varepsilon > \frac{1}{2}$ , ces positions correspondent à des valeurs de  $\xi$  et  $\varepsilon$ , données par :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\xi\varepsilon} &= \frac{w^4 - 2s^4}{2(w^3 - 2s^3)} + \frac{1}{w-s} - \frac{w^4 - 4ws^3 + 2s^4}{2(w-s)^2(w^3 - 2s^3)} \\ &= \frac{w^3 - 2s^3}{(w-s)^2} = \frac{6(1-\varepsilon)}{\xi} \end{aligned} \right\}$$

où  $w$  et  $s$  sont les coordonnées d'un point, situé à l'intérieur de la région  $OPP$  de la fig. 3.

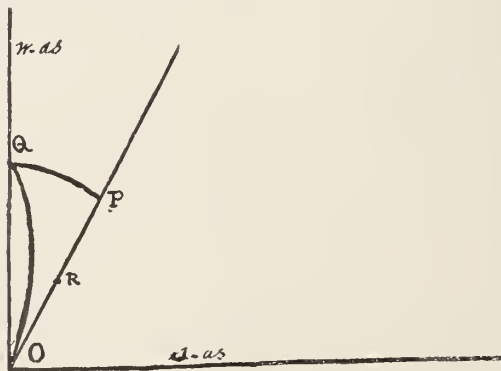


Fig. 3.

Les équations des courbes de la fig. 3 sont :

pour  $PQ: (w-s)^2(w^4-4ws^3+2s^4)=w^4-2w^3s+2s^4,$   
 „  $OP: w=2s$   
 „  $OQ: 3(w-s)(w^2-2s^2)(w^3-2s^3)=(w^6-6w^4s^2+$   
 $+8w^3s^3-6w^2s^4+4s^6)(w-s)^2+(2w^6-6w^4s^2-2w^3s^3+12ws^5-4s^6).$

10. Enfin, le *cinquième cas* ne se prête presque pas à l'examen; ce n'est que pour un *cube* flottant qu'il peut être considéré jusqu'à un certain point.

11. Voici brièvement, pour finir, quels sont les cas, qui peuvent se présenter pour un cube flottant, lorsque  $\varepsilon > \frac{1}{2}$ .

- $1 > \varepsilon > 0.788 \dots$  premier cas, position droite.
- $0.738 \dots > \varepsilon > 0.75$  „ „ „ oblique.
- $0.833 \dots > \varepsilon > 0.77 \dots$  quatrième cas, section un pentagone.
- $0.833 \dots > \varepsilon > 0.5$  cinquième „ „ hexagone,  
 une des diagonales du corps étant perpendiculaire à la surface libre du liquide.

Il y a en outre des positions possibles, qui appartiennent au cinquième cas, avec des diagonales obliques à la surface de niveau. Mais leur examen ne peut se faire sans de grandes difficultés.



LES OSCILLATIONS AUTOUR D'UNE POSITION D'ÉQUILIBRE  
DANS LE CAS D'EXISTENCE D'UNE RELATION LINÉAIRE SIMPLE  
ENTRE LES NOMBRES VIBRATOIRES.

PAR

H. BETH.

---

*Introduction.*

1. Dans son travail intitulé: „Sur certaines vibrations d'ordre supérieur et d'intensité anormale (vibrations de relation) dans les mécanismes à plusieurs degrés de liberté", <sup>1)</sup> M. le Prof. KORTEWEG a fait connaître les développements en série pour les coordonnées principales d'un mécanisme quelconque à plusieurs degrés de liberté, qui exécute de petites oscillations autour d'un état d'équilibre stable. Il a pu déduire de ces développements, que dans un cas déterminé il est possible, que certaines vibrations d'ordre supérieur, qui ont en général une faible intensité par rapport aux vibrations principales, acquièrent une intensité anormalement grande; tel est le cas lorsqu'il existe entre les nombres vibratoires  $n_x, n_y$  etc. des vibrations principales une relation de la forme:

$$pn_x + qn_y + \dots = \rho,$$

où  $p, q$ , etc. sont des nombres entiers, positifs ou négatifs, et  $\rho$  une grandeur, qui est petite par rapport à  $n_x, n_y$  etc. et qui a été appelée le reste de relation.

De plus M. KORTEWEG reconnut que, si  $S \leq 4$  ( $S$  est la somme des valeurs absolues de  $p, q$  etc.) et en même temps  $\rho = 0$ , les développements en question cessent d'être applicables, de sorte qu'on doit alors examiner d'une autre façon, ce que le mouvement devient dans ce cas.

C'est ce que nous allons faire dans le travail suivant pour un mécanisme à deux degrés de liberté. Nous prendrons comme base de ces

---

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 1, 229 à 260, 1897.

recherches un mécanisme très simple, savoir un point matériel assujéti à se mouvoir sans frottement, sous l'action de la pesanteur, sur une surface donnée, dans le voisinage du point le plus bas. Chaque fois que nous aurons traité un des cas  $S \leq 4$ , nous passerons à un mécanisme arbitraire, à deux degrés de liberté.

*Mouvement au fond d'une surface.*

2. Nous commençons donc par traiter le mécanisme simple, que nous prenons comme base de nos recherches. Si la surface est à courbure positive dans le voisinage du point le plus bas  $O$ , que nous prenons le plan tangent en  $O$  comme plan  $XY$ , les sections principales de la surface en ce point comme plans  $XZ$  et  $YZ$ , et que les  $z$  soient comptés positivement vers le haut, l'équation de la surface dans le voisinage de  $O$  prend la forme:

$$z = \frac{1}{g} (c_1 x^2 + c_3 y^2 + d_1 x^3 + d_2 x^2 y + d_3 x y^2 + d_4 y^3 + \dots), \quad (1)$$

où  $c_1$  et  $c_3$  sont positifs.

Les équations du mouvement du point matériel sont alors:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + \frac{\partial z}{\partial x} (g + \ddot{z}) &= 0, \\ \ddot{y} + \frac{\partial z}{\partial y} (g + \ddot{z}) &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Tirant parti de (1) pour éliminer  $\ddot{z}$ , on peut les mettre sous la forme:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + \frac{\partial z}{\partial x} (g + \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \dot{x}^2 + 2 \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \dot{x} \dot{y} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \dot{y}^2 + \frac{\partial z}{\partial x} \ddot{x} + \frac{\partial z}{\partial y} \ddot{y}) &= 0, \\ \ddot{y} + \frac{\partial z}{\partial y} (g + \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \dot{x}^2 + 2 \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \dot{x} \dot{y} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \dot{y}^2 + \frac{\partial z}{\partial x} \ddot{x} + \frac{\partial z}{\partial y} \ddot{y}) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Soit  $h$  la petite grandeur (petite p. ex. par rapport aux rayons de courbure principaux  $R_1$  et  $R_2$  de la surface en  $O$ ) qui fait connaître l'ordre de grandeur  $x$  et  $y$ ; si l'on néglige les termes d'ordre  $h^2$  et d'ordre supérieur, les équations (2) peuvent s'écrire:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + 2c_1 x &= 0, \\ \ddot{y} + 2c_3 y &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Ces équations suffisent en général pour arriver à la solution en première approximation. On trouve notamment:

$$\left. \begin{aligned} x &= Ah \cos(n_1 t + \lambda), \\ y &= Bh \cos(n_2 t + \mu), \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

où  $n_1 = \sqrt{2c_1}$  et  $n_2 = \sqrt{2c_3}$ .

$Ah$ ,  $Bh$ ,  $\lambda$  et  $\mu$  sont des constantes d'intégration; nous supposons que  $A$  et  $B$  soient des nombres de médiocre grandeur.

En première approximation la projection horizontale du point mobile décrit donc une courbe de LISSAJOUS. Celle-ci est fermée si  $pn_1 = qn_2$ ,  $p$  et  $q$  étant des nombres entiers. Si  $pn_1 = qn_2 + \rho$ , la courbe décrite n'est pas fermée, mais se compose d'une série de tracés, qui individuellement diffèrent peu d'une courbe fermée. Ces courbes fermées individuelles ont toutefois des formes différentes, répondant à des valeurs différentes de la différence de phase. Elles sont toutes inscrites dans le rectangle, ayant pour côtés  $2Ah$  et  $2Bh$ .

3. Si nous voulons tenir compte des termes d'ordre plus élevé, qui entrent dans (2), nous n'avons généralement qu'à introduire de petits changements dans la première approximation. Mais ces changements cessent d'être petits s'il existe une relation

$$pn_1 = qn_2 + \rho,$$

où  $S \equiv p + q \leq 4$  et  $\frac{\rho}{n_1}$  très petit (nous verrons plus loin quel sens il faut attribuer à cette expression „très petit”).

Si nous essayons, en partant de (4) comme première approximation, de trouver par application de la méthode des approximations successives des développements en série pour  $x$  et  $y$ , nous trouvons, lorsque  $\frac{\rho}{n_1}$  est petit, par substitution des expressions (4) dans les termes d'ordre supérieur de (2) et développement des produits et puissances des cosinus, des termes périodiques, qui ont à peu près la même période que la vibration principale, à laquelle se rapporte plus spécialement l'équation, dans laquelle figure le terme en question. Or de pareils termes dans les équations de mouvement donnent dans les développements en séries de  $x$  et  $y$  des termes à amplitude anormalement grande. Ces amplitudes peuvent atteindre l'ordre  $h$  et paraître même plus grandes encore.

Cela prouve que dans le cas considéré la première approximation était inexacte. Il y a alors dans les équations de mouvement des termes d'ordre supérieur, qui ont déjà une influence sur la première approximation. Nous devons donc chercher quels sont dans les équations (2) les termes, qui mettent en défaut l'application de la méthode des approximations successives. Nous devons tenir compte de ces termes dans les équations abrégées, qui servent à déterminer la première approximation.

Nous examinerons successivement les cas :

$$S = 3 (2n_1 = n_2 + \rho), \quad S = 4 (3n_1 = n_2 + \rho), \quad S = 2 (n_1 = n_2 + \rho).$$

$$S = 3 \text{ (relation exacte).}$$

4. Posons  $\rho = 0$ , donc

$$n_2 = 2n_1.$$

Dans les équations de mouvement il se présente pour la première fois, parmi les termes d'ordre  $h^2$ , des termes qui, d'après ce que nous venons de dire au § 3, doivent être introduits dans les équations abrégées. Ce sont : dans la première équation le terme  $2d_2xy$  et dans la seconde  $d_2x^2$ . Ces termes-là sont les plus importants de ceux que nous avons en vue. Négligeant les autres termes d'ordre supérieur, nous avons donc à considérer :

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + n_1^2 x + 2d_2 xy &= 0, \\ \ddot{y} + 4n_1^2 y + d_2 x^2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Ce système d'équations peut encore s'écrire :

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + n_1^2 x - \frac{\partial R}{\partial x} &= 0, \\ \ddot{y} + 4n_1^2 y - \frac{\partial R}{\partial y} &= 0, \end{aligned} \right\}$$

où

$$R \equiv -d_2 x^2 y.$$

Nous allons y appliquer la méthode de la variation des constantes canoniques. Cela signifie, comme on sait, que l'on résout d'abord les équations que l'on obtient en négligeant dans (5) les termes  $\frac{\partial R}{\partial x}$  et  $\frac{\partial R}{\partial y}$ , réso-

lution qui introduit 4 constantes arbitraires; on examine ensuite par quelles fonctions du temps il faut remplacer ces grandeurs considérées d'abord comme constantes, pour que les expressions de  $x$  et  $y$  ainsi considérées représentent la solution des équations complètes avec  $\frac{\partial R}{\partial x}$  et  $\frac{\partial R}{\partial y}$ .

Les équations, où  $\frac{\partial R}{\partial x}$  et  $\frac{\partial R}{\partial y}$  font défaut, se résolvent suivant la méthode de HAMILTON-JACOBI, pour que les constantes obtenues forment un système canonique. Si  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$  et  $\beta_2$  sont les constantes canoniques, la substitution des expressions trouvées pour  $x$  et  $y$  dans  $R$  rendra cet  $R$  une fonction de  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$  et  $t$ . La variabilité des  $\alpha$  et des  $\beta$  avec le temps est alors exprimée par:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{\partial R}{\partial \beta_1}, \quad \frac{d\alpha_2}{dt} = \frac{\partial R}{\partial \beta_2}, \quad \frac{d\beta_1}{dt} = -\frac{\partial R}{\partial \alpha_1}, \quad \frac{d\beta_2}{dt} = -\frac{\partial R}{\partial \alpha_2} \quad (6)$$

Dans le cas où  $R$  est une fonction des  $\alpha$  et des  $\beta$  seulement, c.-à-d. où  $R$  ne contient pas explicitement  $t$ , le système présente comme intégrale

$$R = \text{constante.} \quad (7)$$

5. Si nous résolvons maintenant suivant la méthode de HAMILTON-JACOBI les équations:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + n_1^2 x &= 0, \\ \ddot{y} + 4n_1^2 y &= 0, \end{aligned} \right\}$$

qui résultent de (5) par la disparition des termes  $\frac{\partial R}{\partial x}$  et  $\frac{\partial R}{\partial y}$ , nous sommes conduits à:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\sqrt{\alpha_1}}{n_1} \cos(n_1 t + 2n_1 \beta_1), \\ y &= \frac{\sqrt{\alpha_2}}{2n_1} \cos(2n_1 t + 4n_1 \beta_2), \end{aligned} \quad (8)$$

où  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$  et  $\beta_2$  forment un système canonique. Nous devons nous figurer  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  comme étant de l'ordre  $h^2$ , puisque les amplitudes des vibrations  $x$  et  $y$  doivent être de l'ordre  $h$ .

La substitution de (8) dans  $R = -d_2 x^2 y$  fournit trois termes

$$\frac{\alpha_1 \sqrt{\alpha_2}}{4n_1^3} \cos(2n_1 t + 4n_1 \beta_2), \frac{\alpha_1 \sqrt{\alpha_2}}{8n_1^3} \cos\{4n_1 t + 4n_1 (\beta_1 + \beta_2)\} \text{ et}$$

$$\frac{\alpha_1 \sqrt{\alpha_2}}{8n_1^3} \cos 4n_1 (\beta_1 - \beta_2),$$

dont chacun est multiplié par  $-d_2$ .

Les deux premiers termes contiennent explicitement  $t$ ; si nous faisons abstraction de la variabilité des  $\alpha$  et des  $\beta$ , nous pouvons dire que ces termes sont périodiques, la période étant comparable avec celle des vibrations principales. Mais le dernier terme ne contient pas explicitement  $t$ . Or, ce dernier terme seul importe pour la première approximation; nous négligeons les deux premiers (nous reviendrons là-dessus au § 6).

Nous prenons donc :

$$R = -\frac{d_2}{8n_1^3} \alpha_1 \sqrt{\alpha_2} \cos 4n_1 (\beta_1 - \beta_2).$$

Par là le système (6) prend la forme :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= 2Nm_1 \alpha_1 \alpha_2^{\frac{1}{2}} \sin \Phi, \\ \frac{dx_2}{dt} &= -2Nm_1 \alpha_1 \alpha_2^{\frac{1}{2}} \sin \Phi, \\ \frac{d\beta_1}{dt} &= m_1 \alpha_2^{\frac{1}{2}} \cos \Phi, \\ \frac{d\beta_2}{dt} &= \frac{1}{2} m_1 \alpha_1 \alpha_2^{-\frac{1}{2}} \cos \Phi, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

où  $N$  est mis à la place de  $n_2 = 2n_1$ ; puis

$$m_1 = \frac{d_2}{N^3},$$

$$\Phi = 2N(\beta_1 - \beta_2).$$

Comme  $t$  n'entre pas explicitement dans  $R$ , nous avons d'après la fin du § 4 l'intégrale :

$$\alpha_1 \sqrt{\alpha_2} \cos \Phi = \text{constante.} \quad (10)$$

D'ailleurs il résulte immédiatement de (9) que

$$\frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = 0.$$

Donc

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \text{constante} \quad (11)$$

est une autre intégrale.

Ce dernier résultat nous donne l'occasion d'introduire une nouvelle variable  $\zeta$ , de telle sorte que

$$\alpha_1 = \frac{1}{4} R_0^2 N^2 h^2 \zeta \quad , \quad \alpha_2 = \frac{1}{4} R_0^2 N^2 h^2 (1 - \zeta).$$

$\zeta$  est ainsi compris toujours entre 0 et 1;  $R_0$  est un nombre de médiocre grandeur.

Par là (10) prend la forme:

$$\zeta \sqrt{1 - \zeta} e^{\gamma s} \phi = K, \quad (12)$$

où  $K$  représente une constante.

La première équation de (9) devient

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{d_2 R_0}{N} \zeta \sqrt{1 - \zeta} \sin \phi . h. \quad (13)$$

Par élimination de  $\phi$  entre (12) et (13) nous arrivons à

$$\frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta^2(1-\zeta) - K^2}} = \pm \frac{d_2 R_0}{N} h . dt.$$

Soit maintenant:

$$f(\zeta) \equiv \zeta^2(1-\zeta) - K^2;$$

on a alors, pour la valeur initiale de  $\zeta$ ,  $f(\zeta) > 0$ . Pour  $\zeta = 0$  et  $\zeta = 1$  on a  $f(\zeta) < 0$ . L'équation  $f(\zeta) = 0$  a donc deux racines entre 0 et 1.

$K^2$  ne peut donc pas prendre toutes les valeurs; les valeurs possibles de  $K^2$  sont comprises entre deux limites; nous reviendrons là dessus au § 9, ainsi que sur les cas particuliers, qui répouvent aux limites de  $K^2$ .

Les racines, qu'en général l'équation

$$\zeta^2(1-\zeta) - K^2 = 0 \quad (14)$$

présente entre 0 et 1, seront indiquées par  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$ ; nous supposons d'ailleurs  $\zeta_2 > \zeta_1$ . La troisième racine est négative; nous la nommons  $-\lambda$ .

La relation différentielle entre  $\zeta$  et  $t$  peut donc s'écrire:

$$\frac{d\zeta}{\sqrt{(\zeta_2 - \zeta)(\zeta - \zeta_1)(\zeta + \lambda)}} = \pm \frac{d_2 R_0}{N} h dt. \quad (15)$$

$\zeta$  peut donc s'exprimer en fonction du temps par les fonctions elliptiques. Sa variation est périodique entre les limites  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$ .

La relation (12) permet d'exprimer également  $\varphi$  comme fonction du temps. De même  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , car les deux dernières équations de (9) peuvent s'écrire

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_1}{dt} &= \frac{d_2 R_0 K}{2 N^2} \cdot \frac{h}{\zeta}, \\ \frac{d\beta_2}{dt} &= \frac{d_2 R_0 K}{4 N^2} \cdot \frac{h}{1 - \zeta}. \end{aligned}$$

De sorte que  $x$  et  $y$  sont également connus comme fonctions du temps. <sup>1)</sup>

Dans la fig. 1 (pl. IX) la relation (12) entre  $\zeta$  et  $\varphi$  est représentée en coordonnées polaires;  $\varphi$  est pris comme angle polaire,  $\sqrt{1 - \zeta}$  comme rayon vecteur. Le rayon du cercle est égal à l'unité. Les courbes varient suivant la valeur de  $K$ . Pour  $K > 0$  les courbes sont à droite de la droite  $\varphi = \frac{\pi}{2}$ , pour  $K < 0$  à gauche.  $K = 0$  fait dégénérer les courbes en une droite  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  et un cercle  $\zeta = 0$ . Pour les valeurs maxima, positive et négative, de  $K$  ( $K = \pm \frac{2}{9} \sqrt{3}$ ) la courbe se concentre en un point isolé. Les cas particuliers du mouvement, appartenant à  $K = 0$  et  $K = \pm \frac{2}{9} \sqrt{3}$ , seront traités au § 9.

6. Lorsque les astronomes, en appliquant dans la théorie des perturbations la méthode de LAGRANGE, cherchent des développements en séries pour les coordonnées des planètes ou les éléments de leurs orbites,

<sup>1)</sup> Ces calculs seront publiés in extenso dans ma thèse de doctorat.

il arrive qu'ils trouvent des termes à coefficients de grandeur anormale, par suite de l'existence de petits diviseurs, introduits par intégration. Cela arrive notamment, lorsqu'il existe entre les moyens mouvements de quelques planètes une relation linéaire approchée à coefficients entiers. Entre autres propriétés qui servent de base à la distinction des termes, on considère leur classe, c'est à dire le nombre :

$$\alpha - \frac{m}{2} - \frac{m'}{2},$$

où  $\alpha$  est l'exposant de  $\mu$  (un petit nombre qui indique l'ordre de grandeur de la fonction perturbatrice),  $m$  l'exposant de  $t$  et  $m'$  l'exposant du petit diviseur, tels qu'ils entrent dans le coefficient du terme considéré. Ce sont surtout les termes de classe minimum dont on doit tenir compte, si l'on veut que les développements en série soient valables pour une longue période. DELAUNAY a fait connaître une méthode de détermination de ces termes de classe minimum. Elle consiste principalement en ceci, que dans la fonction perturbatrice on néglige tous les termes de courte période (c.-à-d. dont la période est comparable à celle des révolutions des planètes) et qu'on ne conserve que les plus importants des autres (voir p. ex. H. POINCARÉ. Leçons de Mécanique céleste, t. I, p. 341).

Le problème que nous traitons a beaucoup d'analogie avec cette question de la théorie des perturbations. Aussi nous sommes nous inspirés de ce que l'on fait dans cette théorie, en négligeant dans le paragraphe précédent certains termes de  $R$ .

Que la suppression de ces termes n'a effectivement pas d'influence sur le résultat en première approximation, c'est ce que l'on reconnaît aisément, en examinant quels termes on introduit par exemple dans  $\alpha_1$ , si l'on tient compte d'un des termes négligés.

#### *Courbes osculatrices.*

7. Nous avons trouvé au § 5, que le mouvement de la projection horizontale du point matériel peut être représenté par :

$$x = \frac{\sqrt{\alpha_1}}{n_1} \cos(n_1 t + 2n_1 \beta_1),$$

$$y = \frac{\sqrt{\alpha_2}}{2n_1} \cos(2n_1 t + 4n_1 \beta_2),$$

où  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$  et  $\beta_2$  varient lentement; en effet,  $\frac{d\alpha_1}{dt}$  et  $\frac{d\alpha_2}{dt}$  sont de l'ordre  $h^3$ ,  $\frac{d\beta_1}{dt}$  et  $\frac{d\beta_2}{dt}$  de l'ordre  $h$  (équ. (9)).

A chaque instant les  $\alpha$  et  $\beta$  ont une valeur déterminée. A ces valeurs correspond une certaine figure de LISSAJOUS. Nous appellerons cette courbe la courbe osculatrice pour le moment considéré, un nom qui est d'usage dans la théorie des perturbations (voir p. ex. H. POINCARÉ, Leçons de Mécanique céleste, t. I, p. 90). Dans notre problème les courbes osculatrices sont donc les figures de LISSAJOUS bien connues pour deux octaves.

En changeant l'origine des temps, nous pouvons mettre les équations d'une courbe osculatrice sous la forme:

$$x = R_0 h \sqrt{\zeta} \cos n_1 t,$$

$$y = \frac{1}{2} R_0 h \sqrt{1 - \zeta} \cos(2n_1 t - \phi),$$

où nous avons introduit, comme au § 5,  $\zeta$  à la place de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ ; ici encore  $\phi$  signifie  $4n_1(\beta_1 - \beta_2)$ .

Nous voyons maintenant que  $\phi$  est la valeur de la différence de phase, à laquelle correspond la courbe osculatrice, lorsqu'on compte la phase à partir du moment du plus grand écart vers la droite.

Comme les amplitudes des vibrations  $x$  et  $y$  sont respectivement  $R_0 h \sqrt{\zeta}$  et  $\frac{1}{2} R_0 h \sqrt{1 - \zeta}$ , les sommets des rectangles, dans lesquels les courbes osculatrices sont inscrites, sont situés sur une ellipse, dont le grand axe est dirigé suivant l'axe des  $x$  et long de  $2 R_0 h$ , et le petit axe dirigé suivant l'axe des  $y$  et long de  $R_0 h$ .

$\zeta$  oscille entre les valeurs  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$ , de sorte que les rectangles, dans lesquels les courbes osculatrices sont inscrites, sont aussi compris entre deux limites.

Et comme (12) fait connaître pour chaque valeur de  $\zeta$  la valeur de  $\cos \phi$  correspondante, on pourra construire toutes les courbes osculatrices.

Il résulte de (13) que, pour les valeurs extrêmes de  $\zeta$ , on a  $\sin \phi = 0$ ; dans les rectangles extrêmes des paraboles sont donc décrites.

La hauteur au-dessus de l'origine  $O$  du point double d'une courbe osculatrice quelconque est  $-\frac{R_0 h K}{2\zeta}$ , d'où il suit que les points doubles, et

aussi les sommets des paraboles, sont tous situés d'un même côté de  $O$ , notamment au-dessous de  $O$  pour des valeurs positives de  $K$  (voir fig. 2)

*Enveloppe des courbes osculatrices.*

8. Effectuons l'élimination de  $t$  et  $\phi$  entre

$$x = R_0 h \sqrt{\zeta} \cos n_1 t, \quad y = \frac{1}{2} R_0 h \sqrt{1-\zeta} \cos(2n_1 t - \phi) \text{ et}$$

$$\zeta \sqrt{1-\zeta} \cos \phi = K;$$

nous trouvons comme équation des courbes osculatrices à paramètre  $\zeta$  :

$$\zeta^2(X^2 + Y^2) + \zeta(KY - X^2 - X^4) + \left(\frac{1}{4}K^2 - 2KX^2Y + X^4\right) = 0,$$

où nous avons écrit pour abrégé :

$$X \text{ pour } \frac{x}{R_0 h}, \quad Y \text{ pour } \frac{y}{R_0 h}.$$

L'équation de l'enveloppe est donc :

$$4(X^2 + Y^2) \left(\frac{1}{4}K^2 - 2KX^2Y + X^4\right) - (KY - X^2 - X^4)^2 = 0.$$

Après réduction et division par  $X^2$  (l'axe  $Y$  est le lieu géométrique des points doubles) elle peut s'écrire :

$$(K - 4Y^3 - 3X^2Y + Y)^2 = (X^2 + 4Y^2 - 1)^2(X^2 + Y^2),$$

ou bien, en résolvant  $K$  :

$$K = -(Y \pm \sqrt{X^2 + Y^2}) + (Y \pm \sqrt{X^2 + Y^2})^3.$$

Posant

$$Y \pm \sqrt{X^2 + Y^2} = -\frac{K}{U},$$

elle se transforme en

$$K = +\frac{K}{U} - \frac{K^3}{U^3},$$

$$U^2(1 - U) - K^2 = 0.$$

Cette équation du troisième degré a les mêmes coefficients que (14); elle a donc aussi les mêmes racines. Il s'ensuit que l'enveloppe est dégénérée en 3 paraboles, dont les équations sont

$$U = \zeta_1 \quad , \quad U = \zeta_2 \quad , \quad U = -\lambda ;$$

après réduction et réintroduction de  $x$  et  $y$  elles deviennent

$$2 \frac{y}{R_0 h} - \frac{\zeta_1}{K} \cdot \frac{x^2}{R_0^2 h^2} + \frac{K}{\zeta_1} = 0 \quad \text{parabole } \zeta_1,$$

$$2 \frac{y}{R_0 h} - \frac{\zeta_2}{K} \cdot \frac{x^2}{R_0^2 h^2} + \frac{K}{\zeta_2} = 0 \quad \text{parabole } \zeta_2,$$

$$2 \frac{y}{R_0 h} + \frac{\lambda}{K} \cdot \frac{x^2}{R_0^2 h^2} - \frac{K}{\lambda} = 0 \quad \text{parabole } \lambda.$$

Les paraboles sont confocales et ont  $O$  comme foyer. Si  $K$  est positif les paraboles  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$  ont leur ouverture vers le haut, la parabole  $\lambda$  vers le bas (ce cas est représenté fig. 2, pl. IX, où l'on voit les trois paraboles enveloppant quelques courbes osculatrices).

#### *Cas particuliers.*

9. A la fin du § 5 nous voyions que deux cas particuliers peuvent se présenter, savoir  $K = 0$  et  $K = \pm \frac{2}{9} \sqrt{3}$ .

A.  $K = 0$ . La relation

$$\zeta \sqrt{1 - \zeta} \cos \phi = K$$

admet 3 possibilités.

1°.  $\zeta = 0$ . Le mouvement reste confiné dans le plan  $YZ$ .

2°.  $\zeta = 1$ . Le mouvement reste confiné dans le plan  $XZ$ . Mais par substitution de  $x = 0$  et  $y = 0$  dans (5) on reconnaît que cette forme de mouvement est impossible.

3°.  $\cos \phi = 0$ , donc  $\phi = \frac{\pi}{2}$  ou  $\phi = \frac{3\pi}{2}$  continuellement. Les courbes osculatrices ont leur point double en  $O$ . La forme de mouvement s'approche asymptotiquement d'un mouvement dans le plan  $YZ$ . La fig. 3, dans laquelle sont dessinés aussi quelques courbes osculatrices, représente ce qui advient des paraboles enveloppes.

B.  $K = \pm \frac{2}{9} \sqrt{3}$ . Alors  $\zeta_1 = \zeta_2 = \frac{2}{3}$ ,  $\lambda = \frac{1}{3}$ . On a maintenant constamment  $\cos \phi = \pm 1$ , donc  $\phi = 0$ , ou  $\phi = \pi$ . Le point décrit indéfiniment la même parabole, avec laquelle coïncident aussi les paraboles  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$  (fig. 4). Lorsque  $K$  subit un petit changement,  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$  sont très rapprochées l'une de l'autre. Cette forme de mouvement est donc stable.

$$S = 3, \quad \frac{\rho}{n_1} \text{ est de l'ordre } \frac{h}{R_1}.$$

§ 10. Les développements en série, donnés par M. le Prof. KORTEWEG, cessent d'être convergents pour  $S = 3$  dès que  $\frac{h}{R_1}$  est de l'ordre  $\frac{\rho}{n_1}$ <sup>1)</sup>; en d'autres termes, dès que  $\frac{\rho}{n_1}$  devient de l'ordre de grandeur de  $\frac{h}{R_1}$ . Nous allons examiner ce cas.

Nous prenons de nouveau comme première approximation :

$$x = \frac{\sqrt{\alpha_1}}{n_1} \cos(n_1 t + 2n_1 \beta_1),$$

$$y = \frac{\sqrt{\alpha_2}}{2n_1} \cos(2n_1 t + 4n_1 \beta_2),$$

et nous avons à examiner quelle est la forme que prend maintenant la fonction  $R$ .

Puisque nous avons supposé que

$$2n_1 = n_2 + \rho,$$

les termes d'ordre  $h$  dans les équations de mouvement deviennent :

$$\ddot{x} + n_1^2 x$$

et

$$\ddot{y} + (2n_1 - \rho)^2 y.$$

Puisque  $\frac{\rho}{n_1}$  est de l'ordre  $\frac{h}{R_1}$  et que nous n'admettons pas de termes

<sup>1)</sup> Voir KORTEWEG, *loc. cit.*, p. 247.

d'ordre supérieur à  $h^2$  dans les équations, nous pouvons écrire pour la dernière expression :

$$\ddot{y} + 4n_1^2 y - 4n_1 \rho y.$$

Si donc nous prenons les expressions de  $x$  et  $y$  ci-dessus comme premières approximations, nous avons à introduire dans la fonction  $R$  outre le terme  $-d_2 x^2 y$  encore le terme  $2n_1 \rho y^2$ .

Dans l'expression

$$-d_2 x^2 y + 2n_1 \rho y^2$$

nous substituons les expressions pour  $x$  et  $y$  et négligeons les termes, qui contiennent  $t$  explicitement. Nous arrivons ainsi à :

$$R = -\frac{d_2}{N^3} \alpha_1 \sqrt{\alpha_2} \cos \Phi + \frac{\rho}{2N} \alpha_2,$$

où  $N$  est de nouveau mis à la place de  $n_2 + \rho = 2n_1$ .

Les équations qui servent à déterminer les  $\alpha$  et les  $\beta$  deviennent :

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = 2N m_1 \alpha_1 \alpha_2^{\frac{1}{2}} \sin \Phi,$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = -2N m_1 \alpha_1 \alpha_2^{\frac{1}{2}} \sin \Phi,$$

$$\frac{d\beta_1}{dt} = m_1 \alpha_2^{\frac{1}{2}} \cos \Phi,$$

$$\frac{d\beta_2}{dt} = -\rho' h + \frac{1}{2} m_1 \alpha_1 \alpha_2^{-\frac{1}{2}} \cos \Phi,$$

où

$$m_1 = \frac{d_2}{N^3}, \quad \rho' = \frac{\rho}{2N h}.$$

Nous voyons de nouveau que

$$\frac{d\alpha_1}{dt} + \frac{d\alpha_2}{dt} = 0,$$

donc

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \text{constante.}$$

Nous posons donc :

$$\alpha_1 = \frac{1}{4} R_0^2 N^2 h^2 \zeta, \quad \alpha_2 = \frac{1}{4} R_0^2 N^2 h^2 (1 - \zeta).$$

Nous avons ensuite d'après § 4 l'intégrale du système:

$$-\frac{d_2}{N^3} \alpha_1 \sqrt{\alpha_2} \cos \Phi + \frac{\rho}{2N} \alpha_2 = \text{constante.}$$

Par introduction de  $\zeta$  elle devient:

$$\zeta \sqrt{1-\zeta} \cos \Phi - \rho'' (1-\zeta) = K,$$

où  $K$  est une constante et

$$\rho'' = \frac{\rho N}{d_2 R_0 h}.$$

De la même façon que nous l'avons fait dans le cas  $\rho = 0$ , nous pouvons trouver de nouveau la relation différentielle entre  $\zeta$  et  $t$ , et déduire suivant la voie indiquée  $x$  et  $y$  comme fonctions des temps; ces fonctions prennent exactement la même forme que pour  $\rho = 0$ .<sup>1)</sup>

En général  $\zeta$  oscille encore entre les limites  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$ ,  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$  étant les racines positives de:

$$\zeta^2(1-\zeta) - \{K + \rho''(1-\zeta)\}^2 = 0.$$

Mais il y a maintenant une différence importante entre les cas  $\rho = 0$  et  $\rho$  de l'ordre  $h$ .

11. Nous constatons le mieux cette différence en représentant la relation trouvée entre  $\zeta$  et  $\Phi$  en coordonnées polaires. Posant

$$\rho''' = -\rho'',$$

il vient

$$\cos \Phi = \frac{K - \rho''' + \rho''' \zeta}{\zeta \sqrt{1-\zeta}}.$$

Nous prenons  $\Phi$  comme angle polaire,  $\sqrt{1-\zeta}$  comme rayon vecteur et examinons la forme des courbes pour des valeurs positives de  $\rho'''$  et pour toutes les valeurs possibles de  $K$ .

Pour  $K = \rho'''$  la courbe dégénère en un cercle  $\zeta = 0$  et une droite, perpendiculaire à l'origine des angles à une distance  $\rho'''$  du pôle  $O_1$ . Nous avons à examiner ici deux cas:  $\rho''' < 1$  et  $\rho''' > 1$ .

<sup>1)</sup> Voir le chapitre V de ma thèse de doctorat.

$\rho''' < 1$ . Examinons la forme des courbes pour diverses valeurs de  $K$ . Pour  $K > \rho'''$  elles sont situées à droite de la droite nommée tantôt; à mesure que  $K$  augmente, elles se contractent de plus en plus, jusqu'à ne plus former qu'un point isolé pour la valeur maximum de  $K$ , appartenant à une certaine valeur de  $\rho'''$ . Si  $0 < K < \rho'''$ , les courbes enveloppent le point  $O_1$ ; si  $K = 0$  nous avons une courbe passant par  $O_1$ ; pour  $K < 0$  les courbes sont à gauche du point  $O_1$ ; pour la valeur minima de  $K$  nous avons de nouveau un point isolé (fig. 5).

Pour des valeurs croissantes de  $\rho'''$  la droite, qui sépare les domaines  $K > \rho'''$  et  $K < \rho'''$ , se déplace vers la droite. La région  $K > \rho'''$  se rétrécit et disparaît pour  $\rho''' = 1$ . Pour  $\rho''' \geq 1$  nous n'avons donc que des courbes qui entourent  $O_1$ , et des courbes à gauche de  $O_1$ . Si  $\rho'''$  augmente davantage, le point isolé qui reste se rapproche de  $O_1$  et les courbes éloignées de  $O_1$  tendent vers des circonférences.

Pour  $\rho = 0$  nous avons (abstraction faite du cas particulier  $K = 0$ ) uniquement des courbes à droite de  $O_1$  et des courbes à gauche de  $O_1$ . Lorsque  $\rho$  est de l'ordre  $h$  nous avons en outre des courbes entourant  $O_1$ , qui pour de grandes valeurs de  $\frac{\rho}{h}$  sont précisément les plus probables.

Les courbes autour de  $O_1$  indiquent un mode de mouvement, dans lequel  $\varphi$  parcourt toutes les valeurs possibles; les points doubles des courbes osculatrices sont alors aussi bien au-dessus qu'au-dessous du point  $O$  de la fig. 2; les paraboles osculatrices ont leur ouverture de côté opposé.

Si pour des valeurs croissantes de  $\rho'''$  les courbes ressemblent en général de plus en plus à des cercles, cela signifie que  $\zeta$  devient à peu près constant; cette grandeur ne varie plus qu'entre des limites étroites.

Cela est d'ailleurs facile à montrer autrement. De (16) nous déduisons:

$$\begin{aligned} K - \rho'''(1 - \zeta_1) &= \pm \zeta_1 \sqrt{1 - \zeta_1} \\ K - \rho'''(1 - \zeta_2) &= \pm \zeta_2 \sqrt{1 - \zeta_2}. \end{aligned}$$

Par soustraction nous trouvons:

$$\zeta_2 - \zeta_1 = \frac{\pm \zeta_2 \sqrt{1 - \zeta_2} \mp \zeta_1 \sqrt{1 - \zeta_1}}{\rho'''}$$

Pour de grandes valeurs de  $\rho'''$ ,  $\zeta_2 - \zeta_1$  devient donc très petit.

De cette façon nous approchons du cas général, où il n'est pas question de relation.

12. La façon, dont s'opère la transition à ce cas général, résulte clairement de la délimitation du domaine de mouvement, délimitation que nous trouvons en déterminant l'enveloppe des courbes osculatrices. De la manière qui a été indiquée au § 8, nous arrivons à ce résultat, que l'enveloppe dégénère en trois paraboles, dont voici les équations:

$$\begin{aligned} 2 \frac{y}{R_0 h} + \frac{K - \rho'''}{\zeta_1} + \rho''' &= \frac{\zeta_1}{K - \rho'''} \cdot \frac{x^2}{R_0^2 h^2} && \text{parabole } \zeta_1, \\ 2 \frac{y}{R_0 h} + \frac{K - \rho'''}{\zeta_2} + \rho''' &= \frac{\zeta_2}{K - \rho'''} \cdot \frac{x^2}{R_0^2 h^2} && \text{parabole } \zeta_2, \\ 2 \frac{y}{R_0 h} - \frac{K - \rho'''}{\lambda} + \rho''' &= -\frac{\lambda}{K - \rho'''} \cdot \frac{x^2}{R_0^2 h^2} && \text{parabole } \lambda. \end{aligned}$$

Les points d'intersection de la parabole  $\lambda$  avec les paraboles  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$  sont de nouveau situés sur l'ellipse, qui a comme axes  $R_0 h$  et  $2R_0 h$ . Les paraboles sont confocales; le foyer est placé sur l'axe  $y$  à une hauteur  $-\frac{1}{2} R_0 h \cdot \rho'''$ . Dans les figg. 6<sup>a</sup>, 6<sup>b</sup>, 6<sup>c</sup> ces paraboles (ainsi que les paraboles osculatrices) sont représentées pour les cas  $\rho''' < 1$  et  $K \gtrless \rho'''$ .

Dans la fig. 7 on voit comment la délimitation se rapproche d'un rectangle à mesure que  $\rho'''$  devient plus grand.

Les paraboles  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$  se confondent pour les  $K$  maximum et minimum.

*Mécanisme quelconque à 2 degrés de liberté, pour lequel  $S = 3$ .*

13. Soient  $q_1$  et  $q_2$  les coordonnées principales du mécanisme; elles restent d'ordre  $h$  pendant le mouvement et sont nulles dans la position d'équilibre.

La force vive et la fonction potentielle peuvent s'écrire:

$$T = \frac{1}{2} \dot{q}_1^2 + \frac{1}{2} \dot{q}_2^2 + T_3; \quad U = \frac{1}{2} (n_1^2 q_1^2 + n_2^2 q_2^2) + U_3,$$

où  $T_3$  et  $U_3$  sont des expressions, dans les termes desquelles  $h$  entre au moins jusqu'au 3<sup>e</sup> degré.

Écrivons tous les termes d'ordre  $h^3$  dans  $T_3$ :

$$T_3 \equiv \frac{1}{2}(a q_1 \dot{q}_1^2 + b q_2 \dot{q}_1^2 + 2c q_1 \dot{q}_1 \dot{q}_2 + 2d q_2 \dot{q}_1 \dot{q}_2 + e q_1 \dot{q}_2^2 + f q_2 \dot{q}_2^2) + \dots$$

Jusqu'aux termes d'ordre  $h^2$  les équations de LAGRANGE deviennent :

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}_1 + n_1^2 q_1 &= -\frac{1}{2} a \dot{q}_1^2 - a q_1 \ddot{q}_1 - b q_2 \ddot{q}_1 - b \dot{q}_1 \dot{q}_2 - c q_1 \ddot{q}_2 - d q_2 \ddot{q}_2 + \\ &\quad + \left( \frac{1}{2} e - d \right) \dot{q}_2^2 - \frac{\partial U_3}{\partial q_1}, \\ \ddot{q}_2 + n_2^2 q_2 &= \left( \frac{1}{2} b - c \right) \dot{q}_1^2 - c q_1 \ddot{q}_1 - d q_2 \ddot{q}_1 - e \dot{q}_1 \dot{q}_2 - e q_1 \ddot{q}_2 - f q_2 \ddot{q}_2 + \\ &\quad - \frac{1}{2} f \dot{q}_2^2 - \frac{\partial U_3}{\partial q_2}. \end{aligned} \right\}$$

Dans le cas où la relation  $n_2 = 2n_1$  est remplie exactement ou à peu près, les termes perturbateurs sont :

$$\begin{aligned} &\text{dans la 1}^{\text{ère}} \text{ équation ceux en } \ddot{q}_2 \dot{q}_1, \dot{q}_1 \dot{q}_2, \dot{q}_1 \ddot{q}_2, q_1 \ddot{q}_2, \\ &\text{,, ,, 2}^{\text{e}} \text{ ,, ,, ,, } \dot{q}_1^2, q_1 \dot{q}_1, q_1^2. \end{aligned}$$

Tâchons de satisfaire en première approximation aux équations :

$$q_1 = A h \cos(n_1 t + \lambda) \quad q_2 = B h \cos(n_2 t + \mu),$$

où  $A, B, \lambda$  et  $\mu$  sont des fonctions de  $t$ , mais telles que  $A, B, \lambda$  et  $\mu$  sont de l'ordre  $h$ , ou d'ordre plus bas ; dans le second membre des équations nous pouvons alors remplacer :

$$\begin{aligned} \dot{q}_1^2 &\text{ par } n_1^2 (A^2 h^2 - q_1^2) & \dot{q}_2^2 &\text{ par } n_2^2 (B^2 h^2 - q_2^2) \\ \ddot{q}_1 &\text{ ,, } -n_1^2 q_1 & \ddot{q}_2 &\text{ ,, } -n_2^2 q_2. \end{aligned}$$

Tenant compte de cette circonstance pour les termes perturbateurs, et omettant les termes non-perturbateurs, les équations déviennent :

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}_1 + n_1^2 q_1 &= (b n_1^2 + c n_2^2 + 2p) q_1 q_2 - b \dot{q}_1 \dot{q}_2 \\ \ddot{q}_2 + n_2^2 q_2 &= \left( 2c n_1^2 - \frac{1}{2} b n_1^2 + p \right) q_1^2. \end{aligned} \right\}$$

Les termes  $2p q_1 q_2$  de la 1<sup>ère</sup> équation et  $p q_1^2$  de la 2<sup>e</sup> proviennent d'un terme  $-p q_1^2 q_2$  de  $U_3$ .

Pour nous débarrasser du terme en  $\dot{q}_1 \dot{q}_2$  nous introduisons la nouvelle variable  $q'_1$ , telle que

$$q'_1 = q_1 + \frac{1}{2} b q_1 q_2.$$

Alors

$$\begin{aligned} \ddot{q}'_1 &= \ddot{q}_1 + \frac{1}{2} b \ddot{q}_1 q_2 + \frac{1}{2} b \dot{q}_1 \dot{q}_2 + b \dot{q}_1 \dot{q}_2 = \\ &= \ddot{q}_1 + b \dot{q}_1 \dot{q}_2 - \frac{1}{2} b (n_1^2 + n_2^2) q_1 q_2. \end{aligned}$$

Donc :

$$\ddot{q}_1 + b \dot{q}_1 \dot{q}_2 = \ddot{q}'_1 + \frac{1}{2} b (n_1^2 + n_2^2) q_1 q_2.$$

Les équations deviennent maintenant

$$\begin{cases} \ddot{q}'_1 + n_1^2 q'_1 = (b n_1^2 + c n_2^2 - \frac{1}{2} b n_2^2 + 2p) q'_1 q_2, \\ \ddot{q}_2 + n_2^2 q_2 = (2c n_1^2 - \frac{1}{2} b n_1^2 + p) q'_1{}^2. \end{cases}$$

En effet, dans les seconds membres nous pouvons remplacer  $q_1$  par  $q'_1$ , puisque leur différence est de l'ordre  $k^2$ .

Supposons maintenant que  $n_2 = 2n_1$ ; nous obtenons :

$$\begin{aligned} \ddot{q}'_1 + n_1^2 q'_1 &= (4c n_1^2 - b n_1^2 + 2p) q'_1 q_2, \\ \ddot{q}_2 + n_2^2 q_2 &= (2c n_1^2 - \frac{1}{2} b n_1^2 + p) q'_1{}^2. \end{aligned}$$

Nous arrivons donc à

$$\begin{cases} \ddot{q}'_1 + n_1^2 q'_1 + 2d_2 q'_1 q_2 = 0, \\ \ddot{q}_2 + n_2^2 q_2 + d_2 q'_1{}^2 = 0; \end{cases}$$

où

$$d_2 = -2c n_1^2 + \frac{1}{2} b n_1^2 - p.$$

Les équations, qui déterminent la première approximation, ont donc exactement la même forme que celles, trouvées au § 4. Tout ce que nous avons trouvé pour le mécanisme simple s'applique donc, pour

$n_2 = 2n_1$ , à un mécanisme quelconque, à deux degrés de liberté, en ce sens que la projection horizontale du point mobile sur la surface peut être considérée comme image du mécanisme quelconque.

Remarquons encore que chaque mécanisme, pour lequel

$$-2cn_1^2 + \frac{1}{2}bn_1^2 - p = 0,$$

est insensible à la relation  $n_2 = 2n_1$ . Telle est donc la condition pour que le mécanisme soit, pour  $n_2 = 2n_1$ , un mécanisme d'exception, dans le sens que M. le Prof. KORTEWEG attache à ce mot (voir § 26 de son travail).

Comme mécanismes d'exception nous avons donc p. ex. aussi les mécanismes symétriques (§ 31 de ce travail); en effet, dans ces mécanismes  $c$ ,  $b$  et  $p$  sont tous nuls.

$$S = 4.$$

14. Dans ce cas les développements en séries ordinaires restent valables, aussi longtemps que  $\frac{\rho}{n_1}$  est grand par rapport à  $\left(\frac{h}{R_1}\right)^2$ <sup>1)</sup>. Il n'y a de difficulté, que lorsque  $\frac{\rho}{n_1}$  est descendu jusqu'à l'ordre  $\left(\frac{h}{R_1}\right)^2$ . Comme il n'y a pas dans ce cas de simplification dans les calculs, lorsqu'il n'y a pas de reste de relation, nous admettrons dès l'abord l'existence d'un reste de relation de l'ordre  $h^2$ .

S'il existe une relation

$$n_2 + \rho = 3n_1$$

et qu'en vertu de cette relation nous allons examiner quels sont les termes de (2) qui deviennent perturbateurs dans le sens indiqué au § 3, nous voyons facilement, que parmi les termes perturbateurs il n'y en a pas de l'ordre  $h^2$ . Dans la détermination de la première approximation nous pouvons donc négliger, dans l'équation de la surface, les termes d'ordre  $h^3$ , qui correspondent aux termes susnommés d'ordre  $h^2$ . Cette équation devient ainsi:

$$z = \frac{1}{g}(c_1x^2 + c_3y^2 + e_1x^4 + e_2x^3y + e_3x^2y^2 + e_4xy^3 + e_5y^4);$$

---

<sup>1)</sup> Voir le travail de M. KORTEWEG, p. 235, où on doit lire  $\left(\frac{h}{l}\right)^2$  au lieu de  $\left(\frac{h}{l}\right)$ .

en effet, pour la première approximation, nous ne devons pas considérer dans les équations de mouvement de termes d'ordre plus élevé que  $h^3$ .

Les équations de mouvement abrégées, qui ne contiennent que des termes d'ordre  $h$ , peuvent encore s'écrire:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + 2c_1 x &= 0, \\ \ddot{y} + 2c_3 y &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Or

$$n_1 = \sqrt{2c_1} \quad , \quad n_2 = \sqrt{2c_3}$$

sont de nouveau les nombres vibratoires principaux.

Done

$$2c_3 = (3n_1 - \rho)^2.$$

Transformons les équations abrégées en:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + n_1^2 x &= 0, \\ \ddot{y} + 9n_1^2 y &= 0; \end{aligned} \right\}$$

nous devons alors introduire dans  $R$  un terme:

$$3n_1 \rho y^2.$$

La solution canonique des équations abrégées est:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\sqrt{\alpha_1}}{n_1} \cos(n_1 t + 2n_1 \beta_1), \\ y &= \frac{\sqrt{\alpha_2}}{3n_1} \cos(3n_1 t + 6n_1 \beta_2). \end{aligned}$$

Pour trouver quelles fonctions de  $t$  sont les  $\alpha$  et les  $\beta$ , nous devons examiner quelle est la forme que  $R$  prend maintenant.

15. Comme les termes perturbateurs dans les équations de mouvement sont de l'ordre  $h^3$ , nous trouverons que les grandeurs  $\dot{\alpha}_1$ ,  $\dot{\alpha}_2$ ,  $\dot{\beta}_1$  et  $\dot{\beta}_2$  ne sauraient jamais surpasser l'ordre  $h$ . Nous pouvons profiter de cette circonstance pour simplifier les termes d'ordre  $h^3$ , qui contiennent  $\ddot{x}$ ,  $\ddot{y}$ ,  $\dot{x}^2$  et  $\dot{y}^2$ . Dans ces termes nous pouvons notamment remplacer

$$\begin{aligned} \dot{x}^2 & \text{ par } \alpha_1 - n_1^2 x^2, \\ \dot{y}^2 & \text{ ,, } \alpha_2 - 9n_1^2 y^2, \\ \ddot{x} & \text{ ,, } -n_1^2 x \end{aligned}$$

et

$$\ddot{y} \text{ ,, } -9n_1^2 y.$$

Les équations deviennent ainsi

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + n_1^2 x + 4e_1 x^3 + 3e_2 x^2 y + 2e_3 xy^2 + e_4 y^3 + \\ + \frac{n_1^4}{g^2} (\alpha_1 + 9\alpha_2) x - \frac{2n_1^6}{g^2} (x^2 + 81y^2) x = 0. \\ \ddot{y} + 9n_1^2 y - 6n_1 \rho y + e_2 x^3 + 2e_3 x^2 y + 3e_4 xy^2 + 4e_5 y^3 + \\ + \frac{9n_1^4}{g^2} (\alpha_1 + 9\alpha_2) y - \frac{18n_1^6}{g^2} (x^2 + 81y^2) y = 0. \end{aligned} \right\}$$

Les termes d'ordre  $h^3$  sont ici tous perturbateurs, sauf  $e_4 y^3$  dans la 1<sup>ère</sup> équation et  $3e_3 xy^2$  dans la 2<sup>e</sup>; nous omettons donc ces deux termes.

Les termes  $3e_2 x^2 y$  dans la 1<sup>ère</sup> équation et  $e_2 x^3$  dans la 2<sup>e</sup> doivent leur propriété perturbatrice à la relation. Les autres termes troublent déjà sans l'existence d'aucune relation.

Pour amener les équations sous une forme telle, que les termes perturbateurs puissent être considérés comme dérivées d'une même fonction, respectivement par rapport à  $x$  et  $y$ , nous considérons le terme en  $xy^2$  dans la 1<sup>ère</sup> équation et le terme  $x^2 y$  dans la deuxième. En substituant dans ces termes les expressions trouvées plus haut comme première approximation pour  $x$  et  $y$ , on obtient, après développement des produits et puissances de cosinus, entre autres des termes, qui ne diffèrent de ces expressions de  $x$  et  $y$  que par le coefficient; les autres termes, qui prennent naissance, n'ont pas d'influence perturbatrice. Il s'ensuit que nous pouvons remplacer:

$$\begin{aligned} \text{dans la première équation : } xy^2 & \text{ par } \frac{1}{18} \frac{\alpha_2}{n_1^2} x, \\ \text{,, ,, seconde ,, } : x^2 y & \text{ ,, } \frac{1}{2} \frac{\alpha_1}{n_1^2} y. \end{aligned}$$

Par là nous pouvons écrire comme suit les équations trouvées:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + n_1^2 x + \left(4e_1 - \frac{2n_1^6}{g^2}\right)x^3 + 3e_2 x^2 y + \left(\frac{e_3}{9n_1^2} \alpha_2 + \frac{n_1^4}{g^2} \alpha_1\right)x &= 0, \\ \ddot{y} + 9n_1^2 y + \left(1e_5 - \frac{1458n_1^6}{g^2}\right)y^3 + e_2 x^3 + \\ &+ \left(-6n_1 \rho + \frac{e_3}{n_1^2} \alpha_1 + \frac{81n_1^4}{g^2} \alpha_2\right)y = 0. \end{aligned} \right\}$$

On voit donc qu'elles prennent la forme:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + n_1^2 x - \frac{\partial R}{\partial x} &= 0; \\ \ddot{y} + 9n_1^2 y - \frac{\partial R}{\partial y} &= 0; \end{aligned} \right\}$$

où

$$\begin{aligned} -R &\equiv \left(e_1 - \frac{n_1^6}{2g^2}\right)x^4 + \left(e_5 - \frac{729n_1^6}{2g^2}\right)y^4 + \frac{1}{2}\left(\frac{e_3}{9n_1^2} \alpha_2 + \frac{n_1^4}{g^2} \alpha_1\right)x^2 + \\ &+ \frac{1}{2}\left(-6n_1 \rho + \frac{e_3}{n_1^2} \alpha_1 + \frac{81n_1^4}{g^2} \alpha_2\right)y^2 + e_2 x^3 y. \end{aligned}$$

16. Nous devons maintenant développer  $R$  comme fonction des  $\alpha$  et  $\beta$ , en remplaçant dans l'expression trouvée  $x$  et  $y$  par celles, qui expriment la première approximation, et nous ne devons conserver que les termes qui ne contiennent pas explicitement  $t$ . Nous arrivons ainsi à:

$$-R = \frac{1}{2} a \alpha_1^2 + b \alpha_1 \alpha_2 + \frac{1}{2} c \alpha_2^2 + \rho' h^2 \alpha_2 + m_1 \alpha_1^{\frac{3}{2}} \alpha_2^{\frac{1}{2}} \cos \Phi,$$

où

$$\begin{aligned} a &= \frac{3e_1}{4n_1^4} + \frac{n_1^2}{8g^2}, \\ b &= \frac{e_3}{18n_1^4}, \\ c &= \frac{e_5}{108n_1^4} + \frac{9n_1^2}{8g^2}, \\ m_1 &= \frac{e_2}{24n_1^4}, \\ \rho' &= -\frac{\rho}{6n_1 h^2}, \\ \Phi &= 6n_1 (\beta_1 - \beta_2). \end{aligned}$$

Le système d'équations, qui fait connaître la variabilité des  $\alpha$  et  $\beta$  avec le temps, est donc :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\alpha_1}{dt} &= 2Nm_1 \alpha_1^{\frac{3}{2}} \alpha_2^{\frac{1}{2}} \sin \Phi, \\ \frac{d\alpha_2}{dt} &= -2Nm_1 \alpha_1^{\frac{3}{2}} \alpha_2^{\frac{1}{2}} \sin \Phi, \\ \frac{d\beta_1}{dt} &= a\alpha_1 + b\alpha_2 + \frac{3}{2}m_1 \alpha_1^{\frac{1}{2}} \alpha_2^{\frac{1}{2}} \cos \Phi, \\ \frac{d\beta_2}{dt} &= b\alpha_1 + c\alpha_2 + \rho' h^2 + \frac{1}{2}m_1 \alpha_1^{\frac{3}{2}} \alpha_2^{-\frac{1}{2}} \cos \Phi, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

où  $N = 3n_1$ .

Il résulte immédiatement de ce système que

$$\frac{d\alpha_1}{dt} + \frac{d\alpha_2}{dt} = 0,$$

donc

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \text{constante.}$$

Pour cette raison nous posons :

$$\alpha_1 = R_0^2 n_1^2 h^2 \zeta \quad , \quad \alpha_2 = R_0^2 n_1^2 h^2 (1 - \zeta).$$

D'ailleurs, en vertu du § 4 :

$$\frac{1}{2} a \alpha_1^2 + b \alpha_1 \alpha_2 + \frac{1}{2} c \alpha_2^2 + \rho' h^2 \alpha_2 + m_1 \alpha_1^{\frac{3}{2}} \alpha_2^{\frac{1}{2}} \cos \Phi = \text{constante}$$

est une intégrale du système.

Par introduction de  $\zeta$  cette intégrale prend la forme :

$$\zeta \sqrt{\zeta(1-\zeta)} \cos \Phi = p\zeta^2 + q\zeta + r, \quad (18)$$

où

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{m_1} \left( -\frac{1}{2}a + b - \frac{1}{2}c \right), \\ q &= \frac{1}{m_1} \left( -b + c + \frac{\rho'}{n_1^2 R_0^2} \right), \\ r &= \frac{1}{m_1} \left( -\frac{1}{2}c - \frac{\rho'}{n_1^2 R_0^2} + \frac{C}{n_1^4 R_0^4} \right), \end{aligned}$$

si  $C$  représente une constante, dépendante de l'état initial.

La première équation de (17) devient par introduction de  $\zeta$ :

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{2}{9} m_1 R_0^2 N^3 h^2 \cdot \zeta \sqrt{\zeta(1-\zeta)} \cdot \sin \Phi. \quad (19)$$

Par élimination de  $\Phi$  entre (18) et 19) nous arrivons à:

$$\frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta^3(1-\zeta) - (p\zeta^2 + q\zeta + r)^2}} = \pm \frac{2}{9} m_1 R_0^2 N^3 h^2 \cdot dt.$$

Si nous posons

$$f(\zeta) \equiv \zeta^3(1-\zeta) - (p\zeta^2 + q\zeta + r)^2,$$

$f(\zeta)$  est  $> 0$  pour la valeur initiale de  $\zeta$ , mais  $f(\zeta) < 0$  pour  $\zeta = 0$  et  $\zeta = 1$ ; donc  $f(\zeta)$  s'annule pour deux valeurs  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$ , comprises entre 0 et 1.

En général la grandeur  $\zeta$  variera donc périodiquement entre deux limites. Elle pourra donc être exprimée comme fonction du temps au moyen de fonctions elliptiques, et alors  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $x$  et  $y$  seront également connus comme fonction du temps.

Les valeurs extrêmes 0 et 1 du module  $x$  des fonctions elliptiques ( $x = \sqrt{\frac{(\beta - \alpha)(\zeta_2 - \zeta_1)}{(\beta - \zeta_2)(\alpha - \zeta_1)}}$ ), lorsque l'équation  $f(\zeta) = 0$  a, en dehors de  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$ , encore deux autres racines réelles  $\alpha$  et  $\beta$ ) donnent des cas particuliers.

#### *Courbes osculatrices.*

17. Nous avons trouvé comme première approximation:

$$x = \frac{\sqrt{\alpha_1}}{n_1} \cos(n_1 t + 2n_1 \beta_1),$$

$$y = \frac{\sqrt{\alpha_2}}{3n_1} \cos(3n_1 t + 6n_1 \beta_2),$$

où les  $\alpha$  et  $\beta$  varient lentement avec le temps.

Par introduction de  $\zeta$  et  $\Phi$  et changement de l'origine du temps, nous trouvons que nous pouvons obtenir l'équation d'une courbe osculatrice en éliminant  $t$  entre

$$x = R_0 h \sqrt{\zeta} \cos n_1 t$$

et

$$y = \frac{1}{3} R_0 h \sqrt{1-\zeta} \cos(3n_1 t - \Phi).$$

Pour  $\zeta$  et  $\phi$  nous devons substituer les valeurs que présentent ces grandeurs au moment où l'on veut connaître la courbe osculatrice.

Les courbes osculatrices sont des figures de LISSAJOUS, répondant à une valeur  $\frac{1}{3}$  du rapport des deux périodes vibratoires. Elles sont inscrites

dans les rectangles, qui ont comme côtés  $2 R_0 h \sqrt{\zeta}$  et  $\frac{2}{3} R_0 h \sqrt{1-\zeta}$ .

Comme  $\zeta$  varie entre deux limites, les rectangles, dans lesquels les courbes sont inscrites, sont également compris entre deux extrêmes. Les sommets sont situés sur le contour d'une ellipse, dont les axes sont égaux à  $2 R_0 h$  et  $\frac{2}{3} R_0 h$ .

La forme de la courbe, décrite dans un rectangle déterminé, dépend de la valeur de  $\phi$ .  $\phi$  est la valeur de la différence de phase au moment du plus grand écart vers la droite. A une valeur quelconque de  $\phi$  correspond la figure de LISSAJOUS bien connue, avec ses deux points doubles (fig. 8, pl. X). Pour  $\phi = \frac{\pi}{2}$  ou  $\frac{3\pi}{2}$  la courbe est symétrique par rapport aux axes; les points doubles sont placés sur l'axe des  $x$ , de part et d'autre du point  $O$  et à des distances  $\frac{1}{2} R_0 h$  (fig. 9). Pour  $\phi = 0$  ou  $\pi$  nous obtenons une courbe passant par  $O$  (fig. 10) et qui est parcourue tantôt dans un sens, tantôt en sens contraire.

La fig. 11 représente quelques-unes de ces courbes osculatrices pour un cas de mouvement déterminé: il y en a deux qui appartiennent à  $\phi = \pi$ , deux à  $\phi = \frac{\pi}{2}$  et une seule à une valeur quelconque de  $\phi$  ( $> \frac{\pi}{2}$ ).

Il résulte de (19), que  $\frac{d\zeta}{dt} = 0$  pour  $\sin \phi = 0$ . Les rectangles extrêmes sont donc décrits autour des courbes relatives à  $\phi = 0$  ou  $\pi$ . Il peut se présenter divers cas, que nous nous figurerons clairement en représentant l'équ. (18) en coordonnées polaires. La fig. 12 représente quelques-unes des lignes que l'on obtient ainsi;  $\phi$  est pris comme angle polaire,  $\sqrt{1-\zeta}$  comme rayon vecteur. Les diverses formes des courbes sont liées aux racines de l'équation:

$$\zeta^3(1-\zeta) - (p\zeta^2 + q\zeta + r)^2 = 0. \quad (20)$$

Les cas sont :

1°. La courbe, indiquée en ponctué dans la figure, reste à droite ou à gauche de  $O_1$ .  $\phi$  varie entre deux limites; les limites sont égales et contraires. Pour les valeurs extrêmes de  $\zeta$ , la valeur de  $\phi$  est chaque fois nulle ou chaque fois égale à  $\pi$ .

2°. La courbe pointillée coupe la droite  $\phi = \frac{\pi}{2}$  en deux points au-dessus de  $O_1$  et en deux points au-dessous; elle est d'un trait. Aux valeurs extrêmes de  $\zeta$  les deux valeurs de  $\phi$  sont encore une fois toutes deux nulles ou toutes deux égales à  $\pi$ .

3°. La courbe en deux portions, tracée en trait plein dans la figure, entoure le point  $O_1$ .  $\phi$  passe par toutes les valeurs. Pour les valeurs extrêmes de  $\zeta$  on a une fois  $\phi = 0$  et une fois  $\phi = \pi$ .

La transition entre 2 et 3 est représentée par le trait interrompu.

La fig. 11 se rapporte au 2<sup>d</sup> cas; pour les deux valeurs extrêmes de  $\zeta$  on a  $\phi = \pi$ .

### *Cas particuliers.*

18. Les cas particuliers sont fournis par les valeurs extrêmes du module  $z$  des fonctions elliptiques; 2 racines de l'équ. (20) sont confondues.

1.  $z = 1$ . Les fonctions elliptiques se transforment en fonctions hyperboliques. La représentation géométrique, dont il vient d'être question, de la relation entre  $\zeta$  et  $\phi$ , citée comme cas transitoire entre le deuxième et le troisième cas, a un point double, situé sur l'axe des angles. La forme de mouvement tend asymptotiquement vers une forme de mouvement, appartenant à  $\phi = 0$  ou  $\phi = \pi$ .

2.  $z = 0$ . Les fonctions elliptiques passent à des fonctions géométriques. La courbe de la fig. 12 devient un point isolé  $C$  (cas particulier, appartenant comme cas limite au 1<sup>er</sup> cas du § 17), ou bien elle se compose d'un point isolé et d'un trait fermé (cas particulier, appartenant au 3<sup>e</sup> cas du § 17 comme cas particulier). Si la valeur initiale de  $\zeta$  coïncide avec la racine double de (20),  $\zeta$  reste constant;  $\phi$  est continuellement nul ou égal à  $\pi$ . C'est donc la même courbe qui est constamment parcourue.

*Mécanisme quelconque à deux degrés de liberté, pour lequel  $S = 4$ .*

19. Dans le cas où  $n_2 = 3n_1 + \rho$  les termes de l'ordre  $h^2$  ne peuvent pas fournir de termes perturbateurs dans les équations de mouvement.

Nous pouvons donc écrire :

$$U = \frac{1}{2} n_1^2 q_1^2 + \frac{1}{2} n_2^2 q_2^2 + U_4,$$

où  $U_4$  représente une fonction homogène du 4<sup>e</sup> degré en  $q_1$  et  $q_2$ . Puis :

$$T = \frac{1}{2} \dot{q}_1^2 + \frac{1}{2} \dot{q}_2^2 + \frac{1}{2} P_1 \dot{q}_1^2 + P_2 \dot{q}_1 \dot{q}_2 + \frac{1}{2} P_3 \dot{q}_2^2,$$

où

$$\begin{aligned} P_1 &= a_1 q_1^2 + a_2 q_1 q_2 + a_3 q_2^2, \\ P_2 &= b_1 q_1^2 + b_2 q_1 q_2 + b_3 q_2^2, \\ P_3 &= c_1 q_1^2 + c_2 q_1 q_2 + c_3 q_2^2; \end{aligned}$$

les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des constantes.

Les équations de LAGRANGE deviennent :

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}_1 + n_1^2 q_1 &= -P_1 \ddot{q}_1 - P_2 \ddot{q}_2 - \frac{1}{2} \frac{\partial P_1}{\partial q_1} \dot{q}_1^2 - \frac{\partial P_1}{\partial q_2} \dot{q}_1 \dot{q}_2 + \\ &\quad + \left( \frac{1}{2} \frac{\partial P_3}{\partial q_1} - \frac{\partial P_2}{\partial q_2} \right) \dot{q}_2^2 - \frac{\partial U_4}{\partial q_1}. \\ \ddot{q}_2 + n_2^2 q_2 &= -P_2 \ddot{q}_1 - P_3 \ddot{q}_2 + \\ &\quad + \left( \frac{1}{2} \frac{\partial P_1}{\partial q_2} - \frac{\partial P_2}{\partial q_1} \right) \dot{q}_1^2 - \frac{\partial P_3}{\partial q_1} \dot{q}_1 \dot{q}_2 - \frac{1}{2} \frac{\partial P_3}{\partial q_2} \dot{q}_2^2 - \frac{\partial U_4}{\partial q_2}. \end{aligned} \right\}$$

De la même façon qu'au § 15 nous pouvons remplacer, dans  $\ddot{q}_1$ ,  $\ddot{q}_2$ ,  $\dot{q}_1^2$  et  $\dot{q}_2^2$ , les termes d'ordre  $h^3$  par d'autres.

Mais il entre dans la 1<sup>ère</sup> équation un terme  $-a_2 q_1 \dot{q}_1 \dot{q}_2$ , que nous devons considérer séparément (il entre aussi dans la 2<sup>e</sup> équ. des termes qui contiennent  $\dot{q}_1 \dot{q}_2$ , mais eux-ci ne troublent pas).

Nous introduisons à cet effet une nouvelle variable  $q'_1$ , telle que

$$q'_1 = q_1 + \frac{1}{4} a_2 q_1^2 q_2.$$

Alors

$$\ddot{q}'_1 = \ddot{q}_1 + \frac{1}{4} a_2 q_1^2 \ddot{q}_2 + \frac{1}{2} a_2 q_2 (\dot{q}_1 \ddot{q}_1 + \dot{q}_1^2) + a_2 q_1 \dot{q}_1 \dot{q}_2,$$

où  $\ddot{q}'_1$  et  $\ddot{q}_2$  se simplifient de nouveau dans les termes d'ordre  $h^3$ .

Parmi les termes qui figurent maintenant dans les équations de mouvement, les termes perturbateurs dans la 1<sup>ère</sup> équation sont ceux en  $h^2q_1$ ,  $q_1^3$ ,  $q_1^2q_2$  et  $q_1q_2^2$ , et dans la 2<sup>e</sup> équation ceux en  $h^2q_2$ ,  $q_1^3$ ,  $q_2^3$  et  $q_1^2q_2$ . Or, tout comme au § 15, les termes en  $q_1q_2^2$  dans la 1<sup>ère</sup> équation et ceux en  $q_1^2q_2$  dans la 2<sup>e</sup> équation peuvent encore être simplifiés.

En effectuant ces calculs nous arrivons à ce résultat, que les termes d'ordre  $h^3$ , que nous devons conserver dans les équations, peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} Ph^2q_1 + eq_1^2q_2 + cq_1^3 & \text{ dans la 1<sup>e</sup> équation.} \\ Qh^2q_2 + fq_1^3 + dq_2^3 & \text{ ,, ,, 2<sup>e</sup> ,,} \end{aligned}$$

$P$  et  $Q$  sont des fonctions quadratiques homogènes de  $\sqrt{x_1}$  et  $\sqrt{x_2}$  et

$$\begin{aligned} e &= \frac{1}{4}(3n_1^2 - n_2^2)a_2 + b_1n_2^2 - 3l, \\ f &= -\frac{1}{2}n_1^2a_2 + 3b_1n_1^2 - l. \end{aligned}$$

Les termes  $-3l$  dans  $e$  et  $-l$  dans  $f$  proviennent du terme  $lq_1^3q_2$  de  $U_4$ .

Dans les coefficients des termes d'ordre plus élevé nous pouvons remplacer  $n_2$  par  $3n_1$ . De sorte que :

$$\begin{aligned} e &= 3 \left\{ \left( -\frac{1}{2}a_2 + 3b_1 \right) n_1^2 - l \right\}, \\ f &= \left( -\frac{1}{2}a_2 + 3b_1 \right) n_1^2 - l. \end{aligned}$$

Nous trouvons ainsi que

$$e = 3f.$$

Les équations de mouvement peuvent donc s'écrire :

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}_1 + n_1^2q_1 &= \frac{\partial R}{\partial q_1}, \\ \ddot{q}_2 + n_2^2q_2 &= \frac{\partial R}{\partial q_2}, \end{aligned} \right\}$$

où

$$R = \frac{1}{2}Ph^2q_1^2 + \frac{1}{2}Qh^2q_2^2 + fq_1^3q_2 + \frac{1}{4}cq_1^4 + \frac{1}{4}dq_2^4.$$

Elles prennent donc la même forme que pour le mécanisme simple, de sorte que dans le cas  $S = 4$  aussi la projection horizontale du point mobile sur la surface peut être considérée comme l'image d'un mécanisme quelconque à deux degrés de liberté.

$$S = 2.$$

20. Nous supposons donc, qu'il existe une relation :

$$n_1 = n_2 + \rho,$$

où  $\frac{\rho}{n_1}$  est de l'ordre  $\left(\frac{h}{R_1}\right)^2$ . Mais comme nous avons déjà vu dans les cas  $S = 3$  et  $S = 4$  de quelle façon on peut tenir compte d'un pareil reste de relation, en introduisant dans la fonction  $R$  un terme en  $\rho z_2$ , nous nous bornons à considérer ici le cas où le reste de relation est nul, donc

$$n_2 = n_1 = n.$$

Le point le plus bas de la surface est un point ombilical. Un cas particulier est celui où la surface est de révolution autour de l'axe  $Z$ ; ce cas a été traité par M. le Prof. KORTEWEG à la fin du travail déjà plus d'une fois cité.

Omettant les termes d'ordre plus élevé que  $h^4$ , parce que dans les équations de mouvement nous n'admettons pas de termes d'ordre plus élevé que  $h^3$ , et les termes d'ordre  $h^3$ , parce que dans les équations de mouvement les termes d'ordre  $h^2$  ne sauraient être perturbateurs, nous pouvons mettre l'équation de la surface sous la forme :

$$z = \frac{1}{g}(c_1 x^2 + c_3 y^2 + e_1 x^4 + e_2 x^3 y + e_3 x^2 y^2 + e_2 x y^3 + e_5 y^4),$$

nous profitons de cette circonstance, que par rotation du système de coordonnées autour de l'axe  $Z$  nous pouvons faire en sorte que les coefficients de  $xy^3$  et  $x^3y$  soient égaux.

En première approximation la solution est :

$$x = \frac{\sqrt{\alpha_1}}{n} \cos (nt + 2n\beta_1),$$

$$y = \frac{\sqrt{\alpha_2}}{n} \cos (nt + 2n\beta_2),$$

où  $n = \sqrt{2c_1} = \sqrt{2c_3}$ .

21. Passons à la simplification des équations de mouvement. Conformément à ce que nous avons dit au § 15 du cas  $S = 4$ , nous pouvons remplacer, dans les termes d'ordre  $h^3$  des équations de mouvement:

$$\begin{aligned} \dot{x}^2 & \text{ par } x_1 - n^2 x^2, \\ \dot{y}^2 & \text{ ,, } x_2 - n^2 y^2, \\ \ddot{x} & \text{ ,, } -n^2 x, \\ \ddot{y} & \text{ ,, } -n^2 y. \end{aligned}$$

Les équations deviennent:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + n^2 x + 4e_1 x^3 + 3e_2 x^2 y + 2e_3 x y^2 + e_2 y^3 + \frac{n^4}{g^2} (x_1 + x_2) x - \frac{2n^6}{g^2} (x^2 + y^2) x &= 0, \\ \ddot{y} + n^2 y + e_2 x^3 + 2e_3 x^2 y + 3e_2 x y^2 + 4e_5 y^3 + \frac{n^4}{g^2} (x_1 + x_2) y - \frac{2n^6}{g^2} (x^2 + y^2) y &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Dans ces équations nous ne pouvons négliger aucun terme, car tous les termes d'ordre  $h^3$  sont perturbateurs. Les équations peuvent s'écrire comme suit:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + n^2 x - \frac{\partial R}{\partial x} &= 0, \\ \ddot{y} + n^2 y - \frac{\partial R}{\partial y} &= 0, \end{aligned} \right\}$$

où nous devons prendre:

$$\begin{aligned} -R = e_1 x^4 + e_2 x^3 y + e_3 x^2 y^2 + e_2 x y^3 + e_5 y^4 + \\ + \frac{n^4}{2g^2} (x_1 + x_2) (x^2 + y^2) - \frac{n^6}{2g^2} (x^2 + y^2)^2. \end{aligned}$$

22. Substituons dans la fonction  $R$  les expressions prises comme première approximation de  $x$  et  $y$ , et conservons uniquement les termes, qui ne contiennent pas explicitement  $t$ ; nous arrivons alors à:

$$-R = \frac{1}{2} a x_1^2 + b x_1 x_2 + \frac{1}{2} c x_2^2 + f x_1 x_2 \sin^2 \Phi + f_1 (x_1 + x_2) \sqrt{x_1 x_2} \cos \Phi,$$

où

$$a = \frac{3e_1}{4n^4} + \frac{n^2}{8g^2},$$

$$b = \frac{3e_3}{8n^4} + \frac{n^2}{8g^2},$$

$$c = \frac{3e_5}{4n^4} + \frac{n^2}{8g^2},$$

$$f = -\frac{e_3}{4n^4} + \frac{n^2}{4g^2},$$

$$f_1 = \frac{3e_2}{8n^4},$$

$$\Phi = 2n(\beta_1 - \beta_2).$$

Le système d'équations différentielles, qui fait connaître la variation des  $x$  et  $\beta$  avec le temps, devient:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= -4nfz_1z_2 \sin \Phi \cos \Phi + 2nf_1(x_1 + z_2)\sqrt{x_1z_2} \cdot \sin \Phi \\ \frac{dx_2}{dt} &= +4nfz_1z_2 \sin \Phi \cos \Phi - 2nf_1(x_1 + z_2)\sqrt{x_1z_2} \cdot \sin \Phi, \\ \frac{d\beta_1}{dt} &= ax_1 + bx_2 + fz_2 \sin^2 \Phi + \frac{1}{2}f_1 \left( 3\sqrt{x_1z_2} + z_2 \sqrt{\frac{z_2}{x_1}} \right) \cos \Phi, \\ \frac{d\beta_2}{dt} &= bx_1 + cx_2 + fz_1 \sin^2 \Phi + \frac{1}{2}f_1 \left( x_1 \sqrt{\frac{x_1}{z_2}} + 3\sqrt{x_1z_2} \right) \cos \Phi. \end{aligned} \right\} (21)$$

Il résulte immédiatement de ce système que

$$\frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = 0,$$

donc

$$x_1 + x_2 = \text{constante}.$$

D'après le § 4 on a cette autre intégrale:

$$\frac{1}{2}ax_1^2 + bx_1x_2 + \frac{1}{2}cx_2^2 + fz_1z_2 \sin^2 \Phi + f_1(x_1 + z_2)\sqrt{x_1z_2} \cos \Phi = \text{const.}$$

25. Dans le cas général les résultats sont très compliqués. Cela résulte évidemment du fait, que la fonction  $R$  contient  $\cos \Phi$  et  $\sin^2 \Phi$ , en d'autres termes  $\cos \Phi$  et  $\cos 2\Phi$ . Le problème se simplifie considérablement si l'on suppose  $f_1 = 0$ , donc  $e_2 = 0$ , ce qui revient à sup-

poser que les plans  $XZ$  et  $YZ$  sont des plans de symétrie de la surface.

Introduisons de nouveau  $\zeta$ , de sorte que

$$z_1 = R_0^2 h^2 \zeta \quad , \quad z_2 = R_0^2 h^2 (1 - \zeta);$$

la dernière intégrale peut alors se mettre sous la forme:

$$\zeta(1-\zeta) \cos^2 \varphi = p \zeta^2 + q \zeta + r,$$

de sorte que toutes les intégrations peuvent être effectuées sous forme finie, et que l'on peut trouver  $x$  et  $y$  comme fonctions du temps.

#### *Courbes osculatrices.*

24. Revenons au cas général, et examinons ce que deviennent les courbes osculatrices. Ce sont des ellipses, dont on trouve l'équation en éliminant  $t$  entre

$$x = \frac{\sqrt{z_1}}{n} \cos(nt + 2n\beta_1)$$

et

$$y = \frac{\sqrt{z_2}}{n} \cos(nt + 2n\beta_2).$$

Par changement d'origine des temps nous trouvons, que nous pouvons également trouver l'équation d'une courbe osculatrice déterminée en éliminant  $t$  entre:

$$x = \frac{\sqrt{z_1}}{n} \cos nt$$

et

$$y = \frac{\sqrt{z_2}}{n} \cos(nt - \Phi);$$

$\Phi$  représente donc la différence de phase.

Si  $\Phi$  a une valeur quelconque, l'ellipse a une forme et une situation quelconques.

Si  $\Phi = 0$  ou  $\pi$ , le point parcourt une droite passant par  $O$ .

Si  $\Phi = \frac{\pi}{2}$ , les axes de l'ellipse coïncident avec les axes coordonnés.

Les ellipses sont inscrites dans des rectangles, dont les côtés sont parallèles aux axes et dont les sommets, en vertu de

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \text{constante},$$

sont placés sur un cercle.

Pour examiner le changement de forme et de situation, nous pouvons écrire les relations connues, servant à calculer les axes de l'ellipse et l'angle d'inclinaison du grand axe sur l'axe des  $x$ . Si  $Ah$  et  $Bh$  sont le demi grand axe et le demi petit axe et  $\theta$  l'angle en question, ces relations sont :

$$\frac{1}{A^2 h^2} + \frac{1}{B^2 h^2} = \frac{n^2 R_0^2 h^2}{\alpha_1 \alpha_2 \sin^2 \Phi}, \tag{22}$$

$$\frac{1}{A^2 B^2 h^4} = \frac{n^4}{\alpha_1 \alpha_2 \sin^2 \Phi}, \tag{23}$$

$$tg\ 2\theta = \frac{2\sqrt{\alpha_1 \alpha_2}}{\alpha_2 - \alpha_1} \cdot \cos \Phi. \tag{24}$$

Nous déduisons immédiatement de (22) et (23) que : la somme des carrés des axes de l'ellipse est constante.

25. Il est aisé de déduire de ce que nous venons de trouver, que dans le cas où la surface est de révolution l'ellipse osculatrice a une forme invariable.

On a alors notamment :

$$- R^2 = \frac{1}{2} a (\alpha_1 + \alpha_2)^2 + f \alpha_1 \alpha_2 \sin^2 \Phi,$$

où

$$a = \frac{3\rho_1}{4n^4} + \frac{n^2}{8g^2},$$

$$f = -\frac{\rho_1}{2n^4} + \frac{n^2}{4g^2}.$$

Or, comme

$$\frac{1}{2} a (\alpha_1 + \alpha_2)^2 + f \alpha_1 \alpha_2 \sin^2 \Phi = \text{constante},$$

et aussi

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \text{constante},$$

on a

$$\alpha_1 \alpha_2 \sin^2 \Phi = \text{constante}.$$

Il résulte alors de (23) que

$$ABh^2 = \text{const.},$$

de sorte que, en vertu de la fin du § 24, on peut conclure :

$$Ah = \text{const.}, \quad Bh = \text{const.},$$

ce qui fournit la preuve de ce que nous venons d'avancer.

Si maintenant, restant dans le cas où la surface est de révolution, nous voulons examiner de quelle façon  $\theta$  varie, nous avons à écrire les équations différentielles, exprimant la variabilité des  $z$  et  $\beta$ . Elles deviennent :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dz_1}{dt} &= -4ufz_1z_2 \sin \Phi \cos \Phi, \\ \frac{dz_2}{dt} &= 4ufz_1z_2 \sin \Phi \cos \Phi, \\ \frac{d\beta_1}{dt} &= a(z_1 + z_2) + fz_2 \sin^2 \Phi, \\ \frac{d\beta_2}{dt} &= a(z_1 + z_2) + fz_1 \sin^2 \Phi. \end{aligned} \right\}$$

Nous voyons que  $\frac{d\beta_1}{dt}$  et  $\frac{d\beta_2}{dt}$  contiennent le même terme constant  $a(z_1 + z_2) = aR_0^2 h^2$ . Cela veut dire que le nombre de vibrations  $n$  est modifié d'une quantité  $2naR_0^2 h^2$ .

Si nous différencions maintenant par rapport à  $t$  l'expression

$$tg 2\theta = \frac{2z_1 z_2}{z_2 - z_1} \cos \Phi,$$

nous arrivons, après quelques réductions, à :

$$\frac{d\theta}{dt} = -2f u^3 ABh^2,$$

d'où il suit, que l'ellipse tourne avec une vitesse angulaire constante.

Ces résultats sont tout à fait d'accord avec ce que M. le Prof. KORTWEG avait trouvé, au point de vue tant quantitatif que qualitatif.

26. Dans le cas général où  $n_2 = n_1$  le changement de situation et de

forme de la courbe osculatrice ne paraît pas de nature simple. C'est pourquoi nous nous bornerons à considérer le cas où  $e_2 = 0$ ; alors  $XZ$  et  $YZ$  sont des plans de symétrie de la surface.

La première équation (21) devient alors:

$$\frac{dz_1}{dt} = -4nfz_1z_2 \sin \Phi \cos \Phi;$$

d'où, par introduction de  $\zeta$ :

$$\frac{d\zeta}{dt} = -4nfR_0^2h^2\zeta(1-\zeta)\sin\Phi \cdot \cos\Phi.$$

La relation entre  $\zeta$  et  $\Phi$  devient:

$$\cos^2 \Phi = \frac{p\zeta^2 + q\zeta + r}{\zeta(1-\zeta)}. \tag{25}$$

$\zeta$  varie de nouveau périodiquement entre une valeur maxima et une valeur minima. Mais  $\frac{d\zeta}{dt}$  peut s'annuler pour  $\sin \Phi = 0$  et pour  $\cos \Phi = 0$ .

Abstraction faite des cas particuliers, il y a donc trois cas généraux:

1°. Pour les valeurs extrêmes de  $\zeta$  on a  $\cos \Phi = 0$ . Les ellipses décrites dans les rectangles extrêmes ont leurs axes en coïncidence avec les axes  $y$  et  $x$  (fig. 13).

2°. Pour les valeurs extrêmes de  $\zeta$  on a  $\sin \Phi = 0$ . Les lignes décrites dans les rectangles extrêmes sont des droites (fig. 14).

3°. Pour l'une des valeurs extrêmes de  $\zeta$  on a  $\sin \Phi = 0$ , pour l'autre  $\cos \Phi = 0$  (fig. 15).

*Cas particuliers.*

27. Les cas particuliers sont de nouveau fournis par les valeurs extrêmes du module  $z$  des fonctions elliptiques ( $z$  a la même forme que dans le § 16); l'équation

$$f(\zeta) - (p\zeta^2 + q\zeta + r)\{\zeta(1-\zeta) - (p\zeta^2 + q\zeta + r)\} = 0$$

a alors 2 racines égales.

Nous retrouvons ici le cas particulier, qui correspond au cas *B* du § 9, ainsi qu'au second cas du § 18, et cela de deux façons. Ce sont les cas où le point mobile décrit constamment la même droite ( $\sin \varphi = 0$ ; si la surface est de révolution, cette forme de mouvement est possible dans chaque méridien), ou constamment la même ellipse ( $\cos \varphi = 0$ ; si la surface est de révolution, le mouvement elliptique devient un mouvement uniforme le long d'un parallèle).

Le cas particulier correspondant à *A* du § 9 et au 1<sup>er</sup> cas du § 18 se retrouve ici également. La forme de mouvement se rapproche asymptotiquement d'un mouvement suivant une ellipse déterminée.

*Enveloppe des courbes osculatrices.*

28. On peut indiquer deux cas, où l'enveloppe prend une forme simple.

1°. Lorsque  $p = -1$  et  $q = 1$  dans (25), ce qui est le cas d'une surface de révolution. L'enveloppe est dégénérée en deux cercles concentriques.

2°. Lorsque  $p = 0$  et  $q = 0$  dans (25); alors l'enveloppe est devenue deux couples de droites parallèles, enfermant un rectangle.

*Mécanisme quelconque à 2 degrés de liberté, pour lequel  $S = 2$ .*

29. Les équations de LAGRANGE prennent ici exactement la même forme que pour  $S = 1$ . Dans les termes d'ordre  $h^3$  nous pouvons de nouveau remplacer, de la façon ordinaire, les termes en  $\ddot{q}_1$ ,  $\ddot{q}_2$ ,  $\dot{q}_1^2$  et  $\dot{q}_2^2$  par d'autres. Nous avons ensuite à réduire les termes  $-\frac{\partial P_1}{\partial q_2} \dot{q}_1 \dot{q}_2$  et  $-\frac{\partial P_3}{\partial q_1} \dot{q}_1 \dot{q}_2$ . A cet effet nous introduisons  $q'_1$  et  $q'_2$ , de façon que

$$q'_1 = q_1 + \frac{1}{4} a_2 q_1^2 q_2 + \frac{1}{2} a_3 q_1 q_2^2,$$

$$q'_2 = q_2 + \frac{1}{4} c_1 q_1 q_2^2 + \frac{1}{2} c_2 q_1^2 q_2.$$

On trouve qu'après ces réductions les termes d'ordre  $h^3$  dans la 1<sup>ère</sup> équation prennent la forme:

$$\left\{ -a_1 \frac{x_1}{n^2} + (a_3 - b_2 + c_1) \frac{x_2}{n^2} \right\} q_1 + \left( \frac{1}{2} c_2 - 2b_3 \right) \frac{x_2}{n^2} q_2 + \\ + 2a_1 q_1^3 + \left( \frac{1}{2} a_2 + b_1 \right) q_1^2 q_2 - (a_3 - 2b_2 + c_1) q_1 q_2^2 - \left( \frac{1}{2} c_2 - 3b_3 \right) q_2^3.$$

Nous remplaçons maintenant  $B^2 h^2 q_2$  par  $\frac{4}{3} q_2^3$ . Cela est permis, puisque la substitution de  $q_2 = Bh \cos(n t + \mu)$  dans  $\frac{4}{3} q_2^3$  donne, en dehors du terme  $B^2 h^2 q_2$ , des termes qui ne sont pas perturbateurs.

Nous allons examiner si les termes perturbateurs des deux équations sont de nouveau des dérivées d'une même fonction. Pour cela nous pouvons laisser de côté dans la 1<sup>ère</sup> équation les termes en  $q_1$  et  $q_1^3$  et dans la seconde les termes en  $q_2$  et  $q_2^3$ . Les autres termes de la première équation deviennent:

$$\left( \frac{1}{2} a_2 + b_1 \right) q_1^2 q_2 - (a_3 - 2b_2 + c_1) q_1 q_2^2 + \frac{1}{3} \left( b_3 + \frac{1}{2} c_2 \right) q_2^3,$$

et ceux de la 2<sup>de</sup>:

$$\frac{1}{3} \left( \frac{1}{2} a_2 + b_1 \right) q_1^3 - (a_3 - 2b_2 + c_1) q_1^2 q_2 + \left( b_3 + \frac{1}{2} c_2 \right) q_1 q_2^2.$$

Nous trouvons enfin que les termes perturbateurs sont les dérivées d'une même fonction  $R$ , de sorte que les équations deviennent:

$$\ddot{q}_1 + n^2 q_1 - \frac{\partial R}{\partial q_1} = 0,$$

$$\ddot{q}_2 + n^2 q_2 - \frac{\partial R}{\partial q_2} = 0,$$

où

$$R = Ph^2 q_1^2 + Qh^2 q_2^2 + U_4,$$

$P$  et  $Q$  étant des fonctions quadratiques homogènes de  $\sqrt{x_1}$  et  $\sqrt{x_2}$  et  $U_4$  une fonction homogène du 4<sup>me</sup> degré de  $q_1$  et  $q_2$ . Les résultats obtenus pour le mécanisme simple sont donc applicables à un mécanisme quelconque à deux degrés de liberté.

LES DIVERS MODES DE DÉCOMPOSITION DES ROCHES SILICATÉES  
DANS LA CROÛTE TERRESTRE,

PAR

J. M. VAN BEMMELEN.

I. INTRODUCTION.

Il y a quelques années on se faisait encore de tous les processus de décomposition (hollandais: *verweering*; allemand: *Verwitterung*) des silicates dans le sol une seule et même idée. Le mode de décomposition qu'on se figurait, je l'appellerai *décomposition ordinaire*. Mais dans ces derniers temps on a distingué et décrit divers modes et produits de décomposition. Je distinguerai dans le présent travail:

1. La *décomposition ordinaire* (déjà nommée),
2. La *décomposition séculaire*,
3. La *décomposition latéritique*,
4. La *décomposition kaolinique*.

II. LA DÉCOMPOSITION ORDINAIRE.

1. *Le mode de décomposition.*

La décomposition ordinaire des silicates de la croûte terrestre se produit à la surface, au contact de l'air. Les agents produisant la décomposition sont mécaniques ou chimiques. Elle est généralement précédée d'une désagrégation mécanique de la roche, produite par la congélation de l'eau infiltrée, dont la dilatation occasionne des fentes et des crevasses. L'action chimique consiste d'abord en une dissolution très lente et très faible des silicates, puis en une hydrolyse de ces derniers, dans laquelle il se forme des hydrosols de la silice et de l'alumine et aussi un hydrosol d'oxyde de fer (si cet oxyde est un constituant du silicate). Quelques lentes et faibles que soient ces actions, elles sont notables cependant pour une couche terrestre de quelques décimètres d'épaisseur, et font

passer en solution une petite quantité de silice, de bases alcalines ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $NH_3$ ) et d'acide phosphorique. <sup>1)</sup>

Outre l'eau, l'acide carbonique, l'ammoniac et l'acide nitrique, qui sont apportés par l'eau de pluie ou absorbés de l'atmosphère, exercent une action dissolvante ou substituante sur les bases alcalines dans les silicates ou sur les carbonates de l'écorce terrestre. La décoloration des roches silicatées rouges résulte d'une réduction de l'oxyde de fer dans le silicate.

L'oxygène de l'air peut faire passer à l'état d'oxyde le fer oxydulé des silicates, qui sont par là décomposés. Cet oxyde de fer peut rester combiné plus ou moins fortement avec les autres éléments du silicate.

Ce sont surtout les restes organiques de plantes et d'animaux qui exercent une action dissolvante sur les silicates, par des processus de putréfaction (fermentation) ou altération. Ces processus sont mis en train par des bactéries (aérobies ou anaérobies). Les substances organiques sont par là transformées en substances humiques. Les acides humiques ont un pouvoir dissolvant et réducteur tout particulier.

Ainsi donc l'eau, l'acide carbonique, l'ammoniac, l'acide nitrique, l'oxygène, les ferments, les bactéries constituent ensemble les agents ordinaires de la décomposition des roches silicatées. Les plagioclases ou silicates basiques sont attaqués plus tôt et plus facilement que les silicates acides, p. ex. l'anorthite plus aisément que l'orthose. La structure des silicates fait aussi une différence. La microcline p. ex. se décompose plus difficilement que l'orthose, mais nous ne saurions rendre compte de ce fait, et encore moins l'expliquer.

La décomposition ordinaire peut également donner lieu à des formations nouvelles; ainsi le feldspath peut se transformer en muscovite

---

<sup>1)</sup> HASELHOFF a fait récemment la détermination quantitative des constituants de diverses espèces de roches (grès bigarrés, grauwacke, calcaire coquiller, basalte) qui se dissolvent sous l'action des agents atmosphériques: chaleur solaire, acide carbonique, vapeur d'eau, ammoniac, oxygène, précipitations atmosphériques, etc., et il a trouvé que dans le cours d'une année les quantités dissoutes sont assez importantes (BIEDERMANN, *Centrbl. f. Agric. Chem.*, 1909, pp. 505—518).

Le „Department of the interior United States Geological Survey" a publié en 1908, dans un volumineux travail de 668 pages, toutes les données de géochimie (réunies par Fr. WIGGLESWORTH CLARKE), comprenant la composition des eaux des fleuves et bassins fermés, des sources minérales, couches salines, roches volcaniques, produits de décomposition, roches métamorphiques, minerais, restes organiques (tourbe, lignite, houille etc.)

Tableau 1.

Argiles lourdes Zuiderzee et Y imprégnées encore d'eau saumâtre.	Dollarpolder et 3 polders de Zuid-Beveland.	Argile de Java résidence Rembang près de la Kening.	Argile fluviale de Suriname à la côte.	Argile volcanique rouge grise	Argile volcanique de Java, résidence Pasourouan.	Argiles légères du Zuiderzee encore imprégnées d'eau saumâtre.
$CaO$	1% ou plus comme carbonate, 0,5% comme sulfate et silicate	10,2% comme car- bonate, 0,1% com- me sulfate, 1,2% comme silicate	Pas de carbonate 0,02% comme sul- fate, 0,04% comme silicate	Pas de carbonate 0,1% comme sul- fate, 0,6% comme silicate	Pas de carbonate 0,5—1,7% comme silicate	6,8% comme car- bonate, 1,1% com- me sulfate, 0,7% comme silicate
$MgO$	1,2—1,7%	0,67%	1,17%	0,4% 0,4%	0,6%	0—0,1%
$K_2O$	1,1—1,2 "	0,62 "	1,1 "	0,24 " 0,4 "	0,37 "	0,25—0,5%
$Na_2O$	0,1—0,2 "	0,48 "	0,2 "	0,15 " 0,5 "	?	0,1—0,2 "

L'oxyde de fer est libre pour la plus grande partie. Il n'y a pas moyen de déterminer combien il y en a qui est combiné à  $SiO_2$ .

$Fe_2O_3$  | 4,72% | 4,5—5,0% | 4,82% | 4,5—5,3% | 6,9% | 4,7% | 8,65% | 1,97%

Tableau 2.

Argiles grasses, Zui- derzee et Y, impré- gnées d'eau saumâtre.	Argile fluviale grasse de Java, résidence Rem- bang, près de la Kening.	Argile fluviale grasse de Suriname, à la côte.	Argile fluviale grasse, d'origine volcanique, de Sumatra, Deli, rongeâtre	Argile légère (Zavel) Zuiderzee et Y, im- prégnée d'eau saumâtre.
$CaO$	0,04—0,05%	0,01%	0,05%	0,04—0,05%
$MgO$	0,08—0,10 "	0,06—0,11 "	0,07 "	0,11—0,10 "
$K_2O$	0,04—0,06 "	0,17—1,4 "	0,16 "	0,13—0,28 "
$Na_2O$	0,05—0,15 "	0,02 "	0,05 "	0,04—0,05 "
$Fe_2O_3$	0,23 "	0,4 "	0,13 "	0,19 "

(mica magnésien), la biotite (mica potassique) en chlorite, l'olivine des basaltes en talc, le pyroxène rhombique en bastite etc.

## 2. Les produits de la décomposition ordinaire.

Le produit de la décomposition *ordinaire* est l'argile, que l'on doit distinguer du kaolin comme argile *ordinaire*. On ne l'a pas suffisamment étudiée jusqu'ici.

Lorsqu'elle est finement pulvérisée et divisée autant que possible, on trouve qu'elle se compose :

1°. D'une partie non encore décomposée, notamment de parcelles de quartz, et de particules cristallines, ou ayant subi une modification cristalline, de silicates. Celles-ci sont des combinaisons chimiques de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et de bases, répondant à des formules chimiques. Leur masse pourrait être déterminée, en retranchant les sommes de **A** et **B** (voir les tableaux 1 et 2) des nombres fournis par l'analyse élémentaire.

2°. D'une partie décomposée non seulement mécaniquement, mais encore chimiquement; elle est colloïdale (ou du moins amorphe) et est donc une combinaison absorptive de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et aussi d'un nombre plus ou moins grand de bases alcalines. Cette combinaison ne correspond à aucune formule chimique.

L'analyse antérieure de l'argile n'était donc qu'une analyse élémentaire sans importance. Bien que dès le commencement on ait déterminé dans les analyses d'argile les constituants  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et les bases  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  ainsi que  $Fe_2O_3$  ( $FeO$ ) et  $H_2O$ , on ne s'est pas fort occupé de la composition des argiles, ni demandé comment les éléments constituants sont combinés. On n'a pas fait d'expériences sur les solvants, acides et alcalis, les divers extraits, leur concentration, ou leur dilution, la durée et la succession des solvants.

Ce n'est que dans les derniers temps qu'on a porté son attention sur ces points et qu'on a tâché de séparer les parties transformées et non transformées et les silicates décomposés. J'ai moi-même soumis quelques argiles à l'action de l'acide chlorhydrique en concentrations variables et de l'acide sulfurique concentré et chaud et j'ai déterminé les bases dissoutes. Ces résultats sont donnés pour **A** dans le tableau 1.

La quantité des bases dans **A** n'est donc pas négligeable. Si on les ajoute à l'alumine, parce qu'elles se combinent aussi plus ou moins à l'acide silicique, elles abaissent assez considérablement la proportion d'acide silicique; ainsi par exemple, pour l'argile du Zuiderzee et de l'Y

(après soustraction de la chaux des carbonates, sulfates et silicates) le rapport est abaissé de  $1:4$  à  $1:3\frac{1}{2}$ . La teneur en eau dans **A** et **B** ne se laisse pas déterminer. La teneur en base et oxyde de fer est cause, que **A** fond à l'incandescence; la fusibilité de **A** augmente en effet avec cette teneur. La fertilité de **A** croît de même, à mesure que cette terre devient plus riche en potasse. **B** a fourni les résultats donnés dans le tableau 2.

Si l'on ajoute les faibles quantités de bases alcalines dans **B** à l'alumine contenue dans **B**, on trouve que l'influence sur le rapport du nombre de mol. gr.  $Si O_2$  au nombre de mol. gr.  $Al_2 O_3 +$  bases est excessivement petite et que ce rapport n'est presque pas abaissé.

Les bases de **B** sont très fortement combinées, chimiquement ou en partie aussi d'une façon absorptive; elles résistent aux solvants contenus dans la terre arable et voilà pourquoi cette partie du sol est stérile, ainsi que l'apprend le vrai kaolin.

L'examen de neuf espèces de terres, traitées par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant et par l'acide sulfurique concentré et chaud, donna que la partie décomposée contient deux sortes de silicates:

1. Un silicate **A**, soluble ou plutôt décomposable par l'acide chlorhydrique; le rapport de  $Al_2 O_3$  à  $Si O_2$  pour de l'argile grasse (lourde) est:

Une molécule  $Al_2 O_3$  sur un nombre de molécules  $Si O_2$  plus petit que 6, mais pas inférieur à  $\pm 2,9$  mol.

Pour une argile légère (zavel), le rapport  $Al_2 O_3 : Si O_2$  est  $1 : \pm 5$  à  $1 : \pm 3$ .

La teneur en eau de ce silicate n'est pas encore connue avec certitude. Ce silicate contient assez d'oxyde de fer et de bases pour être fusible.

2. Un silicate kaoliniteux **B**, <sup>1)</sup> insoluble et indécomposable par l'acide chlorhydrique, mais attaqué par l'acide sulfurique concentré à chaud; le rapport se rapproche plus ou moins de  $1:2$ . C'est ce qui résulte du tableau 3, contenant les analyses de neuf espèces de terres.

Les analyses que j'ai faites sont encore peu nombreuses. Elles se rapportent à un nombre beaucoup trop petit de terres arables et de localités, pour pouvoir en tirer déjà des conclusions générales.

Les deux analyses d'argiles de désagrégation lourdes et légères (X et XI) ont été faites suivant ma méthode par M. le Dr. G. H. LEOPOLD,

<sup>1)</sup> Je qualifie ce silicate de *kaoliniteux*, 1°. parce qu'il ressemble au silicate de décomposition de la terre à porcelaine, par ses propriétés et sa composition, donc au véritable kaolin; 2°. parce que son rapport se rapproche de  $1:2,0$  et qu'il ne fond pas dans le four à porcelaine.

que je remercie fort pour son assistance. Les rapports qu'il a trouvés sont d'accord avec les miens.

On voit par ce tableau, que pour **A** le rapport varie entre des limites étendues, suivant le degré de décomposition. Pour **B** le rapport oscille entre les limites **1 : 2,8** et **1 : 2,0**.

L'argile lourde des sédiments marins frais dans le golfe du Zuiderzee et dans sa partie la plus étroite, l'Y, furent donc examinées encore une fois avec le plus grand soin. Cet examen fournit de nouveau (tableau 3) les nombres **1 : ± 4,1** pour **A** et **1 : 2,6 à 2,7** pour **B**. Mais ces nombres n'ont qu'une exactitude approchée. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Il saurait difficilement être précis, parce que l'exactitude des déterminations de silice et d'alumine ne peut être qu'approchée. D'abord on ne peut pas épuiser complètement la terre par l'acide chlorhydrique. Dans l'expérience ci-dessus 3g. de terre finement pulvérisée furent bouillis pendant  $\frac{1}{4}$  h. dans 50 cm<sup>3</sup>. d'acide chlorhydrique concentré (p. spéc. 1,2). Pour répéter l'extraction l'acide fut décanté aussi clair que possible et remplacé par 50 nouveaux cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et l'ébullition fut reprise pendant  $\frac{1}{4}$  h. Pour une seconde reprise on répéta la décantation, l'addition de 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et l'ébullition pendant  $\frac{1}{2}$  h. Après la 1<sup>ère</sup> reprise, ou après la 2<sup>de</sup>, l'acide fut fortement dilué. Cette solution diluée fut, après dépôt et décantation, mise à part pour y déterminer la silice, l'alumine et les bases en solution. L'acide restant dans le dépôt qui imprégnait la terre, fut exactement neutralisé à la soude, et la terre fut digérée pendant 5 minutes, entre 50 et 60°, avec 50 cm<sup>3</sup> de soude caustique d'un poids spéc. de 1,04, pour faire redissoudre l'acide silicique non dissous (séparé lors de la décomposition par l'acide chlorhydrique). L'alumine et la silice furent dosés de la façon ordinaire dans les solutions à l'acide chlorhydrique et à la soude.

Lorsque l'extraction de 3g (échantillon I) par l'acide chlorhydrique fut répétée deux fois, il restait 39,55 % de terre non décomposée. Lorsque l'extraction n'avait été opérée qu'une seule fois (échantillon II), il restait 48,34 %. Une nouvelle extraction donna un reste non décomposé de 43,08 %.

Un échantillon de 3g d'argile grasse (lourde) de l'Y donna, après deux extractions avec 50 cm<sup>3</sup>. d'acide chlorhydrique concentré et bouillant 43,95 % de terre non décomposée.

Après l'extraction par l'acide chlorhydrique on laissa digérer dans 10 à 20 cm<sup>3</sup>. d'acide sulfurique concentré, à une température un peu inférieure au point d'ébullition de cet acide, et assez longtemps pour que l'acide fût presque complètement évaporé. Le reste d'acide dans la terre fut exactement neutralisé à la soude caustique, et la terre fut remise à digérer pendant 5 minutes à 50—60°, dans 50 cm<sup>3</sup>. de soude, d'un poids spécifique de 1,06, afin de redissoudre la silice séparée du silicate par l'acide sulfurique. Les quantités de silice et d'alumine dissoutes furent dosées comme d'ordinaire.

Voici les rapports trouvés:

Tableau 3.

Espèces de terres.	Provenance.	A		B	
		o/o $Al_2O_3$ dissous dans l'acide chlorhydrique.	Nombre de mol. $SiO_2$ par mol. $Al_2O_3$ .	o/o $Al_2O_3$ dissous dans l'acide sulfurique.	Nombre de mol. $SiO_2$ par mol. $Al_2O_3$ .
I. Zavel	Middelstum (prov. Groningue)	5,8	± 5,0	5,9	2,2
II. Zavel (imprégné d'eau de mer)	Zuiderzee	2,6	± 5,8	5,0	2,2
III. Argile volcanique	Java, résidence	18,5	3,0	1,4	2,2
	Pasourouan	17,2	2,9	3,0	2,2
IV. Loess	Limbourg hollandais	16,4	2,9		
	Zuiderzee et Y	4,0	3,7—3,4	1,7	2,0
V. Argile grasse (lourde) imprégnée d'eau saumâtre	Zuiderzee et Y	6,2	± 4,0	5,0	2,6—2,7
VI. Argile grasse (lourde)	Java, résidence Rembang, près de la Kening	6,9	3,0	4,2	2,05
VII. Argile grasse (lourde)	Suriname (côte) cultivée depuis peu	12,0	2,8—2,7—2,1	8,8	2,0
VIII. Argile grasse (lourde) (autre échantillon)	Suriname	11,6	2,8—2,7	7,9	2,0
IX. Argile grasse (lourde)	Suriname (côte) cultivée depuis longtemps	10,9	2,76	11,7	2,03
X. Argile de désagrégation (grasse)	Prov. Gueldre (Hollande)	8,64	3,6	6,47	2,1
		5,06	3,8	5,29	2,45
XI. Argile de désagrégation (zavel)	Prov. Drenthe (Hollande)	3,06	3,4	1,87	2,8

Argile du Zuiderzee.

	A	B
Echantillon I.	1 : 4,2	1 : 2,69
Echantillon II. Premier extrait	1 : 3,9	
Second extrait	1 : 4,3	1 : 2,60
Argile de P.Y.	1 : 4,2	1 : 2,72.

Les quantités de **A** et **B**, que l'on trouve dans les diverses espèces de sols, sont fort différentes, ainsi qu'il résulte du tableau 4, qui fait connaître le rapport entre ces deux quantités, la quantité de *B* étant réduite à l'unité.

Tableau 4.

	<b>B : A</b>
Loess	<b>1 : 2,4</b>
Argiles lourdes, alluvions de Java, près de la Kening	<b>1 : 1,6</b>
Argiles légères, argile de débris de la prov. de Drenthe	<b>1 : 1,6</b>
Argiles lourdes, Suriname; cultivée depuis peu	<b>1 : 1,5</b>
Argiles lourdes, Suriname; autre échantillon	<b>1 : 1,46</b>
Argiles lourdes, argile de débris de la Gueldre	<b>1 : 1,3</b>
Argiles lourdes du Zuiderzee; alluvions marines	<b>1 : 1,24</b>
Argiles légères, Middelstum. Zavel	<b>1 : 1,98</b>
Argiles lourdes, argile de débris de la Gueldre	<b>1 : 0,95</b>
Argiles légères du Zuiderzee; alluvions marines	<b>1 : 0,86</b>
Argiles lourdes, Suriname, à la côte; cultivée depuis longtemps	<b>1 : 0,85.</b>

Ces rapports prouvent, que les terres du tableau 3 se trouvent dans un état de décomposition plus ou moins avancé.

Surtout l'argile volcanique donne des résultats fort différents; l'argile de Pasourouan contient beaucoup de l'élément **A**, mais fort peu de **B**. L'argile du district Déli de Sumatra donne:

soluble dans l'acide chlorhydrique très dilué:

1,57  $Al_2 O_3$  avec le rapport **1 : 1** dans **A**;

soluble dans un mélange à mi-partie d'eau, mi-partie d'acide chlorh. concentré:

5,87  $Al_2 O_3$  avec le rapport **1 : ± 2,2** dans **A**;

Il y a encore deux autres raisons, pour lesquelles la détermination de l'alumine et de la silice, séparée des silicates décomposés par les acides, ne pouvait pas être précise. Pour être soumise à l'extraction la terre doit être finement divisée et par conséquent finement pulvérisée. Cela présente cet inconvénient, que les plus fines particules, si elles contiennent encore des silicates non décomposés, sont attaquées et décomposées plus ou moins par les acides; leur alumine se dissout et leur silice se sépare, pour être redissoute ensuite dans la digestion à la soude. La seconde cause d'imprécision réside en ceci, que par les deux digestions dans la soude à 1.04 (chaque fois pendant 5 min.) la silice opale, contenue dans la terre et qui n'appartient pas aux silicates décomposés de la terre, entre plus ou moins en solution et relève donc trop le rapport du nombre de mol.  $Al_2 O_3$  à celui trouvé pour les mol.  $Si O_2$ . Pour toutes ces raisons les rapports sont assez peu précis et ne peuvent être considérés que comme approchés.

soluble dans l'acide chlorhydrique concentré:

19 %  $Al_2 O_3$  avec le rapport **1 : 2,2** dans **A**;

soluble dans l'acide sulfurique concentré:

1,20 %  $Al_2 O_3$  dans **B**.

L'argile volcanique de Gondang Legie<sup>o</sup> (dans le district Malang), dans le voisinage des volcans Smerou et Klout, donna beaucoup de **A**:

soluble dans l'acide chlorhydrique concentré:

7,28 %  $Al_2 O_3$  avec le rapport **1 : 2,2**

et peu de **B**:

soluble dans l'acide sulfurique concentré:

0,25 %  $Al_2 O_3$  avec le rapport **1 : 2,1**.

Toutefois, comme il a été dit ci-dessus, le nombre des terres analysées, de diverses compositions et de provenances diverses, est bien trop petit, pour qu'on puisse en tirer des conclusions générales.

Le seul fait, qui en ressort avec certitude, c'est d'abord: que dans la décomposition ordinaire **A** et **B** se forment dans des rapports variables; en second lieu: que le rapport du nombre de mol.  $Si O_2$  à celui des mol.  $Al_2 O_3$  dissoutes s'abaisse dans **A** depuis **1 : 6** jusqu' à **1 : ± 2,7**; en troisième lieu: que dans **B** le rapport du nombre de mol.  $Si O_2$  à celui de l'alumine insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide sulfurique concentré et chaud descend de **1 : 2,7** à **1 : 2**. Dans le véritable kaolin le silicate **B**, avec le rapport **1 : 2**, se transforme en kaolinite cristalline. Dans la décomposition ordinaire cette transformation du silicate **B** n'a pas encore été observée et n'est par conséquent pas prouvée.

Il est important de faire remarquer que B. FACH, R. LENZ et H. G. SCHERING ont déterminé, il n'y a pas longtemps (1908), la composition des silicates, qu' ils ont extraits de diverses terres à l'acide concentré et chaud, et dont ils ont analysé les portions **A** et **B**.

FACH trouva les rapports suivants:

	<b>A</b>		<b>B</b>	
Terre rouge de Volosca	<b>1 : 2</b>	<b>: 1,2</b>	<b>1 : 2</b>	<b>: 1,5</b>
„ „ la Nouvelle-Guinée	<b>1 : 1</b>	<b>: 2,5</b>	<b>1 : 2</b>	<b>: 2,2</b>
Bohncrz (argile pisolitique) de Nimburg	<b>1 : 1,2</b>	<b>: 3</b>	<b>1 : 2</b>	<b>: 1,5</b>
„ „ Emmendingen	<b>1 : 1,2</b>	<b>: 3</b>	<b>1 : 1,5</b>	<b>: 1,5</b>
„ „ Delsberg			<b>1 : 1,5</b>	<b>: 1,5</b>
„ „ Münster			<b>1 : 1,7</b>	<b>: 1,6</b>

LENZ trouva

Latérite de Souban Cladi	<b>1 : 3,18</b>	<b>1 : 2,14</b>	<b>: 1,73</b>
„ „ Bolivie	<b>1 : 2</b>		

Le grès latéritique ne contient pas d'hydrargillite.

Latérite dans grès **1** : **2,2** (acide chlorhydrique dilué)

SCHERING trouva les rapports:

Loess de Wasenweiler **1** : **4,2** (acide chlorhydrique dilué)

„ „ Ringsheim **1** : **3,4** „ „ „

„ „ Göttenheim **1** : **4,8** **1** : **2,6** : **1,6**

„ „ „ **1** : **3** (acide chlorhydrique concentré)

Argile gneissique de Sternwald **1** : **1,6** **1** : **1,86** : **1**.

Ces rapports semblent confirmer mes résultats relatifs à **B**. Ceux de **A** sont d'accord avec les miens, du moins en ce sens que d'après LENZ les parties latéritiques donnent mon rapport inférieur à **1** : **2**.

L'argile présente une plasticité plus ou moins grande. On distingue des argiles, qui sont assez plastiques pour être employées immédiatement pour la poterie, et d'autres qui ne deviennent propres à cet usage qu'après un traitement spécial. Je reviendrai plus tard plus longuement sur cette plasticité.

Nous attendons encore un *champ plus vaste* pour l'étude plus approfondie de l'argile, permettant de révéler sa composition et sa nature.

### III. LA DÉCOMPOSITION SÉCULAIRE.

Ainsi que nous l'avons exposé ci-dessus, la décomposition ordinaire consiste en une transformation de roches cristallines en produits colloïdaux, hydrosols et hydrogels, que par l'acide chlorhydrique ou pent séparer en solutions de **A** et de **B** et en une partie non encore décomposée.

Mais il y a encore des transformations qui ne se produisent qu'à la longue. Par ces transformations les produits colloïdaux peuvent redevenir cristallins. Il s'opère alors, au bout de plusieurs années ou de plusieurs siècles, des processus à pression constante, à température constante, et sous l'action constante de solutions, qui sont plus ou moins riches en silice, en alumine, en chaux, en magnésie ou d'autres bases. Ces processus donnent lieu à des métamorphoses en silicates ou combinaisons, par lesquelles d'autres composés prennent naissance.

Les produits de décomposition de certains minéraux dans les roches peuvent former de nouveaux minéraux. C'est ainsi que le kaolin, primitivement un produit de décomposition amorphe du granite, de la syénite et du porphyre quartzeux, peut devenir de la kaolinite cristalline. Par la plusieurs minéraux nouvellement formés peuvent donner l'impres-

sion, qu'un certain minéral de la roche décomposée s'est transformé dans le nouveau; p. ex. le feldspath en muscovite (mica magnésien), la biotite (mica potassique) en ehlorite, l'olivine en talc, le pyroxène rhombique en bastite (ou Schillerspath, un silicate ferromagnésien cristallin, avec un peu de  $Cr_2 O_3$ ,  $Al_2 O_3$ ,  $CuO$  etc.). Lorsque plusieurs minéraux se sont formés dans la transformation séculaire, la nouvelle roche peut prendre l'aspect d'une roche connue, p. ex. de mélaphyre, de serpentine, de grünstein, de saussurite, de séricite. On peut donc parler avec CORNU de formation de mélaphyre, de grünstein, et de talc, ou encore de serpentinisation et de séricitisation. C'est en 1908 que pour la première fois CORNU distingua et montra clairement ces transformations ou décompositions.

Dans ces processus séculaires le température peut être constamment élevée, au point que l'action est thermique; cela est le cas pour la formation de talc, de grünstein, de saussurite et de séricite. A ce point de vue une formation de zéolite est également remarquable. Il semble que la plupart du temps les zéolites se forment de cette façon, p. ex. quand des murailles romaines dans les thermes de Plombières (Vosges) sont exposées pendant des siècles à l'action d'eaux thermales. Dans ces murailles on a trouvé les zéolites: ehabasie, phillipsite, natrolite, apophyllite.

Ces zéolites ont été reproduits artificiellement par WÖHLER en 1848 et plus tard par DOELTER. A cet effet les zéolites naturels sont d'abord finement pulvérisés, puis dissous dans de l'eau à 120—160°; par un refroidissement lent ils cristallisent. On les a également obtenus par refroidissement lent d'une solution de quantités pesées d'acides et de bases.

Dans ces zéolites artificiels il n'y a évidemment pas de composés fluorés; c'est là une circonstance qui dans la formation naturelle plaide en faveur d'une formation thermique.

Tous ces modes de formation prouvent, que le véritable kaolin n'est pas un produit de décomposition, mais un produit de transformation thermique pneumatolytique.

#### IV. LA DÉCOMPOSITION LATÉRIQUE.

##### 1. *La découverte de l'alumine libre dans la terre arable.*

A la fin du siècle dernier SCHLÖSING a observé et décrit l'existence d'alumine libre dans la terre arable de Madagascar. H. et F. WÜRTH ont décrit les premiers la formation d'hydrargillite dans les diorites

basaltiques des Indes anglaises. Mais c'est MAX BAUER qui en 1898 <sup>1)</sup>, par ses recherches sur le sol des îles Seychelles, a établi pour la première fois la transformation de la diorite et du granite en hydrargillite cristalline, la nature de la latérite et ses rapports avec la beauxite. WÜRTH l'a noblement reconnu plus tard, ainsi que MAX BAUER le communique à la page 74 de son travail. <sup>2)</sup>

Depuis le commencement du siècle dernier on connaît sous le nom de latérite une espèce de terre particulière. BUCHENAN HAMILTON l'a décrite comme une argile rouge, sans mentionner sa composition. On la tint d'abord à tort pour volcanique, et l'on a cru que la couleur rouge, que lui donne l'oxyde de fer, était un caractère essentiel de la latérite. Or bien que la plupart des latérites soient rouges, on en connaît pourtant qui sont grises.

Dans les régions tropicales cette espèce de terre est très répandue. TELLO estime que les formations latéritiques recouvrent environ 45 % de la surface terrestre, 49 % de l'Afrique, 16 % de l'Asie, 45 % de l'Amérique du Sud. On la trouve dans toutes les formations, alluviales aussi bien qu'éluviales.

## 2. Formation et composition de la latérite.

La décomposition latéritique est la continuation de la décomposition ordinaire. Dans la décomposition ordinaire la roche passe en une argile ordinaire, qui se compose: 1° d'un silicate d'alumine **A**, décomposable par l'acide chlorhydrique; 2° d'un silicate d'alumine **B**, insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais décomposable par l'acide sulfurique concentré. Le premier a un rapport, dont la limite est environ **1 : 3**; le second a un rapport compris entre **1 : 2,5** et **1 : 2**.

Par contre, lorsque la valeur du rapport pour le silicate descend au-dessous de **1 : 3** et que la solubilité dans l'acide chlorhydrique augmente (en ce sens que l'acide n'a pas besoin d'être aussi concentré et aussi chaud pour dissoudre le silicate), la décomposition prend de plus en plus le caractère d'une latéritisation. Le produit final de la décomposition latéritique est de l'alumine exempte de silice. Lorsque cette alumine est

<sup>1)</sup> Beiträge zur Geologie der Seychellen-Inseln und besonders zur Kenntniss des Laterits (*Neues Jahrb. f. Miner. etc.*, 1898, t. 2, p. 192).

<sup>2)</sup> Beitrag zur Kenntniss des Laterits, insbesondere dessen von Madagaskar (*Neues Jahrb. f. Miner. etc.*, Festband, 1907, pp. 33—90).

devenue cristalline, elle forme de l'*hydrargillite* en cristaux monocliniques, des agrégats finement granulaires d'aiguilles tabulaires, qui sont difficilement solubles dans les acides concentrés. Sa formule est  $Al_2 O_3 \cdot 3 H_2 O$ .

La latéritisation s'effectue à la surface de la croûte terrestre. Elle va plus profondément que la décomposition ordinaire, mais pas plus loin que 10 m. environ, alors que la formation de kaolin se produit jusqu'à 100 m. et plus.

*Quels sont les agents et les circonstances qui produisent la latéritisation et la distinguent de la décomposition ordinaire, c'est là une question qui n'a pas encore été tranchée; les observations à ce sujet sont même encore fort incertaines.* On ne sait pas davantage comment il se fait que la formation des produits de décomposition cesse pour faire place à la latéritisation.

Nous trouvons dans la nature la latéritisation dans tous les stades, tant dans l'état où la valeur du rapport n'est pas encore beaucoup plus petite que **1 : 3** que dans celui où le rapport a atteint la valeur **1 : 0**. Cela doit s'entendre ainsi, que la latérite, à son gisement *primitif*, ne se compose pas d'un silicate avec une valeur bien déterminée du rapport, mais d'une série de parties décomposées, dont la décomposition a atteint divers degrés, et qui sont par là diversement solubles dans l'acide chlorhydrique. Par l'action de divers solvants (bases ou acides de concentrations croissantes et finalement de l'acide sulfurique concentré et chaud) on peut donc réaliser une séparation des silicates de la latérite et les faire passer successivement en solution, p. ex. avec les rapports **1 : 0,7**, **1,0**, **1,6**, **1,7**, **2,0**, **2,2** (voir les paragraphes 3 à 12 suivants).

Lorsque la terre provient d'un gisement secondaire, on a plus de chance de trouver une valeur unique pour le rapport, parce que la terre a été enlevée par les eaux, de sorte qu'une grande partie des particules ont le même poids spécifique et n'appartiennent donc qu'à un seul silicate.

Lorsqu'on trouve le rapport **1 : 2**, le silicate ne peut être du kaolin, que quand il est insoluble dans l'acide chlorhydrique et décomposable dans l'acide sulfurique concentré et chaud. Il peut aussi appartenir à **A** (voir ci-dessus p. 288), ou à **B**, mais il faut alors qu'il soit partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique, et partiellement décomposable dans l'acide sulfurique concentré. Mais dans ces trois cas la valeur du rapport n'est qu'accidentelle, et pas bien déterminée.

Autrefois on n'a pas prêté d'attention à cette séparation des silicates de la décomposition. Je l'ai fait le premier dans les analyses des sols latéritiques et des terres alluviales ordinaires des Pays-Bas, de Java et de Sumatra.

MEIGEN s'est mis également à analyser séparément ce qui est décomposé et porté en solution par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique (et ses élèves l'aident dans cette tâche).

### 3. Exemples de latérites analysées.

J'ai déjà communiqué antérieurement <sup>1)</sup> les analyses de plusieurs latérites. Les voici :

*Terres I et II.* Deux latérites des îles Seychelles analysées par MAX BAUER, <sup>2)</sup> puis par moi <sup>3)</sup> avec des résultats concordants. La diorite et le granite y sont presque *complètement transformés en hydrargillite cristalline*, avec résidu de quartz (dans le granite).

Toutes deux contiennent encore une petite quantité d'un silicate d'alumine, qui est hydraté et soluble dans de l'acide dilué; donc pas de diaspore, ainsi que BAUER le pensait tout d'abord. Pour la formule  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  la teneur en eau n'était qu'un peu trop faible (0,3% pour la latérite dioritique et 0,24% pour la latérite granitique), toute l'alumine étant comptée comme hydrargillite. Le diaspore est très difficilement soluble dans les acides concentrés et chauds, et l'eau y est très fortement combinée.

*La terre III.* <sup>4)</sup> Un sol latéritique de Suriname (district Nickerie), transformé en grande partie en hydrargillite, notamment en latérite dioritique à 33,1%  $Fe_2O_3$ . L'hydrargillite y était visible au microscope. L'eau fortement combinée suffisait pour la teneur en hydrargillite et limonite.

Mais la plus grande partie de ces latérites est partiellement décomposée et contient en plus ou moins grande partie des silicates, dont le rapport moléculaire de  $SiO_2$  à  $Al_2O_3$  est  $> 3$  ou  $< 3$ . Telles sont :

<sup>1)</sup> *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 42, 305—314, 1904.

<sup>2)</sup> *Neues Jahrb. f. Mineral.*, 2, 168, 1898.

<sup>3)</sup> Ces *Archives*, (2), 10, 216—225 et 261, tableaux XIV à XX dans le tableau synoptique IV (page 217) et tableaux XIX et XX (pp. 261 et 262), 1905.

<sup>4)</sup> Sur la rive droite de la Fallawatra, dans le voisinage de la cascade de Cremer.

*Les terres IV,<sup>1)</sup> V,<sup>2)</sup> VI.<sup>3)</sup>* Trois latérites dioritiques de Suriname, d'un gisement secondaire, riche en oxyde de fer, dont le silicate présente un rapport de **1 : 1,4—1,7**, et dont la décomposition est déjà assez avancée.

*La terre VII.* Une latérite granitique de Suriname, une argile grise, qui est en partie (8,6 % de l'alumine) totalement latérisée en hydrargillite; une seconde partie (7 % de l'alumine) présente un rapport de **1 : 1,1**; une troisième (20,9 % de l'alumine) est devenue de l'argile plastique).

Cette argile est décomposable par de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique et les deux parties présentent un rapport de **1 : 1,6**. L'argile constitue la plus grande partie de la terre.

Cette latérite granitique occupe un gisement primaire et ne contient que 3,3 %  $Fe_2O_3$ . La teneur de 13,5 % en eau fortement combinée et 3,25 % d'eau faiblement combinée démontre, que les 8,6 % d'alumine soluble en solution basique diluée étaient presque entièrement de l'hydrargillite. Comme la teneur en oxyde de fer est faible, la couleur de la terre n'est pas rouge, mais grisâtre. Il s'ensuit encore une fois, que la latérite n'a pas toujours une couleur rouge.

C. G. DUBOIS a également trouvé à Suriname beaucoup de nodules de latérite, qui contiennent encore beaucoup de silice séparée par la décomposition et qui sont imprégnés de calcédoine; il a trouvé aussi des formations oolithiques, qui sont riches en silice secondaire.

MAX BAUER mentionne aussi, que l'hydrargillite peut parfois se déposer de solutions aqueuses, riches en alumine; cela se produit en même temps que la transformation de parties de roches en hydrargillite par décomposition.

*Les terres VIII et IX.* A Sumatra, dans le district de Déli, on rencontre une terre rouge,<sup>4)</sup> une alluvion latéritique provenant de diorite. Tous les extraits (au moyen de base ou d'acide dilué) donnent le rapport **1 : 1**, l'extrait à l'acide chlorhydrique concentré donne le nombre **1 : 1,8**.

	Décomposé par les acides	Teneur en $Fe_2O_3$
<sup>1)</sup> La terre IV était voisine de la chute d'Avenovero	71%	17,7%
<sup>2)</sup> La terre V gisait au bord d'un ruisseau, sur la rive gauche de la Blanche Marie	90	11,8
<sup>3)</sup> La terre VI gisait au bord d'un ruisseau, au nord de la Blanche Marie	74	42,9
<sup>4)</sup> Voir l'analyse, <i>loc. cit.</i> p. 257, tableau XII.		

L'alluvion de terre grise <sup>1)</sup> donne pour l'extrait à l'acide dilué le nombre **1 : 1,8** et avec l'acide concentré le nombre **1 : 2,7**.

*Les terres X, XI et XII.* Enfin les terres du Padas à Java fournissent des exemples de décomposition latéritique. Ces terres proviennent des éruptions volcaniques. Elles correspondent aux „oergronden” du diluvium en Hollande, car comme ceux-ci elles contiennent un dépôt d'oxyde de fer et de silicates de décomposition basiques. Ces dépôts rendent le sol parfois tellement dur, que souvent ils doivent être brisés à la bêche pour rendre le terrain labourable. On rencontre du Padas jaune, <sup>2)</sup> rouge <sup>3)</sup> ou brun. <sup>4)</sup> Le jaune contient déjà de l'hydrargillite, le brun est le moins avancé dans la décomposition latéritique.

#### 4. *La distribution générale des latérites.*

Les terrains latéritiques sont très répandus sous les tropiques, et aussi dans les régions subtropicales. On les trouve en Amérique, à Suriname et au Brésil, aux îles Bermudes dans l'Océan atlantique, aux côtes occidentale et orientale de l'Afrique, à Madagascar, aux îles Seychelles, aux Indes anglaises, à Sumatra, Java, Célèbes, en Australie, Nouvelle Guinée etc. . ainsi que le montre le tableau ci-dessous. <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Voir l'analyse, *loc. cit.* p. 258, tableau XIII.

<sup>2)</sup> De la résidence Préanger, district Bandong, p. 256, tableau 9. Il contient 4 % d'hydrargillite, 1,9 %  $Al_2O_3$  avec le rapport **1 : 0,9** et 9 %  $Al_2O_3$  avec le rapport **1 : ± 2,5**.

<sup>3)</sup> De la résidence Préanger, district Bandong, près Tjipanas; *loc. cit.* p. 256, tableau 10. Il contient 9,5 %  $Al_2O_3$  avec le rapport **1 : 0,77**, 7,2 % avec le rapport **1 : 1,8**, et 7,4 %  $Al_2O_3$  avec le rapport **1 : 2,3**.

<sup>4)</sup> Il contient environ 0,5 % de silice libre, ce qui indique une décomposition rapide; 2,8 %  $Al_2O_3$  avec le rapport **1 : 3** et encore 8,7 %  $Al_2O_3$  avec le rapport **1 : 3,0—3,8**. Résidence Tegal, près Djati Basang; *loc. cit.*, p. 255, tableau 8.

<sup>5)</sup> *Suriname.* Les terrains latéritiques ont été décrits ci-dessus.

*Brésil.* Agrégats cristallins d'hydrargillite des mines de Minas Geraes-Oro Pinto. Au sujet de la solubilité de ces cristaux, voir ces *Archives*, (2), 10, 219, 1905. Les terrains latéritiques du Brésil ont été décrits et examinés par A. ATTENBERG, *Zentralbl. f. Miner.*, 1909, 361—366.

*Îles Bermudes*, à l'ouest de l'Amérique du Nord, dans l'Océan Atlantique. Les terrains latéritiques contiennent 70 % de sable, 16 %  $Fe_2O_3$  sous forme de limonite et 15,5 %  $Al_2O_3$  sous forme d'hydrargillite. La quantité d'eau d'hydratation suffit pour 1 mol. dans la limonite et 3 mol. dans l'hydrargillite.

*Afrique occidentale et orientale.* Les concrétions latéritiques dans l'argile

5. *Les latérites dans les climats tempérés.*

SCHLÖSING a rencontré en France, donc sous un climat tempéré, des terrains, qui contiennent de l'alumine libre, sous forme de beauxite. Celui-ci se compose en effet en majeure partie d'alumine exempte de silice et d'un silicate d'alumine amorphe. On connaît beaucoup d'exemples de l'existence de la beauxite sur des roches basaltiques décomposées, p. ex. au Vogelsberg près de Giessen, où la structure anamésitique est

latéritique proviennent de la décomposition d'un gneiss. Elles ont été décrites par KOERT et observées dans le voisinage d'Anani dans l'Isambari oriental (*Publikation des biol. landwirtsch. Institut zu Anani*).

Les analyses élémentaires ne permettent pas d'évaluer la quantité d'hydrargillite. Les observations microscopiques prouvent suffisamment, que la roche et les concrétions ont subi une latéritisation très prononcée. La roche décomposée renferme dans de petites cavités de petits cristaux mâclés d'hydrargillite, visibles comme amas fasciculés ou globulaires. Les globules quartzeux interposés sont de formation primaire ou secondaire. Dans les concrétions on voit des couches de limonite à côté de bandes blanches d'hydrargillite. Il y a aussi de l'opale déposée dans des cavités géodiques, comme formation secondaire de la silice mise en liberté par la décomposition. Cette formation d'hydrargillite dans le gneiss et la granulite est analogue à la décomposition latéritique du granite et de la diorite des Seychelles.

LENZ et JOHN ont analysé de la latérite du Gabon; elle contenait assez d'eau d'hydratation (12,9%) pour que les 12,4%  $Al_2O_3$  et les 5,8%  $Fe_2O_3$  forment de la limonite avec 1 mol.  $H_2O$  et de l'hydrargillite avec 3 mol.  $H_2O$ .

PASSARGE a décrit des concrétions latéritiques de l'Afrique occidentale dans toutes les formes connues jusqu'à présent. De même KLEMENT dans le Bas-Congo.

*Madagascar.* La latérite provient de diabase et d'amphibolite. Les analyses ont été communiquées par BAUER dans son mémoire: Beitrag sur Kenntniss des Laterits, pp. 44, 47, 50, 52 et 53 (grès latéritique). Ces analyses donnent beaucoup d'hydrargillite et de limonite. L'alumine libre a été découverte pour la première fois dans des terrains de Madagascar par SCHLÖSING, qui reconnut plus tard, que cette formation correspond tout à fait à la formation de la latérite aux Seychelles.

*Iles Seychelles.* La latérite des îles Seychelles a été décrite ci-dessus p. 297. A la petite île des Frégates, voisine des Seychelles, on rencontre une formation de grès latéritique. Les grains du grès sont cimentés par une matière latéritique. Cette latérite ne contient que peu de  $Fe_2O_3$ , mais pour le reste 54% d'alumine soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Toutefois l'eau d'hydratation, en quantité de 16,4%, est insuffisante; elle ne suffit même pas entièrement pour 2 mol.  $H_2O$ , et pourtant on n'y a pas décelé de diaspore, comme l'a cru BAUER (Festband 1907 du nouveau *Jahrb. f. Min.* etc. p. 35).

*Indes orientales anglaises.* H. et F. J. WURTH ont souvent trouvé de la

encore reconnaissable. L'anamésite est un basalte doléritique, composé d'un plagioclase, d'augite, d'olivine et d'un peu de magnétite. Le feldspath s'est transformé en un agrégat écailleux blanc de paillettes, lamelles et baguettes. L'olivine est devenue de l'oxyde de fer; l'ilménite n'est pas transformée. On a trouvé la beauxite en maint endroit en Europe. <sup>1)</sup>

latérite dans les présidences de Bombay et Madras et dans une région de trapps du Deccan; cette latérite provenait de dolérites basaltiques. Ils y ont décelé de l'hydrargillite, raison pour laquelle ils nommèrent ces terrains des latérites à beauxite. Ils y ont indiqué aussi la présence de beaucoup d'acide silicique, sous forme de calcédoine et d'agate. L'eau d'hydratation était en quantité trop faible pour pouvoir considérer comme hydrargillite toute l'alumine soluble dans l'acide chlorhydrique; aussi admirent-ils une certaine teneur en diaspore. Ils n'ont toutefois pas donné la preuve (microscopique ou chimique) de la présence de ce minéral.

La latérite du canal de Kodi dans la montagne de Palmi (présidence Madras) est un agrégat presque pur d'hydrargillite avec un peu de quartz (voir l'analyse de BAUER, l. c. p. 67). Les latérites de la région des formations gneissiques étaient un peu moins pures (voir les quatre analyses p. 69).

Dans le domaine des trapps du Deccan on rencontre de puissants gisements de latérite, issue de dolérite basaltique et contenant 10 à 60 %  $F_2 O_3$  (voir les analyses à la p. 70 et les deux analyses de dolérites décomposés de Punah et Mahab dans la présidence de Bombay). Pour permettre de comparer la décomposition latéritique avec la décomposition ordinaire, l'auteur a ajouté à la page 70 l'analyse d'une dolérite décomposée du Staffordshire en Angleterre.

*Sumatra.* Ainsi que je l'ai dit plus haut, l'argile volcanique du district de Déli a une composition latéritique (voir les analyses dans ces *Archives*, (2), 10, 257 et 258, tableaux 12 et 13, 1905).

*Java.* L'argile volcanique près des volcans de Pasourouan et des Régences de Préanger est latéritique (voir les analyses l. c. p. 214). Le Padas aussi est latéritique (l. c. p. 212 et tableaux 8, 9 et 10).

*Célèbes.* BRUHNS et BEEKING ont décrit des latérites, originaires du district de Minahassa et formées par la décomposition de roches andésitiques à augite. Elles contiennent de l'hydrargillite cristalline et de la calcédoine. Les 9 %  $Fe_2 O_3$  que la roche contenait ont disparu par la décomposition.

*Australie.* On a trouvé des masses de latérite, formée de granite, où la beauxite et la limonite alternent (voir les analyses de BAUER, p. 83).

*Nouvelle-Guinée allemande.* Latérite décrite et analysée par L. FACH, dissertation, Fribourg e. Br., pp. 28 à 33.

*Iles Carolines.* On y trouve une latérite, provenant d'une amphibolite riche en strahlstein. ERICH KAISER y admet la présence de diaspore, mais encore une fois sans preuve (voir l'analyse de BAUER, p. 84).

<sup>1)</sup> Dans le basalte du Braunberg, près de Solling, dans le sud de la province de Hanovre, ERICH KAISER a trouvé de la beauxite. Dans la beauxite de

Il y a assez d'exemples de la présence de beauxite dans le climat tempéré de l'Europe. On a émis l'hypothèse qu'il se serait formé à une époque où la température moyenne était tropicale; mais cette hypothèse est peu probable, moins probable même que celle d'après laquelle elle se forme encore aujourd'hui, en été, dans des conditions que nous ignorons.

Aux Indes orientales anglaises F. HOLLAND a observé, que la latérite peut encore se présenter à une altitude de 6 à 7000 pieds, à une température moyenne de  $60^{\circ}$ , mais à des endroits où il n'y a pas de basses températures ni des froids hivernaux.

6. *L'existence de la décomposition ordinaire à côté de la décomposition latéritique.*

L'existence simultanée et à côté les uns des autres des produits de ces deux décompositions n'a été observée que dans ces derniers temps; on a notamment rencontré l'argile ordinaire à côté de la latérite.

C'est ainsi qu'on a trouvé de l'argile à côté de la beauxite au Vogelberg et dans la beauxite aux Indes anglaises. Dans les nodules blancs de décomposition de la charnokite H. WÜRTH a trouvé, à côté de l'hydrargillite, un second minéral, un agrégat homogène de grains fins, dont une partie est décomposable et soluble par l'acide chlorhydrique, le reste dans l'acide sulfurique concentré. Il contient donc de l'argile

Kuckstein, près de Oberkassel, quelques fines écailles sont de l'hydrargillite; dans la terre les quantités de  $F_2 O_3$  et  $Al_2 O_3$  ont augmenté. Dans la beauxite de Braunberg il y a peu de  $F_2 O_3$ , mais la quantité de  $Al_2 O_3$  a augmenté. Le produit de décomposition amorphe de la roche est un silicate d'alumine hydraté, qui constitue la transition de la roche à la beauxite. Les analyses sont de nouveau trop élémentaires pour permettre de déterminer combien il y a d'hydrargillite et si la teneur en eau indique oui ou non la présence de ce minéral.

On a encore trouvé la beauxite près de Wochein en Carinthie (l'eau d'hydratation suffit pour l'hydrargillite), à Rudigheim près de Hanau (l'eau ne suffit pas pour 55,4%  $Al_2 O_3$  et 24,8%  $F_3 O_2$  dans la terre), près de Marseille. A propos de la latérite de Marseille A. LACROIX mentionne du diaspore; il n'est toutefois pas certain qu'il ait observé ce minéral ou indiqué chimiquement sa présence. Les diabases du Harz et du Veigtland ainsi que les mélaphyres du Harz contiennent de la beauxite.

D'après A. LACROIX le gneiss et le granite du département de la Haute Loire contiennent de la beauxite. Les schalsteins dévoniens des montagnes schisteuses du Rhin offrent des décompositions, qui contiennent des hydrates de  $Al_2 O_3$  et  $F_2 O_3$  à l'état libre, donc une décomposition latéritique.

ordinaire. KLEMENT a analysé une latérite rouge du Congo, et trouvé un mélange d'argile plastique et de latérite. Les terres du Padas (n<sup>os</sup> XI, XII, XIII) contiennent aussi de l'argile à côté de la latérite; la terre de Déli (n<sup>os</sup> VIII et IX) également, mais pas beaucoup. La terre de Suriname contient à côté d'hydrargillite beaucoup d'argile plastique. La terre comestible de la Nouvelle Guinée allemande se compose de 71,8% d'argile kaolineuse, 11,6% d'hydrargillite et 11,7%  $Fe_2 O_3$ . Mais pour quelle raison dans certains sols il y a formation d'argile ordinaire à côté de latérite, alors que dans d'autres cette formation n'a pas lieu, et pourquoi la décomposition latéritique cesse dans certains sols, alors que dans d'autres elle continue, ce sont là des points non encore éclaircis.

ATTERBERG, qui examina les latérites du Brésil, pense que des roches, qui contiennent des silicates riches en  $Si O_2$  (comme le gneiss), contiennent peu d'hydrargillite et beaucoup d'argile kaolineuse; par contre, les roches à silicates basiques (comme la syénite néphélinique de Itataya) contiendraient beaucoup d'hydrargillite (21%). MAX BAUER ne partage pas cette manière de voir, bien que maintenant il considère comme suffisamment démontré, que l'argile coexiste avec la latérite.

Il résulte des déterminations de B. FACH et R. LENZ, relatives à des latérites et terres rouges (qui manifestent aussi une décomposition latéritique), que la quantité d'argile, accompagnant la latérite, peut être très notable:

Tableau 5.

Sol	Provenance.	Silicate décomposable par $HCl$	Oxyde de fer	Silicate kaolineux décomposable par l'acide sulfurique.
Latérite	Sumatra Soudan Cladi	17 %	8 %	33,5 %
Latérite dans grès silurien	Amérique du Sud Bolivie	20	7	37,1
Terre rouge	Autriche, Volosca	30	8	36,4
,	Nouvelle Guinée allemande	25	20	50

La limonite pisolitique contient aussi un produit de décomposition latéritique, car le rapport des quantités de silicate **A** et **B** varie de **1:2** ou **1:2,5** à **1:1,15**.

### 7. Sur l'explication de la décomposition latéritique.

Diverses recherches ont eu pour but de donner une explication de la décomposition latéritique.

E. WEINSCHENK incline à penser, que le processus doit être attribué à des causes spéciales, qui n'ont aucun caractère régional; il ne saurait être imputable à la plus forte intensité de la décomposition sous les tropiques, par suite d'une plus forte proportion d'acide nitrique dans l'atmosphère, conséquence des grands orages. Il pense donc que ces causes particulières, tout comme dans la formation du kaolin, doivent être cherchées à l'intérieur de la terre. Mais de pareilles causes internes font défaut à Suriname et aux Seychelles. On trouve toutes les transitions entre la décomposition ordinaire et la décomposition latéritique, ainsi que nous l'avons dit pour les terres du Padas, celles de Suriname, et celles de Déli à Sumatra; d'ailleurs la décomposition ordinaire et la décomposition latéritique se produisent souvent presque en même temps.

F. HOLLAND émet une autre hypothèse. Il admet l'action d'une bactérie, qui agirait d'une façon analogue à la bactérie du fer et celle du soufre. D'après lui cette bactérie serait inactive, lorsque la température tend vers le froid de l'hiver. Par là l'action serait encore possible, aux Indes orientales anglaises, à une altitude de 5000 pieds, et la limite de température serait 60°. Par là l'action serait encore possible en Europe pendant l'été. Il est indéniable a priori que des bactéries puissent produire une décomposition hydrolytique de silicates. Mais une possibilité n'est pas encore une preuve, et F. HOLLAND n'a fait aucune observation ni d'une pareille bactérie ni de son action, ce qui serait pourtant nécessaire avant tout.

L. G. DUBOIS attribue un rôle prépondérant aux pyrites que l'on trouve abondamment dans les latérites de Suriname. D'après lui c'est l'acide sulfurique formé par l'oxydation de la pyrite qui attaque le silicate de la roche et forme en gisement primaire la latérite *éluviale*. L'acide sulfurique mettrait de la silice en liberté, de sorte que cette latérite serait riche en silice. L'alumine dissoute et l'oxyde de fer dissous seraient transportés et déposés comme latérite *alluviale*. KOERT,

KAISER, BRUHNS et BÜCKING se basent sur l'action d'une solution alcaline dans la décomposition, pour expliquer comment toute la silice, les alcalis et les bases alcalines sont enlevées et ont disparu. Mais la même difficulté existe pour la décomposition ordinaire du granite, du gneiss, du quartz, du porphyre et de toutes les roches riches en plagioclases, comme les diorites, les dolérites etc. On trouve d'ailleurs beaucoup de dépôts d'opale et de calcédoine à côté de l'hydrargillite. Donc les explications de KOERT, ERICH KAISER, BRUHNS et BÜCKING ne donnent pas de lumière.

JULIUS MOHR de Buitenzorg (Java) s'occupe en ce moment de recherches sur les causes de la formation de la latérite. Nous devons en attendre les résultats. <sup>1)</sup>

En attendant, comme :

1. La décomposition latéritique ne s'observe pas seulement dans les régions tropicales, mais encore dans les climats tempérés;

2. Elle ne se produit pas seulement dans les roches basiques (comme les diorites, les diabases, les basaltes, les dolérites), mais aussi dans les roches silicatées acides (granite, gneiss etc.);

3. La décomposition ordinaire et la décomposition latéritique peuvent se produire en même temps, et que les produits des deux peuvent exister les uns à côté des autres;

4. Dans certaines régions et certains climats la décomposition ordinaire ne passe jamais à la décomposition latéritique et que dans d'autres cette transition se produit au contraire, complètement ou partiellement;

5. Les hypothèses de C. G. DUBOIS, WEINSCHENK, KOERT, ERICH KAISER, BRUHNS et BÜCKING sont totalement insuffisantes et que celle de F. HOLLAND n'est pas du tout prouvée;

nous devons reconnaître avec MAX BAUER, que la cause de la formation latéritique, par laquelle le rapport moléculaire de  $Al_2O_3$  à  $SiO_2$  tombe de 1 : 3 à 1 : 0 est encore absolument *inexpliquée*.

## V. LA DÉCOMPOSITION (FORMATION) PNEUMATOLYTIQUE DU KAOLIN.

### 1. Introduction.

Le véritable kaolin se présente comme terre à porcelaine, dont on

<sup>1)</sup> Voir la notice préliminaire dans les „Mitteilungen aus dem Geologischen und Agronomischen Laboratorium zu Buitenzorg (1908). Bulletin du Département de l'Agriculture.

fait des objets en porcelaine. Le véritable kaolin, comme kaolinite cristalline (voir p. 317), est insoluble dans l'acide chlorhydrique, décomposable à chaud par l'acide sulfurique concentré, infusible dans le four à porcelaine et a pour formule  $Al_2 O_3 . 2 Si O_2 . 2 H_2 O$ .

On doit donc le distinguer du silicate kaoliniteux **B**, décrit plus haut, qui est un produit de la décomposition ordinaire, est également insoluble dans l'acide chlorhydrique, décomposable par l'acide sulfurique concentré et réfractaire; mais pour ce silicate le rapport des nombres de molécules  $Al_2 O_3$ ,  $Si O_2$  et  $H_2 O$  n'est pas **1 : 2 : 2**; le rapport **1 : 2** n'est qu'approché et la proportion d'eau est indéterminée.

D'après l'hypothèse la plus développée le kaolin est le résultat d'un processus pneumatolytique thermal. En même temps il se forme d'autres combinaisons chimiques, dont quelques-unes sont exploitées comme minerai et utilisées.

## 2. Hypothèse sur les causes de la formation du kaolin.

Depuis le commencement du 19<sup>e</sup> siècle on a présenté des hypothèses pour expliquer la formation du kaolin et on a même tâché de reproduire artificiellement cette substance. Plusieurs de ces hypothèses ont été reconnues fausses. <sup>1)</sup> Pourtant, on a exprimé depuis longtemps l'opinion, que cette formation était liée à des émissions d'acide fluorhydrique. L. VON BUCH partageait cette opinion en 1827. FORCHHAMMER donnait la vapeur surchauffée comme une des causes, DAUBRÉE (1858-1879-1887)

<sup>1)</sup> FOURNET pensait, que la tendance des substances à la dimorphie était la cause de la formation du kaolin. MITSCHERLICH en 1835 et HOCHSTEITER en 1865 étaient d'avis, que le kaolin se produit sous l'action de l'acide sulfurique, formé par l'oxydation de la pyrite dans les couches de houille. DELESSE (1858), ANDRÉ (1866), LAUBE (1876—84) croyaient encore à la décomposition ordinaire. BROGNIART et MALAGUTI (1871), DAUBRÉE (1847—79) ont essayé, mais sans succès, de kaoliniser l'orthose sous l'action combinée de la vapeur d'eau surchauffée et des acides (mais non l'acide carbonique). Ils l'ont essayé également au moyen d'un courant électrique. Bien que ce dernier essai ait probablement donné un résultat positif, il n'en résulte pas encore que le contact de la roche granitique avec des roches riches en fer ou en minerai ait pu produire ce courant. Il y a quelques années, KASAI a exprimé l'opinion, que des masses d'eau chaude ont dissous les gaz provenant d'éruptions volcaniques et exercé par là une action kaolinisante. Cependant, d'après RÖSLER une couverture d'eau chaude à l'époque tertiaire n'est admissible que pour quelques-uns des gisements de kaolin connus.

des vapeurs d'eau chaude en combinaison avec des acides; COLLINS (1837) parle de l'action du fluorure de silicium et du fluorure de bore. En 1858 DE LAUNAY expliqua le formation du kaolin des Colettes (département Allier) en admettant des actions postvolcaniques, qui ont produit dans les éruptions granitiques des processus pneumatolytiques, par la pénétration de gaz chargés de fluor dans les fissures du granite.

Cette théorie ne s'est répandue que beaucoup plus tard, et WEINSCHENK, MAX BAUER et d'autres ont reconnu, que la formation (ou décompositon) kaolinique diffère essentiellement. dans ses causes et dans son allure, de la décomposition ordinaire, et répond à l'idée que s'en fait COLLINS.

RÖSLER <sup>1)</sup> a vérifié le premier cette théorie, en 1902, en un nombre considérable de gisements de kaolin dans tous les pays du monde, et partout il a trouvé qu'elle était applicable. Il en a montré l'exactitude partout où, d'après lui, on a affaire à une formation de véritable kaolin: par contre, il a montré qu'elle est en défaut partout où l'on observe la décomposition ordinaire. On peut prouver, d'après lui, que partout où l'on trouve du véritable kaolin, il y a des fissures remplies de ce kaolin et des minéraux particuliers, qui l'accompagnent et ont pris naissance en même temps que lui.

Il est vrai qu'avant COLLINS quelques auteurs avaient déjà attribué la formation de ces minéraux concomitants à l'action de *FH* et de vapeurs de fluorures, mais ils n'avaient pas fourni la preuve que l'acide fluorhydrique peut transformer le feldspath en kaolin. Cette preuve a été fournie il y a 20 ans par COLLINS, qui exposa l'orthose aux vapeurs de *FH* et obtint un produit, dont la composition correspondait au kaolin. <sup>2)</sup>

On y prêta peu d'attention. Même RÖSLER n'a pas mentionné spécialement l'expérience et n'en donna aucun détail, de sorte qu'il y a deux ans MAX BAUER <sup>3)</sup> dut rappeler encore une fois, que c'est COLLINS qui

<sup>1)</sup> *Neues Jahrb. f. Mineral. Geol. u. Palaeont.* XV, Beilageband 1902.

<sup>2)</sup> D'après la formule de l'orthose ( $Al_2 O_3 . 6 Si O_2 . K_2 O$ ) on calcule:

Silice	Alumine	Potasse	Soude	Eau
75,71 % $Si O_2$	12,62 % $Al_2 O_3$	11,06 % $K_2 O$	—	—

COLLINS trouva dans l'orthose sur lequel il opéra:

63,71 % $Si O_2$	19,76 % $Al_2 O_3$	13,61 % $K_2 O$	2,26 % $Na_2 O$	traces
------------------	--------------------	-----------------	-----------------	--------

On calcule d'après la formule de la kaolinite ( $Al_2 O_3 . 2 Si O_2 . 2 H_2 O$ ):

46,4 % $Si O_2$	39,49 % $Al_2 O_3$	—	—	13,95 % $H_2 O$
-----------------	--------------------	---	---	-----------------

COLLINS trouva dans son expérience:

44—49 % $Si O_2$	35—40 % $Al_2 O_3$	0,12—0,23 % $K_2 O$	trace de $Na_2 O$	14—15 % $H_2 O$
------------------	--------------------	---------------------	-------------------	-----------------

<sup>3)</sup> *Chem. Centrbl.*, août 1908, I, 982.

donna le premier la preuve expérimentale de cette théorie de la formation du kaolin.

Mais dans ces derniers temps la théorie de RÖSLER, qui fut également défendue par WEINSCHENK et à laquelle MAX BAUER se rallia, fut cependant attaquée par d'autres auteurs. MITSCHERLICH et HOCHSTETTER (voir plus haut) avaient expliqué la formation du kaolin par des marais. Actuellement STREMMÉ,<sup>1)</sup> WÜST et SELLE sont revenus à l'ancienne idée de RAMANN, d'après laquelle le kaolin est en rapport génétique avec le lignite; la kaolinisation de la roche se produirait sous une couche tourbeuse (lignite éocène ou miocène de la période tertiaire), sous l'action d'acides humiques et d'acide carbonique. Ce serait d'après eux une décomposition ordinaire et normale de haut en bas. L'acide carbonique serait le principal agent décomposant, et le feldspath donnerait le kaolin sous forme d'une terre grise, raison pour laquelle RÖSLER appelle cette théorie la théorie de la terre grise (Granerde-Theorie). STREMMÉ mentionne, qu'il a observé cette formation de kaolin en Saxe, près de Halle, Meissen et Bautzen; dans l'Erzgebirge, dans la Rhön, au Vogelsberg, dans le Harz. Il nie la formation pneumatolytique et la formation par des sources thermales. Il accorde toutefois que la formation sous des marais n'explique pas tous les cas de kaolinisation, mais il soutient que dans une matière tourbeuse, comme le lignite, on trouve la plupart des facteurs les plus capables de dissoudre  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  et les alcalis de la roche et de les éliminer jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le kaolin.

WÜST et SELLE attribuent la décomposition blanche des porphyres à une kaolinisation. STREMMÉ pense même, que c'est un fait établi depuis longtemps, que des gisements de kaolin passent en profondeur à une roche massive, et que par conséquent ils résultent d'une décomposition qui se produit progressivement de haut en bas. Aussi WÜST croit-il avoir observé à une profondeur de 14 m. la transition du kaolin à la roche primitive. Mais, ce que STREMMÉ tient pour un fait établi depuis longtemps, RÖSLER le considère comme pas démontré du tout.

Pour ce qui regarde la décomposition blanche des porphyres, *en premier lieu* on n'a pas toujours trouvé (comme le fait remarquer BARNITZKE) du véritable kaolin dans le sens des minéralogistes, mais le produit d'un

<sup>1)</sup> STREMMÉ, *Zeitschr. prakt. Geologie*, 16, 122—28, 1908. RÖSLER, *ibidem*, 16, 251—54, 1908. STREMMÉ, *ibidem*, 16, 443—45, 1908.

processus de lessivage continu. Bien souvent on a pris de la séricite pour du kaolin. Cependant une difficulté reste pour BARNITZKE, c'est que les minéraux concomitants, admis par RÖSLER, existent déjà tous dans la roche primitive, en particulier le *graphite*. On a même observé le graphite dans une fente étroite, nettement limitée (large de 1 à 2 cm.). Il fait également observer, que les gisements de terre à porcelaine se présentent sous forme de couvertures plates, qui passent graduellement dans la roche-sous-jacente.

Pour BARNITZKE cette dernière observation semble bien prouver, qu'il y a là une kaolinisation de haut en bas.

*En second lieu*, d'après BARNITZKE les marais suspendus des mines de lignite ne prouvent rien au point de vue de la formation de l'argile kaolinique dans ces conditions, et cela d'autant plus que leur âge est plus récent. *En troisième lieu*, l'existence d'une argile kaolineuse, mélangée de lignite, dans les couches voisines des bassins houillers, ne plaide pas non plus en faveur de ce mode de formation, ainsi que le prétend STREMMER. Car la terre à porcelaine est plus ancienne que le charbon. Sous les couches de lignite il y a des couches à argile, qui prouvent l'existence de gisements primaires de kaolin, antérieurs à l'époque du lignite. Leur formation semble prouver, qu'avant l'époque de la formation du lignite le gisement de kaolin a affleuré pendant un certain temps à la surface.

*En quatrième lieu*, pas plus qu'à Halle l'examen du gisement de Meissen ne fournit aucun appui à l'hypothèse d'une formation de kaolin par la superposition d'un marais. Il est vrai que BARNITZKE a observé une infiltration de matières humiques dans les carrières de kaolin près de Halle, où le charbon gît sur la terre à porcelaine, mais il est évident qu'une infiltration ne s'est produite qu'après la kaolinisation et a cessé dans la suite. En général les substances humiques et les humates s'y rencontrent en quantité très faible. *En cinquième lieu* les lignites ne sont pas toujours voisins des gisements de kaolin.

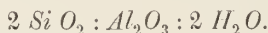
On a pourtant constaté que l'on ne connaît pas encore toutes les formes sous lesquelles le kaolin se présente, comme le croyait RÖSLER. E. GAGEL a communiqué dernièrement <sup>1)</sup>, qu'en été 1908 il a observé à Geissshubel près de Carlsbad, à l'embouchure de la source minérale de Geissshubel (source Elisabeth) un endroit (ou l'on avait entrepris

<sup>1)</sup> *Centrbl. f. Miner. Geol. Palaeont.*, 1909, pp. 429—447.

autour de l'embouchure des travaux de déblaiement, pour capter à nouveau la source à une plus grande profondeur), où les parois du canal étaient constituées par un kaolin presque blanc comme neige. La roche était du granite, complètement transformé en kaolin, mais qui avait complètement conservé sa structure granitique jusqu' à une profondeur de 50 m. Plus bas elle n'était plus reconnaissable. Le kaolin était d'un blanc de neige, friable, strié de rouge par des bandes d'oxyde de fer peu hydraté. <sup>1)</sup> L'eau de la source avait une température de 14,4° C. et était faiblement acide, avec 9,411 % d'acide carbonique par 100 cm<sup>3</sup>. (= 27,55 %) et 0,118 % de sels. En décomptant 11,32 % de silicates non décomposés et quartz, l'argile du kaolin, c'est-à-dire la *kaolinite*, contenait :

120 part. en poids  $SiO_2$  — 102  $Al_2O_3$  — 37  $H_2O$  dans le kaolin rouge.<sup>2)</sup>  
 120 „ „  $SiO_2$  — 102  $Al_2O_3$  — 38  $H_2O$  „ „ blanc.

Ces rapports correspondent à la formule du kaolin :



L'action de marais tourbeux est complètement exclue par la situation du granite. Le kaolin est d'un blanc de neige pur et non pas gris ou brun sale, comme c'est le cas lorsqu'il se trouve sous un marais ou sous la tourbe.

Ce serait là, d'après GAGEL, le premier exemple de l'action exclusive et suffisante de l'acide carbonique, comme agent de la kaolinisation à la température ordinaire. <sup>3)</sup>

On pourrait se demander cependant si la source n'est pas de date plus récente que la formation du kaolin. Il n'est pas prouvé, que la partie supérieure de la fente, avec ce qui la recouvrait, n'aient pas été enlevés par érosion et aient ainsi disparu; et il se peut que la source se soit formée bien plus tard et ait trouvé son chemin par le canal actuel. Il reste du moins assez peu probable, que de l'eau froide ait eu le pouvoir de transformer une masse granitique complètement en kaolin.

<sup>1)</sup> La couleur rouge prouve, d'après les recherches de v. BEMMELEN et de RUFF, que cet oxyde est pauvre en eau (GAGEL, p. 475).

<sup>2)</sup> 2 mol.  $H_2O$  exigent 36% en poids d'eau.

<sup>3)</sup> Dans la suite de son mémoire (pp. 469—475) STREMMER donne des considérations comparatives plus détaillées sur la composition du kaolin et de l'eau minérale.

RICHARD LANG est l'auteur qui s'écarte le plus de la théorie de RÖSLER. Il admet, en effet, que la kaolinite peut se déposer comme formation nouvelle d'une solution aqueuse, et dans ce cas on ne pourrait plus la considérer comme un produit de décomposition direct d'une roche silicatée. Il en a constaté la preuve dans le grès eaverneux de Souabe, où la chaux est dissoute par les eaux d'infiltration, en même temps que les feldspaths de la roche sont décomposés. Il doit s'être formé par là des cavités, et dans ces chambres le produit de décomposition doit s'être séparé de nouveau comme kaolinite en faisceaux, comme le montre l'examen microscopique. LANG ramène ainsi, comme GAGEL, la formation de la kaolinite à l'action d'eau froide chargée d'acide carbonique.

Cela expliquerait comment il se fait, que cette formation puisse encore se produire de nos jours, et que LANG l'ait trouvée aussi bien dans le diluvium que dans l'alluvium; elle serait donc produite par la pénétration de l'eau d'infiltration dans les profondeurs de la croûte terrestre.

Cependant, la genèse du kaolin véritable par l'action de l'acide carbonique sur le granite à la température ordinaire, conformément aux idées de GAGEL, reste encore une question douteuse. Moins probable encore est la genèse du kaolin, conformément aux idées de LANG, qui admet la solubilité de la kaolinite et le dépôt des produits de décomposition des feldspaths dans les cavités de la roche décomposée.

On doit reconnaître cependant, qu'actuellement la théorie de STREMMER compte de nouveau beaucoup d'adhérents. C'est ainsi que KURT ENDELL la considère comme confirmée par ses observations sur les produits de décomposition du basalte en Saxe, p. ex. sous les tourbières de la Röhu, et de Wolfersheim près du Vogelsberg. De même par les produits de décomposition du mélaphyre de Zwickau, sous le charbon. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Tous les dépôts de lignite et de houille reposent sur une argile gris-verdâtre. Un profil de sondage dans un champ de lignite près de Wolfersheim fournit des couches de plusieurs mètres d'épaisseur d'une argile diluviale (sous 0,80 m. d'une terre non spécifiée) et d'argiles bigarrées (noires, grises et gris bleuâtre), parmi lesquelles une couche de lignite d'environ 1 m. Le trou de sonde avait une profondeur d'environ 20 m., où il rencontrait du basalte massif. Dans le basalte décomposé on trouva aussi quelques rognons de beauxite.

Les eaux des marais contiennent des sels humiques et ont une réaction faiblement acide, par suite de l'acide carbonique dissous, que l'on peut déterminer par titration.

ENDELL communique des analyses de basalte décomposé, trouvé sous une

BARNITZKE continue à défendre la théorie de RÜSLER contre STREMMER, WÜST, SELLE (et aussi GAGEL et LANG), bien qu'il en reconnaisse les points faibles, ainsi que je l'ai dit plus haut.

Il ne s'est pas, comme STREMMER, borné à faire des observations locales et des analyses élémentaires; il a fait aussi des expériences sur l'action de l'acide fluorhydrique sur les roches. Il a enfermé un vieux porphyre et un pechstein dans une autoelave tapissée de platine, qui pouvait supporter une pression de 200 atm., et les a soumis pendant  $\frac{1}{2}$  à  $\frac{3}{4}$  h. à une température de 200 à 365° (la température critique de l'eau). Dans ces expériences la roche était réduite en poudre fine, ou bien c'étaient des lamelles de clivage, ou encore des lames très minces obtenues par polissage. La solution de *HF* avait une concentration de 1 : 10. Il n'employa pas une solution concentrée, qui aurait dissous la roche. L'action fit disparaître complètement la biréfringence. S'il y avait du *CaO*, il se formait aisément *CaF<sub>2</sub>*. L'auteur n'observa pas de formation de minéraux, donc aucun des minéraux accessoires, dont il sera question à la page 313. Il ne constata d'ailleurs pas de kaolinite. Parfois il se sépara de la silice amorphe. Le résultat n'était donc pas aussi décisif que l'était celui de l'épreuve de COLLINS avec l'orthose.

Mais tout ce qui s'applique au kaolin de Halle, Meissen et Bautzen ne peut pas être généralisé. Le kaolin se présente en des endroits tout à fait différents, de sorte que, selon BARNITZKE, on doit accepter provisoirement sans restriction une formation pneumatolytique du kaolin.

Si nous passons en revue les manières de voir qui ont été exprimées, nous devons attacher beaucoup d'importance aux observations et aux avis de STREMMER, GAGEL et d'autres, et nous devons encore toujours nous demander, si la formation du kaolin aux dépens du granite, du porphyre quartzeux etc., ne résulterait pas d'une décomposition ordinaire de

couche de tourbe et sous les lignites, ainsi que de mélaphyre décomposé sous la houille. Mais ces analyses ne nous apprennent pas grand'chose, car ce sont des analyses élémentaires (ce qu'on appelle Bausehanalysen), tout comme celles du basalte non modifié; ou n'a donc pas déterminé quelles sont les proportions des éléments **A**, **B** et **C** (voir p. 288) dans la roche transformée. La composition de cette roche reste donc inconnue.

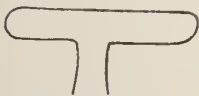
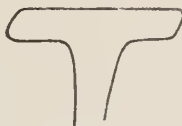
Bien qu'il existe du kaolin dans le produit de la décomposition, les recherches d'ENDELL n'ont pas encore établi, si ce kaolin est à tous les points de vue du véritable kaolin, dans le sens des minéralogistes, et correspond par son poids spécifique et son indice de réfraction au kaolin pneumatolytique.

haut en bas, bien qu'à côté de cela une formation pneumatolytique dans les crevasses de la croûte terrestre doive être considérée comme établie.

Mais la question reste ouverte, si dans les cas mentionnés il existe une relation avec la genèse du kaolin, ou si l'explication doit être cherchée ailleurs.

Les lignites de Halle, Meissen, Bautzen etc. sont probablement plus jeunes, c. à d. déposés plus tard que le kaolin. Le kaolin du canal, d'où sort actuellement la source Elisabeth, peut être plus ancien que l'époque, à laquelle la source s'y est frayé un chemin, et il se peut que là les couches, qui ont recouvert le puits, aient été rasées.

De plus on peut se demander si dans la formation du kaolin aux dépens du granite, porphyre quartzifère, pechstein etc., la décomposi-

3<sup>e</sup> filon2<sup>e</sup> filon1<sup>er</sup> filon

tion ordinaire peut avoir lieu de haut en bas, et si l'existence en couches et la transition graduelle de la roche primitive en kaolin est compatible, aussi bien avec une genèse par processus pneumatolytique qu'avec une décomposition ordinaire. On ne peut pas toujours s'en apercevoir immédiatement.

Il est toutefois possible de comprendre, dans bien des cas, l'existence de nids de kaolin et d'une transition graduelle de la roche primitive en kaolin, lorsque celui-ci semble avoir pris naissance par *décomposition ordinaire*, alors qu'en réalité il résulte d'un *processus pneumatolytique*.

D'abord: lorsqu'on en a découvert un filon ou un reste de filon dans la roche. Il faut alors que des gaz fluorés aient pénétré dans une fissure de la croûte terrestre et aient agi par voie pneumatolytique. Ces gaz

peuvent avoir soulevé la roche et s'être répandus dans le sens horizontal. Ce soulèvement et cet épanchement peuvent s'être répétés à divers niveaux et à diverses distances horizontales. Diverses causes peuvent avoir eu pour effet de faire disparaître l'épanchement horizontal. C'est ainsi qu'on peut trouver des nids de kaolin, qui actuellement ne sont *isolés qu'en apparence*, et proviennent cependant de véritables processus de décomposition kaolinique. Le dessin ci-joint (page précédente) en donne une représentation schématique.

Les gisements kaolinieux dans ces fentes peuvent être entourés d'un manteau, qui forme la transition de la roche primitive au kaolin. En ces endroits la roche n'est que partiellement altérée, tout comme dans la décomposition ordinaire. On pourrait expliquer de cette façon le cas d'une transition, qui aurait l'apparence de la décomposition ordinaire.

Toutes ces considérations peuvent servir à expliquer, que ce n'est pas une chose facile, que de décider si l'on a affaire à une décomposition ordinaire ou à une décomposition pneumatolytique; aussi n'est-il pas étonnant que les avis à ce sujet soient fort différents.

---

Mais, quelle que soit l'explication que l'on admette pour la formation du kaolin, on doit encore trouver la cause du fait, que dans la décomposition ordinaire il se forme à côté du silicate **A** un silicate kaolinieux **B**, dont la composition est variable et dont la formule n'est qu'*approchée* de la formule  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , alors que, comme GAGEL l'a encore confirmé dernièrement (voir p. 310) le kaolin correspond exactement à cette formule.

### 3. *Les nouveaux minéraux qui dans la théorie de Rösler prennent naissance dans la formation du kaolin.*

D'après RÖSLER les processus pneumatolytiques-thermaux donnent naissance, à côté du kaolin, aux nouveaux minéraux suivants :

Topaze, tourmaline, fluorine, cryolite, nontronite, pyrites, blends, cassinérite, quartz et silex corné. Voici quelle en est la genèse.

La topaze et la tourmaline proviennent de l'action de l'acide fluorhydrique et du fluorure de bore, probablement aussi du fluorure de silicium, sur les silicates de la roche. Pour la topaze une partie de l'oxygène de l'alumine est remplacée par du fluor. La tourmaline con-

tient des silicates des bases  $R_2O$ ,  $RO$ ,  $R_2O_3$  avec 10 %  $B_2O_3$  et 0,5 à 1,2 % de fluor. Le fluorure de calcium s'est formé aux dépens de *FVII* et de la chaux des silicates. En agissant sur l'alumine et la soude des silicates, *FVII* a formé du fluorure d'aluminium et du fluorure de sodium, qui se sont réunis pour former la cryolite ( $Al_2F_6 \cdot 3NaF$ ). La nontronite est une kaolinite, où l'alumine est remplacée par de l'oxyde de fer. Le quartz se sépare lors de la dissolution du feldspath et se dépose de nouveau sous forme cristalline.

Il s'est produit en outre des processus de réduction, qui ont formé de l'*hydrogène sulfuré* aux dépens de vapeurs d'acide sulfurique et d'acide sulfureux. L'*hydrogène sulfuré* a donné naissance à des sulfures, pyrite et marcasite. Des eaux thermales ont donné du sulfate de plomb et ensuite de la galène et de l'énargite ( $4CuS \cdot Cu_2S \cdot As_2S_3$ ). La galène a donné naissance à de l'anglésite ( $PbSO_4$ ) secondaire.

L'*acide carbonique*, qui joue un rôle si important dans les éruptions volcaniques, a transformé les sels ferriques réduits en carbonate de fer, et c'est de là que provient le fer spathique, que l'on trouve p. ex. à Passau.

Les *hydrocarbures* ont exercé aussi leur action, et d'intenses processus de réduction les ont transformés, d'après RÖSLER, en *graphite*, que l'on trouve dans les gisements de kaolin (p. ex. en Moravie); mais nous ne sommes pas encore en état de décrire cette réduction, ni encore moins de l'expliquer. Il est vrai que c'est cette formation nouvelle de graphite qui est la plus contestée.

A l'exception de quelques processus secondaires, tous ceux dont nous venons de parler peuvent être comptés parmi les processus pneumatolytiques thermaux.

Des processus d'oxydation secondaires ont également joué un rôle; car dans les gisements de kaolin nous trouvons  $MnO_2$  ou  $Mn_2O_3$  comme produits d'oxydation de sels manganeux dans les silicates.

Les éruptions volcaniques ne se sont pas seulement produites dans les formations les plus anciennes, comme on le croyait autrefois, mais à toutes les époques géologiques. Mais il est hors de doute que l'activité postvolcanique était beaucoup plus violente autrefois que dans les périodes récentes.

On a encore trouvé dans le kaolin de petites quantités de nombreux minéraux, dont il n'est *pas certain* s'ils ont existé primitivement dans la roche ou s'ils se sont formés lors de la kaolinisation. Il est possible

qu'ils puissent renseigner sur l'origine et la nature de la roche, mais on ne saurait établir avec certitude s'ils se sont formés par un processus pneumatolytique. D'ailleurs la plupart de ces minéraux peuvent se présenter comme *minéraux de contact*.<sup>1)</sup>

Les minéraux accessoires, que l'on peut considérer comme minerais, sont la cassitérite, la chalcopyrite, la blende, la bismuthine.

#### 4. La décomposition (formation) kaolinique dans les nids à kaolin.

Suivant la théorie de RÖSLER, la formation du vrai kaolin ne procède pas, comme la décomposition ordinaire et la décomposition latéritique, à partir de la surface et n'a pas eu lieu à l'air libre. Elle n'est pas précédée par une fragmentation mécanique de la roche et se produit progressivement en diverses étapes successives. La roche solide subit en bloc une transformation chimique profonde. Toutes les parties sont attaquées à la fois et kaolinisées dans un bain de vapeur chaude ou liquide. Aussi cette kaolinisation pénètre-t-elle très profondément, et à Ceylan on l'a observée jusqu' à 100 m., et suivant WEINSCHENK même jusqu' à 400 et 500 m. Elle se produit dans des fissures dans la croûte terrestre, où pénètrent les gaz fluorifères. Aussi le kaolin forme-t-il des nids lenticulaires ou des blocs, qui peuvent être très volumineux.

L'orthose et l'albite perdent (comme on l'a vu plus haut) 4 mol.  $SiO_2$  ainsi que leur potasse et leur soude. Des plagioclases la chaux et la magnésie sont enlevés avec autant de  $SiO_2$ , qu'il n'en reste plus que 2 mol. Dans tous les silicates il ne reste plus que 2 mol.  $H_2O$  ou bien 2 mol. sont absorbées. C'est ainsi que prend naissance l'argile kaolinique

<sup>1)</sup> Je compte parmi ces minéraux le xénotime (phosphate d'yttrium) et la monazite (phosphate de cérium), où le cérium est partiellement remplacé; puis la sillimanite et le disthène ( $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ); le chrysobéryl (aluminat de béryl); le grenat ( $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3CaO$ ); le rutile et l'anatase ( $TiO_2$ ); la titanite (un quadrisilicate de chaux siliciée et titanée); la scapolite (un silicate double de calcium et d'aluminium, analogue à l'anorthite); la staurotide ( $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 3FeO \cdot H_2O$ ); enfin la hornblende.

Dans le grenat le *Ca* est remplacé en plus ou moins grande partie par *Mn*, *Mg*, *Fe*.

On sait que les minéraux de contact prennent naissance par contact des roches ignées ou éruptives avec une roche sédimentaire. La roche sédimentaire forme alors des excretions cristallines. La roche en voie de solidification est moins influencée et subit des transformations moins profondes.

ou céramique, une terre qui est réfractaire et ne contient pas de potasse assimilable, ce qui la rend stérile.

Nous ne savons pas encore, quels sont les silicates qui sont attaqués le plus facilement ou les premiers par les agents kaolinisants; p. ex. si la leucite ou la scapolite peuvent former du kaolin. Et puis la microcline est-elle attaquée?

A côté d'une orthose complètement kaolinisée, RÖSLER observa de la microcline fraîche et conclut de là, que la microcline ne peut pas subir la décomposition kaolinique, bien qu'elle ne se distingue de l'orthose que par sa structure triclinique. Si cette conclusion est exacte, elle est encore absolument inexpiquée.

Lorsque l'action des agents kaolinisants est arrivée au point, qu'il s'est formé du kaolin, une nouvelle action peut commencer et l'alumine peut être attaquée elle-même par le fluor; c'est alors que se forment la topaze, la tourmaline et les autres minéraux accessoires. Si la pénétration des gaz fluorés cesse, il ne se forme pas de nouveaux minéraux, ainsi qu'on l'a souvent constaté. Alors les cavités dans les fentes sont remplies uniquement de kaolin.

Cette action nouvelle, dont je viens de parler, se produit dans les fentes étroites, où pénètrent les gaz. On voit alors qu'il s'est formé dans le granite, le gneiss, le porphyre quartzifère, la roche schisteuse (p. ex. le grauwacke schisteux) des filons remplis de grains de topaze, tourmaline, quartz, pyrite et minerais, comme la cassitérite, la chalcopyrite, la blende, la galène, la bismuthine. Il peut arriver d'ailleurs que la fente comblée par ces produits s'ouvre de nouveau et qu'une partie du filon soit à nouveau dissoute. Il se forme alors de nouveaux canaux, où pénètrent les nouveaux gaz. Dans ces conditions les filons dans les fissures ne peuvent pas être constitués symétriquement sur les deux parois.

On trouve beaucoup plus de nids et de blocs de kaolin que de minéraux accompagnant le kaolin. Ces derniers forment une couche de quelques centimètres ou millimètres, tandis que la couche de kaolin a quelques mètres d'épaisseur. Comparativement au kaolin la proportion des minéraux accessoires n'est que de quelques pourcents ou même une fraction de 1%. Dans le district St. Austin en Cornouailles <sup>1)</sup> les mines

<sup>1)</sup> La production des mines d'étain de Cornouailles a été de 1750 tonnes en 1903, alors que le déchet était de 100 000 tonnes; le rendement était donc de 1,75 % des masses remuées.

de cassitérite sont déjà épuisées, alors que le rendement en kaolin est encore considérable.

Les grands gisements de kaolin de la Chine, du Japon, de l'Allemagne (Saxe, Passau, Halle) et de la France (St. Yrieix) fournissent encore toujours la véritable matière première pour l'industrie de la porcelaine.

En comparaison de la puissance des gisements de kaolin le rendement des minerais qui accompagnent le kaolin (étain, cuivre etc.) est *relativement* faible. D'une façon absolue il est pourtant très considérable, parce que la masse rocheuse, d'où ces minerais ont été extraits, est si extraordinairement grande.

Les eaux thermales, qui contiennent encore un peu d'hydrogène fluoré ou des fluorures volatils, peuvent encore continuer à faire subir leur action. C'est ainsi que les eaux de Carlsbad ont encore eu une action kaolinisante, quoique faible, sur le granite d'une brèche.

Lorsque les matériaux remplissant une fente à kaolin ont été enlevés par l'eau, ils peuvent être transportés dans une couche alluviale.

Le kaolin peut encore se présenter à l'état de pseudomorphose, p. ex. sous forme d'orthose, de scapolite, de leucite, de béryl et de topaze. La dureté de ce kaolin pseudomorphique varie entre celle de la craie et celle du calcaire compacte.

##### 5. *La kaolinite.*

Il semble que le kaolin soit amorphe au moment de sa formation, mais par addition d'eau il devient rapidement cristallin. Ce n'est que dans ces dernières années qu'en examinant le kaolin avec plus d'attention, on a trouvé que le kaolin peut être cristallin et qu'il contient alors 2 mol.  $H_2O$ . Autrefois on le tenait pour anhydre. Dans les *Eléments de minéralogie* de NAUMANN, et même jusque dans la dixième édition de l'ouvrage de ZIRKEL, de 1877, le nom de *kaolinite* manque encore et sa forme n'est pas indiquée. Ce n'est que dans ces dernières années, vers la fin du 19<sup>e</sup> siècle, que le nom est cité, comme celui d'un nouveau minéral, trouvé dans des géodes des mines de Colorado <sup>1)</sup>, et dont la composition est  $2 Si O_2 . Al_2 O_3 . 2 H_2 O$ . Sous le microscope on a trouvé des grains microcristallins d'une grosseur de  $\frac{7}{100}$  à  $\frac{1}{1400}$  mm.

<sup>1)</sup> Découvert par JOHNSTON et BLAKE en 1887.

A Colorado on a observé une grosseur de  $\frac{1}{10}$  mm. et trouvé que les cristaux sont monocliniques.

Le kaolin n'est pas plastique. Pourtant, si les eaux atmosphériques pénètrent dans un nid de kaolin, celui-ci les absorbe et devient plastique. On peut alors le pétrir et lui donner des formes, que l'on peut cuire dans un four à porcelaine.

#### 6. *La distinction entre le kaolin et les autres produits de décomposition.*

Autrefois on confondait souvent les produits de la décomposition kaolinique et de la décomposition ordinaire, parce qu'ils se présentent à côté les uns des autres et souvent mélangés, et que l'on ne connaissait pas de bons caractères distinctifs.

A une formation de kaolin peut succéder plus tard une décomposition ordinaire. On doit donc examiner minutieusement le contenu d'un nid ou d'une couche de kaolin, pour être certain qu'ils sont formés de véritable kaolin et non d'un autre produit de décomposition. C'est ainsi que les couches fertiles près de Halle et Möglin ne sont pas du kaolin, mais du loess, bien qu'elles soient voisines des nids de kaolin.

On peut parfois déduire de la présence ou de l'absence de certains minéraux que la décomposition est kaolinique ou non. La nontronite, que l'on rencontre souvent, indique une formation kaolinique. De même le manque d'apatite ou de muscovite prouve que l'on a affaire à du kaolin, car ces minéraux ne résistent pas aux agents kaolinisants, alors qu'ils résistent parfaitement, au contraire, à ceux de la décomposition ordinaire.

On conçoit que la coexistence des produits de la décomposition ordinaire avec le kaolin a dû provoquer de nombreuses erreurs, et que ces erreurs ont fait beaucoup de tort à la théorie de la kaolinisation proposée par RÖSLER. Elles ont d'ailleurs conduit à des idées très diverses, concernant la genèse du kaolin, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

#### 7. *Conclusion.*

Vu le manque d'accord des géologues au sujet 1°. de la façon dont les couches de kaolin se présentent, 2°. de leur âge, 3°. de leur mode de formation, 4°. du gisement primaire et secondaire du kaolin, nous pouvons uniquement conclure, que la formation du véritable kaolin est

un point, qui présente encore beaucoup d'incertitudes et qu'elle a eu lieu probablement de diverses façons. Mais c'est la formation pneumatolytique, conformément aux idées de RÖSLER, qui a une grande probabilité <sup>1)</sup>, bien qu'il soit encore très probable que le véritable kaolin se forme aussi par une décomposition ordinaire.

---

A la fin de ce mémoire, je remplis un agréable devoir, en exprimant au jeune minéralogiste et géologue M. le Dr. VAN DER VEEN, conservateur du musée de géologie de l'Université de Leyde, mes sincères remerciements pour la façon dont il m'a aidé dans le chapitre V relatif à la formation du kaolin. C'est à lui que je dois la plupart des idées, qui sont exprimées aux pages 313 et 314.

*Leyde*, 30 janvier 1910.

---

<sup>1)</sup> Il est certainement remarquable, que RÖSLER et STREMME arrivent à la même conclusion (*Zeitschr. prakt. Geolog.*, 17, 254 et 445). RÖSLER écrit à la page 259, qu'en fin de compte la théorie de STREMME „*vor wie nach unbewiesen in der Luft schwebt*”, et STREMME dit, à la page 445, que la théorie de RÖSLER „*vor wie nach unbewiesen in der Luft schwebt*”; ils se servent donc exactement des mêmes termes aimables.

DÉTERMINATION DE L'EFFET THOMSON DANS LE FER  
À DIVERSES TEMPÉRATURES,

PAR

A. AALDERINK.

RECHERCHES FAITES AU LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE GRONINGUE  
Directeur: le Prof. H. HAGA.

I. *Introduction.*

Lorsqu'un courant électrique traverse un conducteur, présentant une chute de température, ce courant développe dans le conducteur, outre la chaleur de JOULE, une deuxième quantité de chaleur, qui résulte de l'inégalité de température aux divers endroits.

Cet effet électrothermique, appelé effet THOMSON d'après celui qui l'a découvert, est proportionnel à l'intensité du courant et à la chute de température. Son signe varie d'un métal à un autre; il peut être positif ou négatif suivant que le courant, allant d'un endroit plus chaud à un endroit plus froid, produit une élévation ou un abaissement de température.

Après les premières recherches de LORD KELVIN, divers expérimentateurs ont entrepris des mesures quantitatives sur différents métaux. Mais ils se sont heurtés à cette difficulté, qu'en même temps que l'effet à mesurer, excessivement faible, de grandes quantités de chaleur entrent en jeu, sous forme d'effet JOULE et de conductibilité calorifique.

TAIT <sup>1)</sup> et AVENARIUS <sup>2)</sup> supposèrent que la quantité de chaleur, développée par unité d'intensité de courant et de chute de température, serait proportionnelle à la température absolue. Mais les premières mesures grossières montrèrent immédiatement que le fer se comportait d'une façon s'écartant considérablement de cette loi, et les déterminations qui suivirent prouvèrent clairement l'inadmissibilité de l'hypothèse de TAIT et AVENARIUS.

<sup>1)</sup> TAIT, *Pogg. Ann.*, 1874, p. 427.

<sup>2)</sup> AVENARIUS, *Pogg. Ann.*, 1873, p. 175.

## II. Méthode de recherches et disposition des expériences.

Les déterminations de l'effet Thomson dans le fer, dont la description va suivre, font partie d'une série de recherches, ayant pour but de réunir les données thermiques et électriques, nécessaires pour la théorie d'une chaîne thermoélectrique déterminée: la chaîne fer-mercure.

Ce programme, annoncé autrefois par M. le prof. HAGA, comprend c. a. la mesure de l'effet THOMSON dans les deux métaux, la détermination de l'effet PELTIER au contact et des pouvoirs conducteurs des deux substances pour la chaleur et pour l'électricité.

Les mesures d'effet THOMSON effectuées par M. HAGA <sup>1)</sup> et poursuivies plus tard, suivant une méthode modifiée, par SCHOUTE <sup>2)</sup>, forment le commencement de cette série; les déterminations qui vont être décrites continuent la série; les mesures d'effet PELTIER au contact fer-mercure sont en voie de préparation, et les recherches relatives aux pouvoirs conducteurs électrique et calorifique doivent encore être commencées.

Dans la détermination de la constante de THOMSON dans le fer, j'ai suivi en principe la méthode qui est la base des mesures de SCHOUTE. Dans une partie théorique de son travail, SCHOUTE effectue l'intégration des équations différentielles de VERDET, dans le cas spécial de deux conducteurs cylindriques, traversés en sens contraires par un courant électrique, dans le même sens par un courant thermique.

Si l'on représente respectivement par  $\Delta_{Th} U$  et  $\Delta_J U$  les élévations de température, produites par les simples effets THOMSON et JOULE, on trouve qu'en un point situé à égale distance des deux sources de chaleur

la constante de THOMSON est  $\sigma = \frac{i w}{J q \frac{l}{U}} \cdot \frac{\Delta_{Th} U}{\Delta_J U}$ , où  $i$  est l'intensité de

courant,  $w$  la résistance spécifique,  $J$  l'équivalent mécanique de la calorie,  $q$  la surface de section des tiges,  $l$  la longueur comprise entre les deux domaines de température constante et  $U$  la différence de température entre les extrémités. <sup>3)</sup>

Nous admettons que pour chacune des tiges l'allure de la courbe de

<sup>1)</sup> H. HAGA, *Ann. de l'Ec. Polytechn. de Delft*, 1885, p. 145; 1887, p. 43.

<sup>2)</sup> C. SCHOUTE, ces *Archives*, (2), 12, 175, 1907.

<sup>3)</sup> La formule donnée par SCHOUTE (p. 179) contient au dénominateur le facteur 2, parce que  $\Delta_{Th} U$  y représente le double de l'effet Thomson.

température est linéaire vers le milieu et qu'au milieu même la chute de température est égale à  $\frac{U}{l}$ .

Les déterminations de l'effet THOMSON dans le fer ont été effectuées, pour des limites de température variables, toujours à une même intensité de courant de 12 amp. environ.

La mesure de résistance aux diverses températures exigea une étude spéciale, ainsi que l'examen des propriétés thermoélectriques des couples platine-fer, qui servirent à la détermination de toutes les températures.

Cependant la valeur du quotient  $\frac{\Delta_{Th} U}{\Delta_J U}$  est indépendante de ces recherches, car, la résistance restant constante dans la mesure des deux effets, il suffit de faire le rapport des écarts galvanométriques produits par les thermocourants.

Mais comme l'effet THOMSON est beaucoup plus faible que l'effet JOULE, l'erreur relative sera beaucoup plus faible dans le dernier que dans le premier.

Pour obvier à cet inconvénient, j'ai combiné autant que possible les déterminations d'effet Thomson avec une seule détermination d'effet Joule.

Dans les déterminations de la chute de température le pouvoir thermoélectrique du couple platine-fer reste provisoirement indéterminé, tout comme dans la détermination de la température au point milieu; mais la sensibilité du galvanomètre fut contrôlée de temps en temps au moyen d'un couple maillechort-platine, produisant, pour une différence de température constante, des écarts donnant les variations quotidiennes de la sensibilité.

Dans mes recherches préliminaires j'ai employé des tiges en fer cylindriques de 23 cm. de longueur et 0,7 cm. de diamètre; ces tiges sont reliées à une extrémité par une jointure bien conductrice et baignées par un liquide bouillant; les extrémités libres, baignées par de l'eau courante, portent les fils adducteurs du courant principal.

Chaque tige porte en son milieu trois petits trous de 0,4 mm. de diamètre et distants d'environ 1 cm.; ces petits trous sont traversés par des fils de platine. Il y a ainsi 6 contacts thermoélectriques opposés deux à deux; un 7<sup>e</sup> contact, établi dans le bain chaud, sert à mesurer la différence de température entre ce point et les milieux des tiges. On connaît de cette façon la température pour laquelle on détermine la

constante de THOMSON, en partant de la température la plus élevée, qui est mesurée directement.

Des trois autres paires de fils les extrêmes servent à la mesure de la chute de température vers le milieu. A cet effet les fils extrêmes de chaque tige, prise séparément, sont reliés de façon à former une chaîne fermée.

Les contacts du milieu des deux tiges sont combinés entr'eux et forment, avec une partie du circuit du courant primaire, un thermoélément, dont les variations d'intensité correspondent au quadruple de l'effet THOMSON, lorsque le courant principal est renversé dans les deux tiges, et au double de l'effet JOULE, lorsque le courant est lancé séparément dans chacune des tiges.

Afin de les garantir contre les courants d'air, les tiges sont enveloppées d'un manteau à vide. Comme tel, je me suis d'abord servi d'un cylindre de verre qui, pourvu en dessous de 6 trous pour laisser passer les fils de platine, était fermé aux deux bouts par d'épaisses plaques de laiton, auxquelles pouvaient se visser les baignoires thermostatiques.

J'ai eu beaucoup de peine à obtenir l'étanchéité parfaite des divers raccords. Le plus facile fut d'obturer les trous livrant passage aux fils de platine, où il suffisait de verser un gâteau de picéine. Le cylindre de verre fut mastiqué à la cire à cacheter dans ses bouts en laiton, qui le recouvraient en partie d'un rebord creux, où une circulation d'eau devait garantir la cire contre une élévation de température.

La plus grande difficulté se présentait aux endroits où les tiges passaient de l'espace vide dans les baignoires. Du côté froid l'étanchéité pouvait encore s'obtenir aisément à l'aide d'un mastic isolant, mais, lorsque je constatai que celui-ci ne résistait pas aux liquides chauds, les tiges furent soudées à l'argent dans la paroi en laiton, de sorte que le courant principal, pour passer d'une tige de fer à l'autre, se frayait en partie un chemin à travers le laiton.

Mais je reconnus bientôt, qu'avec l'appareil ainsi construit on ne pouvait pas s'attendre à de bons résultats. Les soudures dans le laiton, qui faisaient partie du circuit dans la mesure de l'effet Thomson, présentaient des effets thermoélectriques tellement irréguliers, que l'effet à mesurer s'en trouvait complètement effacé. Il est vrai que ces effets pouvaient être diminués en établissant, dans le bain de chauffage, un pont entre les tiges; mais, bien que les plus grandes perturbations se produisissent maintenant dans le „shunt” ainsi formé, les irrégularités

dans la chaîne avaient encore une influence telle, qu'il fallut chercher le moyen d'isoler aussi les tiges dans leur passage à travers la paroi du bain chaud.

A cet effet il fallait trouver une substance isolante, obturant parfaitement les ouvertures et résistant aux liquides thermostatiques. Les essais, faits avec une espèce de caoutchouc <sup>1)</sup> résistant à des températures relativement élevées, serré dans des vis en laiton, donna de bons résultats pour l'eau bouillante, mais ces bouchons ne résistaient pas aux autres liquides, qui filtraient dans l'espace évacué.

D'ailleurs le retour du liquide froid provenant de la condensation des vapeurs faisait que la température des extrémités reliées des tiges n'était pas suffisamment constante, et même par de longs réfrigérants en verre, avec une courte circulation d'eau au bout, le liquide en reflux n'était pas suffisamment chauffé avant de rentrer dans le bain pour maintenir l'équilibre thermique.

Ces inconvénients furent évités en entourant les extrémités des tiges par un bain d'air, qui les soustrait à l'influence de petites variations de température des bains thermostatiques et qui garantit en outre les bouchons en caoutchouc contre l'action des liquides.

Enfin, le manchon de verre, qui se cassait souvent par suite d'échauffements inégaux, fut remplacé par un manchon en laiton, nickelé à l'intérieur pour diminuer la perte de chaleur par rayonnement.

Guidé par l'expérience acquise, j'ai fait construire comme faces latérales des pièces de fonte en bronze <sup>2)</sup>, pourvues en leur milieu d'une portion saillante vers l'extérieur; c'est dans cette portion saillante que furent forés, l'un à côté de l'autre, les deux trous donnant passage aux barreaux. A l'extérieur ces couvercles étaient munis de trous, pour visser les bains en même temps que les manteaux intérieurs; un anneau de clingérite <sup>3)</sup> assurait l'étanchéité des joints. Plus tard, lorsque je reconnus que cet obturateur ne résistait pas à des liquides à point d'ébullition élevé, le manteau intérieur fut soudé au manteau extérieur du bain, du moins pour le bain de haute température.

Aux températures élevées la couverture de picéine sur les 6 trous des barreaux dut également être remplacée par une matière moins aisément

---

<sup>1)</sup> Fournie par la firme C. JANICKE & Co., Kalverstraat 109 à Amsterdam.

<sup>2)</sup> Suivant les indications de MM. H. H. VONK et SIPS, mécaniciens constructeurs au laboratoire de physique de Groningue.

<sup>3)</sup> Un matériau formé de papier d'asbeste imprégné de minium.

fusible. A cet effet j'employai d'abord de la glu marine et lorsque celle-ci aussi eéda, les fils de platine furent scellés dans du verre, passés à travers la paroi, et les ouvertures furent bouchées au moyen de cire à cacheter, recouverte d'un gâteau durci de céruse pétrie à la glycérine, une mixture résistant à  $270^{\circ}$ .

La fig. 1 (pl. XI) représente l'appareil, tel qu'il fut employé pour les mesures, en section médiane horizontale et à la moitié de la grandeur naturelle.

L'appareil se compose essentiellement de trois parties: la chambre à vide au milieu et de part et d'autre les bains thermostatiques froid ( $KB$ ) et chaud ( $WB$ ). La chambre centrale est évacuée au moyen d'une pompe pneumatique, reliée au tube  $L$ ; elle est formée par un manteau cylindrique  $M$  en laiton nickelé, et les deux pièces en fonte de bronze  $G$ , qui glissent par leur réfrigérants annulaires  $K$  sur les bords du cylindre, auxquels ils sont mastiqués.

Le cylindre et ses pièces latérales sont reliés solidement au moyen de 4 tiges, qui ne sont pas représentées dans la figure.

Le bain froid  $KB$  présente un manteau intérieur libre, qui s'applique sur la pièce médiane, en même temps que le manteau extérieur du bain, au moyen de 6 vis et par l'intermédiaire de deux anneaux de elingérite; les vis prennent dans des trous, forés dans des épaisissements internes du couvercle.

Le plupart du temps il circulait un courant d'eau froide entre les manteaux intérieur et extérieur du bain. Mais dans la série V de mesures e'est la température d'ébullition de l'eau qui était la température inférieure. Pour l'obtenir les tubes d'adduction et d'abduction de l'eau froide furent enlevés et un réfrigérant à reflux fut introduit par une ouverture dans la partie supérieure du manteau extérieur.

Pour une raison qui a déjà été mentionnée le bain chaud, qui servait uniquement à l'ébullition de liquides, a été soudé au manteau interne et porte un réfrigérant en laiton, qui y est vissé et se prolonge en un réfrigérant en verre, à manteau d'air et circulation d'eau au bout.

Afin d'éviter les soubresauts des colonnes liquides en reflux, les réfrigérants sont inclinés; la partie inférieure est d'ailleurs enveloppée de laine, de sorte que les produits de condensation sont préalablement chauffés pendant leur retour vers le bain.

Les faces terminales des deux bains sont munies d'ouvertures sous forme de tubes en laiton passant par des boîtes à étoupe; il y en a une

du côté du bain froid et deux du côté du bain chaud. Ces tubes sont soudés à forte soudure au manteau intérieur, et extérieurement ils sont obturés par des tampons d'asbeste  $a$ , destinés à empêcher des circulations d'air. C'est par ces tubes de laiton que du côté du bain froid les fils adducteurs du courant principal pénètrent dans la chambre à air, où ils aboutissent à de petites plaques, vissées aux bouts des barreaux  $AA'$ .

Les tubes du bain chaud servent respectivement à l'introduction du thermoélément  $T\theta$  et du fil adducteur  $II_J$  du courant principal pour l'effet JOULE; ce fil aboutit avec le fil de platine  $P_4$  au pont  $BB'$ . A l'intérieur de ces tubes en laiton il y a des tubes en verre, empêchant le contact des fils conducteurs, non isolés.

Les deux barreaux de fer  $AB$  et  $A'B'$  traversent parallèlement la chambre à vide et aboutissent de part et d'autre dans les chambres à air des bains thermostatiques, où des vis de pression cylindriques présentent les bouchons de caoutchouc autour de leurs extrémités. On obtient de cette façon une obturation étanche: deux anneaux de „fibre” empêchent d'ailleurs le contact avec la paroi en laiton.

Du côté du bain chaud les bouts des barreaux sont en communication conductrice par l'intermédiaire du pont  $BB'$ , fait, tout comme les vis  $s$ , du même métal que les barreaux, afin d'éviter des contacts hétérogènes.

Après éloignement des bains le pont et les fils adducteurs du courant peuvent être dévissés et être échangés de bout en même temps que les bains. On peut de cette façon lancer le courant thermique en sens contraire dans les barreaux, sans qu'il soit nécessaire de retourner les derniers.

Les fils de platine  $P_1, P_2, P_3$  et  $P'_1, P'_2, P'_3$ , qui traversent les barreaux, passent à travers la paroi de la chambre à vide par des ouvertures bien bouchées, et tout en restant isolés de la paroi métallique; à la base de l'appareil ces fils sont soudés à de gros fils de cuivre.

Un 7<sup>e</sup> fil de platine, traversant le pont en  $P_4$  et venant au jour par un des tubes en laiton, est également soudé à un gros fil de cuivre.

Les sept contacts platine-cuivre sont enfermés ensemble dans une petite caisse en bois, remplie de laine, pour les protéger contre des variations irrégulières de température.

Comme pompe pneumatique je me suis servi de la pompe rotative de GAEBDE, dont le corps avait été relié, à l'aide de tubes en verre élastiques, d'une part avec le cylindre  $M$ , d'autre part avec un

vacuomètre. Après avoir préalablement fait usage d'une pompe à huile, je pouvais atteindre avec la pompe rotative en 10 minutes un degré de vide inférieur à 0,003 mm., et même, lorsque l'appareil fonctionnait d'une façon particulièrement avantageuse, un vide de moins de 0,001 mm. de mercure.

Mais, dans les conditions actuelles, un tel vide ne se conserve pas, à moins d'entretenir pendant les expériences le fonctionnement de la pompe, pour éliminer continuellement les vapeurs qui se forment.

Le fig. 2 (pl. XII) donne une représentation schématique des autres appareils auxiliaires, ainsi que de l'allure du courant dans les divers circuits:

Le courant principal (env. 12 amp.) est fourni par une batterie d'accumulateurs de 10 volts et passe par une résistance réglable  $RW$  et un ampèremètre  $A$ , pour se diriger vers un commutateur à mercure  $AC$ , de là à l'interrupteur  $S$  et un commutateur à mercure à 5 godets, où aboutissent également les fils adducteurs  $R$  et  $L$  du courant principal pour les deux barreaux de fer et le fil médian  $M$ , fixé en  $C$  au pont. En permutant les contacts on peut lancer le courant à volonté à travers les deux barreaux (pour la mesure de l'effet THOMSON) ou à travers l'un des deux seulement (pour la mesure de l'effet JOULE).

L'appareil servant à la mesure du courant dans le circuit principal est un volt-et-ampèremètre de précision de SIEMENS et HALSKE, contrôlé au moyen du banc de compensation.

L'interrupteur  $S$  est monté sur le même axe que le commutateur  $C$  du circuit galvanométrique, de sorte qu'un même mouvement suffit pour couper le courant principal et fermer les courants thermoélectriques, fournis par les contacts des fils de platine dans les barreaux. Par cette disposition il est impossible que les fils de platine conduisent dans le galvanomètre un courant dérivé du courant principal.

Le commutateur en cuivre  $C$  est faiblement nickelé aux contacts pour garantir les surfaces de contact contre toutes sortes d'influences, sans qu'il y ait danger de production de thermo-courants. D'autres part, j'ai reconnu la nécessité d'adapter à l'axe un système, par lequel le commutateur est entraîné par l'interrupteur, mais est lâché ensuite, de sorte que la position ainsi donnée à l'interrupteur est indépendante des irrégularités dans le manicement du bras de levier.

Des fils de platine  $P_1, P_2, P_3, P'_1, P'_2, P'_3$  et  $P_4$  les fils  $P_2$  et  $P'_2$  sont reliés aux contacts  $C_2$  d'un petit tableau de contacts en cuivre.

Dans la mesure des effets THOMSON et JOULE les fils du galvanomètre sont reliés à ce tableau sans l'intermédiaire de résistances additionnelles.

Les contacts  $C_3$  sont reliés respectivement à  $P_1$  et  $P_3$  ou  $P'_1$  et  $P'_3$ , pour la mesure de chute de température, ou à  $P_4$  et l'un des fils  $P_1$ ,  $P'_1$ ,  $P_3$  ou  $P'_3$ . La figure 2 représente le cas où, par raccordement de  $P_4$  et  $P_1$ , on mesure la différence de température entre ce dernier point et le pont. Dans toutes ces mesures-ci une résistance ( $W_3$ ) de 100 ohms est intercalée dans le circuit du galvanomètre.

Le circuit thermométrique  $ThK$  sert à déterminer la température suivant la méthode de réduction à zéro. A cet effet un des deux contacts (cuivre-constantan) est fixé dans un petit trou  $T$  dans le pont, tandis que l'autre est placé dans un matras, que l'on chauffe jusqu'à ce que le galvanomètre  $G'$  n'accuse plus de courant. Un thermomètre placé dans le matras indique alors quelle est la température du contact en  $T$ .

Si les contacts de  $P_2$  et  $P'_2$  étaient exactement à la même distance du bain chaud, le chauffage de ce bain ne donnerait pas à lui seul une différence thermoélectrique et par suite de l'effet THOMSON une inversion du courant principal produirait des écarts galvanométriques symétriques par rapport à la position d'équilibre. Mais en général tel n'est pas le cas, et afin d'éliminer l'influence de cette différence de température unilatérale, j'ai produit dans un des fils adducteurs, épais de 2 mm., en deux points distants de 24 cm. une différence de potentiel contraire à celle, que produit la différence de température entre  $P_2$  et  $P'_2$ .

Le circuit de compensation  $CK$ , destiné à produire cette différence de potentiel, se compose d'un accumulateur et d'un circuit primaire, contenant une grande résistance  $w_1$  et une petite  $w_2$  d'environ 20 ohms. De part et d'autre de cette dernière aboutit un circuit dérivé, contenant une boîte à résistances  $W_1$  et la portion de fil adducteur. Dans chaque cas particulier la résistance  $W_1$  peut être réglée de telle façon, que les écarts galvanométriques, produits par les contacts  $P_2$  et  $P'_2$ , restent dans la partie lisible de l'échelle. Ce „shunt" ne modifie pas notablement la résistance du circuit, puisque le circuit dérivé contient non seulement  $w_2$  mais encore une partie de  $W_1$ .

Si nous supposons que la résistance du fil de cuivre entre les points d'application du circuit compensateur est de 0,0013 ohms, cette résis-

tance varie donc au maximum de  $\frac{1}{15000}$  de sa valeur et la résistance totale du circuit galvanométrique (environ 3 ohms) de  $\frac{1}{33000000}$  de sa valeur. Ce sont là évidemment des différences qui échappent tout à fait à l'observation.

Les contacts  $C_1$  du tableau de distribution sont reliés aux fils adducteurs du *circuit de comparaison*  $VK$ , composé d'un thermocontact platine-maillecoirt, lequel est placé dans la vapeur d'eau bouillante, tandis que les autres extrémités de ces métaux, soudées à des fils de cuivre, sont baignées par de l'eau courante.

Chaque jour une série d'observations est faite avec une résistance variable de la boîte  $W_2$ , pour le contrôle de la sensibilité du galvanomètre  $G$ . Les écarts de ce circuit thermoélectrique sont comparés ensuite avec ceux, produits par un courant d'intensité connue, ce qui permet de réduire tous les écarts galvanométriques en valeurs absolues.

Le galvanomètre astatique à miroir  $G$ , qui sert également aux recherches de SCHOUTE, a une courte durée d'oscillation et est aperiodique; c'est là une condition nécessaire, car le courant principal doit être interrompu durant la lecture, qui doit donc s'effectuer rapidement.

Toutes les lectures galvanométriques sont répétées au bout de 3 minutes environ, après renversement du courant dans le circuit galvanométrique. Lorsque le courant primaire a été inversé dans les barreaux, en vue d'une détermination de l'effet THOMSON, il faut environ 15 minutes pour que l'équilibre de température se rétablisse.

Dans la mesure de l'effet JOULE, le courant est lancé alternativement dans l'un et l'autre barreau; entre deux observations successives il faut alors attendre 30 minutes, pour que l'équilibre thermique s'établisse.

Les observations pour la détermination de l'effet THOMSON dans le fer ont été effectuées à des températures croissantes; elles ont duré de mai à décembre 1909. Pendant cette période d'observations l'appareil a été démonté à plusieurs reprises, parce qu'une nouvelle élévation de température entraînait chaque fois de nouvelles difficultés; c'était surtout l'entretien du vide qui donnait le plus de peine. Les fils de platine ont été renouvelés une fois, parce qu'ils avaient trop souffert de la soudure.

Lors du serrage des boîtes à étoupe par lesquelles passent les barreaux, les contacts des fils de platine ne revenaient pas toujours à la même distance du bain chaud, de sorte que dans la plupart des cas une compensation était nécessaire.

Après un certain nombre de séries d'observations entre des limites de température déterminées, les résistances des circuits thermoélectriques furent mesurées et les bains furent permutés.

Comme liquides thermostatiques j'ai employé successivement :

eau bouillante — eau courante

cymol bouillant — eau courante

naphthaline monobromée bouillante — eau courante

triphénylméthane bouillant — eau courante et

triphénylméthane bouillant — eau bouillante.

La température du pont restait toujours bien au-dessous du point d'ébullition du liquide employé. Cela provenait de la forte perte de chaleur de la chambre intérieure par conductibilité à travers les barreaux, mais surtout de la perte par le réfrigérant annulaire. Cette perte pourrait être évitée en remplaçant la masticage à la cire par une autre obturation étanche, p. ex. une rigole annulaire à mercure.

Les séries quotidiennes de mesures se composent d'environ 15 déterminations de l'effet THOMSON, d'une détermination de l'effet JOULE, d'une détermination de sensibilité du galvanomètre et de deux séries de mesures de la chute de température et de la température des contacts médians.

Les mesures des effets THOMSON et JOULE se font le plus souvent avec compensation et toujours sans résistance additionnelle dans la circuit du galvanomètre.

Dans la mesure de l'effet JOULE l'effet THOMSON est éliminé par inversion du courant dans chaque barreau.

La température de la section médiane, pour laquelle l'effet THOMSON est déterminé, se déduit de la différence thermoélectrique entre  $P_4$  et les 4 points environnants  $P_1, P_2, P'_1$  et  $P'_2$ . Pendant ces déterminations, faites avec une résistance additionnelle de 100 ohms dans le circuit galvanométrique, on fait à l'aide du circuit thermométrique une détermination de température du pont.

Je donnerai comme exemple la série d'observations du 10 décembre 1909.

La direction du courant principal est indiquée par  $\parallel$  ou  $=$  suivant la position du commutateur à mercure. La 1<sup>re</sup> et la 3<sup>e</sup> colonne donnent les lectures galvanométriques lors de l'écart, la 2<sup>e</sup> la lecture galvanométrique au repos; la 1<sup>e</sup> colonne contient les écarts galvanométriques produits par l'inversion du courant.

*Eau courante-triphénylméthane bouillant.* Bain chaud à l'est, intensité du courant 11,9 amp.

7 h. 30 m. L'appareil est évacué et le bain de chauffage est mis en fonction.

8 h. 0 m. Le courant est fermé.

8 h. 45 m. *Mesure de température et de la chute de température.* Résistance additionnelle 100 ohms; température du pont 247°.

Contacts.	Indications du galvanomètre.			Ecart.
$P_1 P_3$	445.3	395.8	346.7	98.6
$P_1' P_3'$	443.2	395.8	348.6	94.6
$P_4 P_1'$	721.6	395.7	73.1	648.5
$P_4 P_1$	710.2	395.8	84.2	626.0
$P_4 P_3'$	671.4	395.7	122.4	549.0
$P_4 P_3$	658.0	395.7	135.3	522.7

*Détermination de l'effet Thomson (avec compensation).*

	Indications du galvanomètre.			Ecart.
9 h. 0 m.	377.6	395.7	413.1	— 35.5
9 h. 20 m. =	411.7	395.6	378.5	+ 33.2
9 h. 40 m.	382.8	395.2	405.6	— 22.8
10 h. 0 m. =	422.2	394.8	366.8	+ 55.4
10 h. 20 m.	388.4	394.8	397.8	— 9.4
10 h. 40 m. =	419.2	394.6	367.6	+ 51.6
11 h. 0 m.	391.0	393.2	304.6	— 3.6
11 h. 20 m. =	422.8	395.2	361.8	+ 61.0
11 h. 40 m.	390.6	392.6	393.2	— 2.6
12 h. 0 m. =	425.0	392.2	356.6	+ 68.4
12 h. 20 m.	390.4	391.8	392.6	— 2.2
11 h. 40 m. =	420.1	392.0	362.3	+ 57.8
1 h. 0 m.	388.9	319.7	393.4	— 4.5
1 h. 20 m. =	423.5	391.5	359.2	+ 64.3
1 u. 40 m.	390.6	392.0	392.6	— 2.0
2 u. 0 m. =	426.2	393.6	360.6	+ 65.6

La différence entre deux écarts successifs correspond à  $4 \Delta_{Th} U$ , donc  $15 \times 4 \Delta_{Th} U$  ou  $60 \Delta_{Th} U$  donnent ensemble — 978,7 mm.; de sorte que  $\Delta_{Th} U$  donne (par inversion) un écart de — 16,3 mm.

2 h. 10 m. *Mesure de température et de la chute de température.*  
Résistance additionnelle 100 ohms; température du pont 248°.

Contacts.	Indications galvanométriques.			Ecart.
$P_4 P_3'$	665.7	393.6	123.4	542.3
$P_4 P_3$	651.1	393.6	138.1	513.0
$P_4 P_1$	702.0	293.6	87.2	614.8
$P_4 P_1'$	714.9	393.6	74.8	640.1
$P_1' P_3'$	441.4	393.8	346.3	95.1
$P_1 P_3$	443.8	393.9	344.2	99.6

*Détermination de l'effet Joule (avec compensation).*

	Indications galvanométriques.			Ecart.
2 h. 30 m. $L \parallel$	570.2	394.0	220.8	+ 349.4
2 h. 45 m. $L =$	589.4	394.2	198.4	+ 391.0
3 h. 15 m. $R =$	241.8	395.3	550.6	— 308.8
3 h. 30 m. $R \parallel$	225.2	395.6	565.9	— 340.7

La différence entre deux écarts conjugués (1 et 4 ou 2 et 3) correspond à  $2\Delta_J U$ : donc  $4\Delta_J U$  donnent ensemble + 1389,9 mm et par conséquent  $\Delta_J U$  (par inversion) un écart de + 347,5 mm.

3 h. 0 m. *Détermination de sensibilité*; les contacts du circuit de comparaison sont à 11,1° et 100,3°.

Résistance additionnelle.	Indications galvanométriques.			Ecart.
1000 ohms	358.1	394.3	430.7	72.6
500 „	321.8	394.3	466.7	144.9
300 „	273.8	394.5	515.6	241.8
200 „	213.8	394.5	575.7	361.9
150 „	156.3	393.5	633.9	477.6
100 „	35.6	394.5	756.4	720.8

3 h. 45 m. *Détermination de la résistance des circuits thermoélectriques.*

$P_4 P_1 = 0.914$ ohms	$P_4 P_1' = 0.912$ ohms
$P_4 P_3 = 0.934$ „	$P_4 P_3' = 0.904$ „
$P_1 P_3 = 0.301$ „	$P_1' P_3' = 0.217$ „
$P_2 P_2' = 0.268$ ohms.	

Lorsque de cette façon 3 séries d'observations furent achevées, elles furent répétées après échange des deux bains. La disposition du courant principal est toujours telle, que l'effet THOMSON est positif, lorsque dans la 1<sup>ère</sup> colonne des indications galvanométriques les plus hautes lectures correspondent à la position  $\parallel$  du commutateur, les plus basses à la position  $=$ .

Après l'achèvement des dernières séries eau bouillante — triphénylméthane bouillant, toutes les précédentes furent reprises encore une fois en courtes séries d'observations. Dans celles-ci l'appareil resta absolument dans les mêmes conditions et les fils de platine  $P_2$  et  $P'_2$  furent les mêmes, qui servirent à l'examen des propriétés thermoélectriques platine-fer. Voilà pourquoi j'ai attaché le plus grand poids aux résultats d'observations ainsi fait, et si je ne publie que les résultats des séries I à V, je crois bien faire en communiquant in extenso les dernières séries VI à IX.

VIa. 13 janvier 1910: *eau courante* — *eau bouillante*. Bain chaud à l'ouest; 11,82 amp.

8 h. 45 m. *Mesure de la température et de la chute de température*. Résistance additionnelle 100 ohms; température du pont 75,5°.

Contacts.	Indications galvanométriques.			Ecarts.
$P_4 P'_3$	501.5	403.2	303.2	201.3
$P_4 P_3$	505.8	403.2	301.6	204.2
$P_4 P_1$	491.9	403.2	315.4	176.5
$P_4 P'_1$	490.6	403.2	316.7	173.9
$P'_1 P'_3$	389.5	403.2	417.1	27.6
$P_1 P_3$	389.4	403.2	417.2	27.8

*Détermination de l'effet Thomson (sans compensation).*

		Indications galvanométriques.			Ecarts.	
9 h.	0 m.	$\parallel$	339.2	403.1	466.4	— 127.2
9 h.	20 m.	$=$	277.0	403.0	528.4	— 251.4
9 h.	40 m.	$\parallel$	335.2	402.9	468.2	— 133.0
10 h.	0 m.	$=$	276.7	492.8	528.9	— 252.2
10 h.	20 m.	$\parallel$	336.7	403.3	465.1	— 128.4

Il s'ensuit que  $4 \times 4 \Delta_{Th} U$  ou  $16 \Delta_{Th} U$  donnent  $+ 485,6$  mm.; donc  $\Delta_{Th} U$  donne un écart de  $+ 30,4$  mm.

*Détermination de l'effet Joule (sans compensation).*

				Indications galvanométriques.	Ecart.	
10 h. 45 m.	L		512.4	402.3	292.6	+ 219.8
11 h. 0 m.	L	=	491.2	402.3	317.7	+ 173.5
11 h. 30 m.	R	=	170.4	402.5	628.4	— 458.0
11 h. 45 m.	R		133.3	402.6	663.3	— 530.0

Il en résulte que  $4 \Delta_J U$  donnent ensemble 1381,3 mm.; donc  $\Delta_J U$  donne un écart de + 345,3 mm.

11 h. 15 m. *Détermination de sensibilité*,  $t_1 = 11,2^\circ$ ,  $t_2 = 100,0^\circ$ .

Résistance additionnelle.	Indications galvanométriques.			Ecart.
1000 ohms	367.0	403.1	439.2	72.2
500 „	330.6	493.1	475.8	145.2
300 „	282.5	403.2	524.0	241.5
200 „	222.7	403.2	584.4	361.7
150 „	163.8	403.3	644.2	480.4
100 „	44.0	403.3	766.0	722.0

VIIa. *Eau courante-cymol bouillant*. Bain chaud à l'ouest; 11,82 amp.

1h. 15 m. *Mesure de la température et de la chute de température*.

Résistance additionnelle 100 ohms; température du pont  $121^\circ$ .

Contacts.	Indications galvanométriques.			Ecart.
$P_1 P_3$	376.9	401.1	425.3	48.4
$P_1' P_3'$	376.9	401.1	425.3	48.4
$P_4 P_1'$	561.6	400.9	241.5	320.1
$P_4 P_1$	565.0	400.9	238.0	327.0
$P_4 P_3$	589.8	400.9	213.4	376.4
$P_4 P_3'$	585.9	409.9	217.4	368.5

*Détermination de l'effet Thomson (avec compensation).*

				Indications galvanométriques.	Ecart.
1 h. 40 m.		373.4	400.7	427.4	— 54.0
2 h. 0 m.	=	336.4	401.6	466.4	— 130.0
2 h. 20 m.		369.0	401.8	433.4	— 64.4
2 h. 40 m.	=	334.3	403.2	472.4	— 138.1
3 h. 0 m.		369.6	403.7	438.0	— 68.4

Il en résulte pour  $16 \Delta_{Th} U$  un écart de + 285,0 mm.; donc  $\Delta_{Th} U$  donne un écart de + 17,8 mm.

*Détermination de l'effet Joule (avec compensation).*

	Indications galvanométriques.			Écart.
3 h. 20 m. L =	537.0	403.9	271.2	+ 265.8
3 h. 35 m. L	547.4	404.0	262.4	+ 285.0
4 h. 5 m. R	201.7	404.3	607.7	— 406.0
4 h. 20 m. R =	185.8	403.7	629.2	— 443.4

Il en résulte pour  $4 \Delta_J U$  un écart de 1400,2 mm.; donc  $\Delta_J U$  donne un écart de + 350,0 mm.

VIIIa. 14 janvier. *Eau courante-naphtaline monobromée bouillante.*  
Bain chaud à l'ouest; 11,82 amp.

8 h. 55 m. *Mesure de la température et de la chute de température.*  
Résistance additionnelle 100 ohms; température du pont 194°.

Contacts.	Indications galvanométriques.			Écart.
$P_4 P_3'$	669.7	405.0	143.3	526.4
$P_4 P_3$	676.6	404.8	136.0	540.6
$P_4 P_1$	637.3	404.9	174.5	462.8
$P_4 P_1'$	629.9	405.0	182.5	447.4
$P_1' P_3'$	369.1	405.2	441.5	72.4
$P_1 P_3$	369.0	405.3	441.6	72.6

*Détermination de l'effet Thomson (avec compensation).*

	Indications galvanométriques.			Écart.
9 h. 10 m. =	341.0	404.4	465.2	— 124.2
9 h. 30 m.	334.7	404.0	471.1	— 136.4
9 h. 50 m. =	336.2	403.7	468.3	— 132.1
10 h. 10 m.	337.8	404.0	467.2	— 129.4
10 h. 30 m. =	342.6	403.0	463.4	— 120.8

Il en résulte que  $16 \Delta_{Th} U$  font ensemble — 22,4 mm., donc  $\Delta_{Th} U$  donne un écart de — 1,4 mm.

*Détermination de l'effet Joule (avec compensation).*

	Indications galvanométriques.			Écart.
10 h. 50 m. L	514.0	401.6	292.6	+ 221.4
11 h. 5 m. L =	525.3	402.3	281.7	+ 243.6
11 h. 35 m. R =	169.6	401.6	632.8	— 463.2
11 h. 50 m. R	162.1	401.4	637.5	— 475.4

Il en résulte pour  $4 \Delta_J U$  un écart total de 1403,6 mm.; donc  $\Delta_J U$  donne un écart de + 350,9 mm.

11 h. 20 m. *Détermination de sensibilité*,  $t_1 = 9,8^\circ$ ,  $t_2 = 100,0^\circ$ .

Résistance additionnelle.	Indications galvanométriques.			Ecart.
1000 ohms	365.5	402.1	438.9	73.4
500 „	328.4	402.1	475.8	147.4
300 „	279.5	402.0	526.0	246.5
200 „	218.7	402.0	586.1	367.4
150 „	159.1	402.0	646.1	487.0
100 „	36.2	402.0	771.2	735.0

IXa. *Eau courante-triphénylméthane bouillant*. Bain chaud à l'ouest; 11,82 amp.

2 h. 15 m. *Mesure de la température et de la chute de température*.

Résistance additionnelle 100 ohms; température du pont  $256^\circ$ .

Contacts.	Indications galvanométriques.			Ecart.
$P_1' P_3'$	357.6	402.8	448.1	90.5
$P_1 P_3$	357.2	403.2	448.8	91.6
$P_4 P_1$	660.6	403.1	147.0	513.6
$P_4 P_1'$	658.6	403.1	149.1	509.5
$P_4 P_3'$	697.1	403.1	111.5	585.6
$P_4 P_3$	706.6	403.2	102.2	604.4

*Détermination de l'effet Thomson (avec compensation).*

	Indications galvanométriques.			Ecart.
2 h. 30 m.	344.3	403.4	465.5	— 121.2
2 h. 50 m. =	375.3	402.5	426.1	— 50.8
3 h. 10 m.	338.0	402.2	466.0	— 128.0
3 h. 30 m. =	379.9	402.6	422.3	— 42.4
3 h. 50 m.	342.9	403.2	460.3	— 117.4

Il en résulte que  $16 \Delta_{Th} U$  donnent — 308,2 mm.; donc  $\Delta_{Th} U$  donne un écart de — 19,3 mm.

*Détermination de l'effet Joule (avec compensation).*

Indications galvanométriques.			Ecarts.	
4 h. 15 m. L =	534.9	403.3	271.7	+ 263.2
4 h. 30 m. L =	557.5	404.3	252.3	+ 305.2
5 h. 0 m. R =	207.7	405.0	601.9	— 391.2
5 h. 15 m. R =	192.2	404.7	615.0	— 422.8

Donc  $\Delta_T U$  font ensemble 1385,4 mm., de sorte que  $\Delta_J U$  donne un écart de + 346,3 mm.

5 h. 20 m. a. *Détermination de la résistance des circuits thermoélectriques.*

$$\begin{array}{ll}
 P_4 P_1 = 0.617 \text{ ohms} & P_4 P_1' = 0.617 \text{ ohms} \\
 P_4 P_3 = 0.636 \text{ „} & P_4 P_3' = 0.600 \text{ „} \\
 P_1 P_3 = 0.299 \text{ „} & P_1' P_3' = 0.260 \text{ „} \\
 P_2 P_2' = 0.264 \text{ ohms.} &
 \end{array}$$

Les bassins sont permutés, et une détermination de résistance est effectuée avec le même chauffage, mais inverse.

7 h. 0m. b. *Détermination de la résistance des circuits thermoélectriques.*

$$\begin{array}{ll}
 P_4 P_1 = 0.775 \text{ ohms} & P_4 P_1' = 0.773 \text{ ohms} \\
 P_4 P_3 = 0.791 \text{ „} & P_4 P_3' = 0.759 \text{ „} \\
 P_1 P_3 = 0.304 \text{ „} & P_1' P_3' = 0.261 \text{ „} \\
 P_2 P_2' = 0.270 \text{ ohms.} &
 \end{array}$$

Dans cette situation des bains les déterminations précédentes ont été reprises dans l'ordre inverse.

IXb. 15 janvier. *Eau courante-triphénylméthane bouillant.* Bain chaud à l'est; 11,82 amp.

8 h. 45 m. *Mesure de la température et de la chute de température.* Résistance additionnelle 100 ohms; température du pont 267°.

Contacts.	Indications galvanométriques.			Ecarts.
$P_4 P_3'$	722.4	395.3	73.1	649.3
$P_4 P_3$	743.2	395.3	51.6	691.6
$P_4 P_1$	796.5	395.3	—0.5	797.0
$P_4 P_1'$	774.6	395.3	21.4	753.2
$P_1' P_3'$	444.2	395.3	346.7	97.5
$P_1 P_3$	443.9	395.3	347.1	96.8

*Détermination de l'effet Thomson (avec compensation).*

			Indications galvanométriques.			Ecart.		
9 h.	0 m.		362.4	395.4	428.6	—	66.2	
9 h.	20 m.	=	397.6	395.2	388.6	+	9.0	
9 h.	40 m.		369.0	394.6	418.6	—	49.6	
10 h.	0 m.	=	416.2	397.2	369.6	+	46.6	
10 h.	20 m.		384.2	396.6	415.6	—	31.4	

Il en résulte que  $16 \Delta_{Th}U$  font — 308,0 mm., donc  $\Delta_{Th}U$  donne un écart de — 19,3 mm.

*Détermination de l'effet Joule (avec compensation).*

			Indications galvanométriques.			Ecart.		
10 h.	45 m.	L	583.0	396.6	208.5	+	374.5	
11 h.	0 m.	L =	603.6	396.3	185.2	+	418.4	
11 h.	30 m.	R =	252.4	387.6	518.2	—	265.8	
11 h.	45 m.	R	242.3	387.6	531.7	—	289.4	

Il en résulte que  $4 \Delta_J U$  font 1348,7 mm.; donc  $\Delta_J U$  donne un écart de + 337,0 mm.

11 h. 15 m. *Détermination de sensibilité*  $t_1 = 11,8^\circ$ ,  $t_2 = 100,1^\circ$ .

Résistance additionnelle.	Indications galvanométriques.			Ecart.		
1000 ohms	360.8	366.4	432.2	71.4		
500 „	323.4	366.4	468.6	145.2		
300 „	276.6	366.6	516.6	240.0		
200 „	217.5	366.6	576.5	359.0		
150 „	160.0	366.6	634.6	474.6		
100 „	40.7	366.6	756.5	715.8		

VIIIb. *Eau courante-monobromonaphtaline bouillante.* Bain le plus chaud à l'est; 11,82 amp.

1 h. 45 m. *Mesure de la température et de la chute température.*

Résistance additionnelle 100 ohms; température du point  $192^\circ$ .

Contacts.	Indications galvanométriques.			Ecart.		
$P_4 P_3'$	662.8	387.3	116.2	546.6		
$P_4 P_3$	669.7	387.3	107.8	561.9		
$P_4 P_1$	704.2	387.3	75.2	629.0		
$P_4 P_1'$	694.2	387.3	83.6	610.6		
$P_1' P_3'$	421.1	387.4	354.1	67.0		
$P_1 P_3$	420.3	387.3	354.2	66.1		

*Détermination de l'effet Thomson (avec compensation).*

Indications galvanométriques.				Ecart.
2 h. 0 m. =	313.0	387.3	457.6	— 144.6
2 h. 20 m.	322.0	387.4	448.4	— 126.4
2 h. 40 m. =	316.9	387.4	454.4	— 137.5
3 h. 0 m.	330.6	388.0	444.6	— 114.0
3 h. 20 m. =	319.6	388.3	455.2	— 135.6

Il en résulte que  $16 \Delta_{Th}U$  font 74,4 mm.; donc  $\Delta_{Th}U$  donne un écart de + 4,6 mm.

*Détermination de l'effet Joule (avec compensation).*

Indications galvanométriques.				Ecart.
3 h. 45 m. L =	602.3	388.3	178.8	+ 423.5
4 h. 0 m. L	507.4	388.6	178.2	+ 429.2
4 h. 30 m. R	195.5	388.3	576.7	— 381.2
4 h. 45 m. R =	200.4	388.7	574.2	— 373.8

Il en résulte que  $4 \Delta_J U$  font 1607,7 mm.; donc  $\Delta_J U$  donne un écart de + 401,9 mm.

VIIIb. 16 janvier. *Eau courante-cynol bouillant.* Résistance additionnelle 100 ohms; température du pont 136°.

Contacts.	Indications galvanométriques.			Ecart.
$P_1 P_3$	413.7	388.2	362.8	50.9
$P_1' P_3'$	414.0	388.2	362.2	51.8
$P_4 P_1'$	815.7	388.2	165.3	450.4
$P_4 P_1$	619.8	388.3	159.9	449.9
$P_4 P_3$	594.8	388.3	185.6	409.2
$P_4 P_3'$	591.3	388.3	189.3	402.0

*Détermination de l'effet Thomson (avec compensation).*

Indications galvanométriques.				Ecart.
9 h. 20 m. =	315.3	387.2	456.3	— 141.0
9 h. 40 m.	339.8	386.8	434.7	— 94.9
10 h. 0 m. =	311.1	386.3	458.1	— 147.0
10 h. 20 m.	339.4	385.7	432.8	— 93.4
10 h. 40 m. =	309.3	385.0	458.1	— 148.8

Il en résulte que  $16 \Delta_{TN}U$  font 207,2 mm.; donc  $\Delta_{TN}U$  donne un écart de + 13,0 mm.

*Détermination de l'effet Joule (avec compensation).*

Indications galvanométriques.			Ecarts.	
11 h. 0 m. L =	591.0	384.3	181.8	+ 409.2
11 h. 15 m. L	612.5	384.2	163.3	+ 449.2
11 h. 45 m. R	182.2	384.0	585.2	— 403.0
12 h. 0 m. R =	176.6	383.9	587.6	— 411.0

Il en résulte que  $4 \Delta_J U$  font 1672,4 mm.; donc  $\Delta_J U$  donne un écart de + 418,1 mm.

11 h. 30 m. *Détermination de sensibilité,  $t_1 = 9,7^\circ$ ,  $t_2 = 99,9^\circ$ .*

Résistance additionnelle.	Indications galvanométriques.			Ecarts.
1000 ohms	347.3	384.2	421.3	74.0
500 „	310.6	384.2	458.2	147.6
300 „	261.7	384.2	507.2	245.5
200 „	200.9	384.2	568.2	367.3
150 „	140.8	384.2	628.6	487.8
100 „	18.0	384.2	752.3	734.3

*VIb. Eau courante-eau bouillante.* Bain chaud à l'est; 11,82 amp.

1 h. 45 m. *Mesure de la température et de la chute de température.*

Résistance additionnelle 100 ohms; température du pont  $83,5^\circ$ .

Contacts.	Indications galvanométriques.			Ecarts.
$P_4 P_3'$	494.2	382.6	274.7	219.5
$P_4 P_3$	497.7	382.5	271.6	226.1
$P_4 P_1$	515.4	382.4	253.0	262.4
$P_4 P_1'$	510.3	382.4	259.7	250.6
$P_1' P_3'$	396.9	382.6	368.9	28.0
$P_1 P_3$	396.3	382.6	369.4	26.9

*Détermination de l'effet Thomson (avec compensation).*

Indications galvanométriques.			Ecarts.	
2 h. 0 m.	393.1	383.1	373.2	+ 19.9
2 h. 20 m. =	321.8	383.2	444.4	— 122.6
2 h. 40 m.	386.2	383.3	377.3	+ 8.9
3 h. 0 m. =	331.8	384.5	445.2	— 123.4
3 h. 20 m.	387.5	384.5	378.3	+ 9.2

Il en résulte que  $16 \Delta_{Th}U$  font 558,9 mm.; donc  $\Delta_{Th}U$  donne un écart de + 33,7 mm.

*Détermination de l'effet Joule (avec compensation).*

Indications galvanométriques.			Ecarts.
3 h. 40 m. L =	608.1	384.7 161.5	+ 446.6
3 h. 55 m. L	641.8	384.8 131.2	+ 510.6
4 h. 25 m. R	197.5	384.7 567.9	— 370.4
4 h. 40 m R. =	177.2	384.9 595.3	— 418.1

Il en résulte que  $4 \Delta_J U$  font 1745,7 mm.; donc  $\Delta_J U$  donne un écart de + 436,4 mm.

Enfin, une mesure de résistance du chaînon  $P_2 P'_2$  à cette température donna 0,259 ohms. Cette résistance est donc en moyenne de **0,26** ohms.

Les séries d'observations ci-dessus conduisent sans aucun doute au résultat remarquable suivant: *que l'effet Thomson dans le fer est positif aux basses températures, diminue à mesure que la température s'élève, s'annule à une température déterminée et devient négatif aux températures plus élevées.*

Ce fait qui, à ma connaissance, n'a jamais été constaté pour aucun métal, éveilla d'abord ma défiance, parce que dans ces séries, assez éloignées les unes des autres, un défaut d'installation n'était pas une impossibilité. Mais les dernières séries confirmèrent le phénomène d'une façon décisive, au point que les séries VIIIa et VIIIb, qui ne diffèrent que d'une couple de degrés, donnent pour l'effet THOMSON des valeurs situées de part et d'autre de zéro.

Ceci me fit supposer que pour ces limites de température l'effet THOMSON serait presque nul aux contacts  $P_2 P'_2$  et serait probablement de signes contraires pour les contacts plus froids  $P_1 P'_1$  et les contacts plus chauds  $P_3 P'_3$ . C'est ce qui résulte en effet de la série d'observations suivante (sans compensation):

Contacts.	Indications galvanométriques.			Ecarts.
$P_1 P'_1$	175.2	399.5	621.3	— 446.1
$P_2 P'_2$	169.5	399.5	637.1	— 467.6
$P_3 P'_3$	150.7	399.5	651.7	— 501.0

Après 20 minutes, le courant étant renversé,

$= P_1 P_1'$	169.5	399.0	627.3	— 457.8
$= P_2 P_2'$	170.3	399.0	628.3	— 158.0
$= P_3 P_3'$	160.7	399.0	638.2	— 477.5

Il en résulte que  $k \Delta_{Th} U$  donne :

pour les contacts les plus froids	$P_1 P_1'$	un écart de	+ 11,7 mm.
„ „ médians	$P_2 P_2'$	„	— 9,6 „
„ „ les plus chauds	$P_3 P_3'$	„	— 23,5 „

Aux points  $P_1 P_1'$  et  $P_3 P_3'$ , situés de part et d'autre des milieux des barreaux, on ne peut pas appliquer la formule pour la constante de THOMSON.

Il résulte clairement des écarts de signes contraires produits dans les deux cas par l'effet THOMSON, que cet effet a des valeurs de signes contraires pour les couples de contacts considérés.

Le calcul de la valeur absolue de la constante de THOMSON pour les diverses séries exige la connaissance de quelques grandeurs auxiliaires, qui sont mentionnées dans le chapitre suivant.

### III. Mesures auxiliaires et résultats des recherches.

Parmi les grandeurs qui entrent dans la formule de la constante de THOMSON, seul le quotient  $\frac{\Delta_{Th} U}{\Delta J U}$  est fourni par des observations directes, car ce rapport de températures est égal au rapport des écarts galvanométriques observés dans les mesures des effets THOMSON et JOULE, effectuées au moyen d'un même circuit thermoélectrique, sans interposition de résistance.

Il reste encore à déterminer: la *section*  $q$  des barreaux, la *chute de température*  $\frac{U}{l}$  dans chaque cas particulier et la *résistance spécifique* aux diverses températures.

Les diamètres des barreaux ont été déterminés au moyen d'un micromètre, et on a trouvé respectivement 0,702 cm. et 0,704 cm., ce qui donne 0,703 cm. en moyenne; il en résulte pour la section  $q = 0,3882 \text{ cm}^2$ .

Pour la détermination de la chute de température les distances  $P_1 P_3$  et  $P_1' P_3'$  ont été mesurées à l'aide d'un microscope micrométrique. On

a trouvé  $P_1P_3 = 2,005$  cm. et  $P_1'P_3' = 2,013$  cm.; donc en moyenne **2,009** cm.

Afin de déduire des écarts galvanométriques les différences de température des thermocontacts, j'ai examiné les propriétés thermoélectriques du couple fer-platine, et, comme dans la détermination de la température au milieu des barreaux le second contact se trouvait en  $P_4$  sur le pont, les déterminations ont dû être poussées jusqu'à environ  $270^\circ$ .

A cet effet les deux barreaux d'épreuve ont été munis de fils de platine  $P_2$  et  $P_2'$  dans les trous médians et reliés à leurs extrémités par une longue barre transversale de la même matière; pour éviter des effets thermoélectriques, les vis étaient également fabriquées au moyen de la même espèce de fer que les barreaux. Un des deux contacts fut placé dans la glace et pour chauffer l'autre j'ai employé successivement de l'eau à la température ordinaire et des vapeurs des liquides suivants en ébullition :

Acétone (p. é.  $56^\circ$ ), alcool ( $78^\circ$ ), eau ( $100^\circ$ ), alcool amylique ( $130^\circ$ ), cymol ( $175^\circ$ ), naphthaline ( $218^\circ$ ), monobromonaphthaline ( $267^\circ$ ).

Les expériences étaient disposées de telle façon, que la vapeur des liquides bouillants, avant de s'élever dans le réfrigérant, baignait sur une certaine étendue la barre transversale, de sorte qu'on pouvait admettre en toute certitude, que la chute de température dans le fer, du côté chaud, ne s'étendait pas jusqu'à l'endroit du contact. A cet endroit la température s'observait à l'aide d'un thermomètre, dont le réservoir était plongé dans la vapeur, à côté du contact.

Les bouts libres des deux fils de platine étaient soudés à des fils de cuivre et les soudures étaient emballées pour être garanties contre des variations de température.

L'instrument de mesure pour les thermocourants était le galvanomètre de THOMSON, qui servit aux expériences précédentes; les écarts, obtenus avec des résistances variables dans le circuit, furent comparés avec ceux, produits par l'élément de comparaison maillechort-platine.

Il s'agissait donc en premier lieu de réduire en mesure absolue les écarts produits par cet élément. A cet effet le galvanomètre fut relié alternativement avec l'élément de comparaison et avec une dérivation d'un accumulateur, dont la force électromotrice fut mesurée au moyen d'un banc de compensation, pendant qu'il fournissait le courant. Le circuit principal de l'accumulateur contenait une résistance de 10000 ohms, tandis que le circuit galvanométrique était fermé sur 1 ohm du

circuit principal et contenait encore une autre résistance. J'ai obtenu ainsi la série suivante d'observations; les colonnes extrêmes des indications galvanométriques font connaître les écarts par inversion, tandis que la colonne médiane donne le zéro du galvanomètre.

Résistance intercalée.	Indications galvanométriques.			Écarts.
200 ohms	324.3	367.8	411.2	86.9
100 „	282.6	368.1	453.6	171.0
50 „	202.2	368.1	533.2	331.0
30 „	101.2	368.0	632.6	531.4

J'effectuai ensuite une série d'observations avec l'élément de comparaison, dont un contact était à 8,7°, l'autre à une température de 99,7°.

Résistance intercalée.	Indications galvanométriques.			Écarts.
1000 ohms	406.0	367.7	329.6	76.4
500 „	443.5	367.8	292.1	151.4
300 „	493.2	367.8	242.2	251.0
200 „	555.1	367.9	180.3	374.8
150 „	617.4	367.9	117.6	499.8

Enfin je repris les déterminations avec l'accumulateur.

Résistance intercalée.	Indications galvanométriques.			Écarts.
200 ohms	324.7	368.3	412.1	87.4
100 „	282.8	368.4	453.6	170.8
50 „	202.2	368.4	533.9	331.7
30 „	101.6	368.5	633.2	531.6

Le mesure de la force électromotrice de l'accumulateur fournit 2,0283 volts.

A l'aide du pont de WHEATSTONE j'évaluai à 1,53 ohms la résistance de l'élément de comparaison et à 2,87 ohms celle du galvanomètre.

Il résulte de ces observations que dans l'état actuel de sensibilité du galvanomètre un écart par inversion de 1 mm. correspond à une intensité de courant de  $1,137 \times 10^{-8}$  amp. Toutes les autres observations ont été réduites à cette sensibilité „normale” du galvanomètre, pour laquelle l'élément thermoélectrique platine-mailleehort donne, pour une différence de température entre les contacts de 91° et une résistance additionnelle de 300 ohms dans le circuit, un écart par inversion de 251,0 mm.

Comme exemple d'une série d'observations thermoélectriques platine-fer, je donnerai celles qui ont été faites en prenant comme limites de température le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau; j'y ai ajouté la détermination de sensibilité avec l'élément de comparaison.

*Couple platine-fer:  $t_1 = 0^\circ$ ,  $t_2 = 98,9^\circ$ .*

Résistance additionnelle.	Indications galvanométriques.			Ecart.
1000 ohms	437.6	399.4	361.6	76.0
500 „	474.8	399.0	323.1	151.7
300 „	525.0	398.6	272.6	252.4
200 „	587.9	398.3	209.7	378.2
100 „	778.8	398.3	18.1	760.7

*Détermination de la sensibilité;  $t_1 = 8,2^\circ$ ,  $t_2 = 98,9^\circ$ .*

Resistance additionnelle.	Indications galvanométriques.			Ecart.
1000 ohms	419.6	381.7	343.1	76.5
500 „	458.0	382.5	306.9	151.1
300 „	507.8	382.3	257.2	250.6
200 „	569.1	382.4	195.5	373.6
150 „	631.9	382.2	132.2	499.7
100 „	756.2	382.4	6.6	749.6

Dans les diverses séries d'observations la résistance du couple platine-fer était en moyenne de 0,88 ohms.

Afin d'établir la relation entre la force électromotrice du couple thermoélectrique et la température  $t$  de la soudure chaude, la soudure froide restant à  $0^\circ$ , nous admettrons que cette relation est exprimée par une équation du 2<sup>d</sup> degré et nous représenterons l'écart galvanométrique réduit par  $U = at + bt^2$ . Cela conduit aux équations:

$$\begin{aligned}
 45.5 &= 17,3a + 299,29b \\
 147.8 &= 55,3a + 3058,1b \\
 200.9 &= 77,5a + 6006,2b \\
 252.1 &= 98,9a + 9781,2b \\
 316.4 &= 129,1a + 16667b \\
 399.7 &= 172,3a + 29687b \\
 462.3 &= 218,3a + 47655b \\
 511.4 &= 267,0a + 71289b
 \end{aligned}$$

Si nous déduisons de là  $a$  et  $b$  suivant la méthode des moindres carrés, nous obtenons les équations normales suivantes :

$$\begin{aligned} 184443a + 38311171b &= 396654 \text{ et} \\ 38311171a + 8653412245b &= 79767909. \end{aligned}$$

d'où, en nombres ronds,  $a = 2,9335$  et  $b = -0,00377$ .

Les propriétés thermoélectriques du couple fer-platine sont donc déterminées par l'équation  $U = 2,9335 t - 0,00377 t^2$ , où  $U$  est l'écart réduit produit par inversion.

Le tableau suivant donne, pour les diverses températures  $t$  de la soudeure chaude, les écarts réduits observés et calculés d'après la formule.

$t$	Ecart observé.	Ecart calculé.	Différence.
17,3°	45.5 mm.	49.6 mm.	+ 4.1 mm.
55,3°	147.8 mm.	150.6 mm.	+ 2.8 mm.
77,5°	200.9 mm.	204.7 mm.	+ 3.8 mm.
98,9°	252.1 mm.	253.3 mm.	+ 1.2 mm.
129,1°	346.4 mm.	315.8 mm.	- 0.6 mm.
172,3°	399.7 mm.	393.5 mm.	- 6.2 mm.
218,3°	462.3 mm.	460.7 mm.	- 1.6 mm.
267,0°	511.4 mm.	514.4 mm.	+ 3.0 mm.

On voit, d'après la colonne des différences, que pour des températures comprises entre 50 et 150° l'emploi de la formule donne au maximum une erreur de 1,9 %. L'erreur qui en résulte dans la détermination de la constante de THOMSON est négligeable, car pour le calcul de la chute de température dans chaque cas particulier c'est la fonction dérivée  $\frac{dU}{dt} = a + 2bt$  qui est employée.

Pour la détermination de la résistance spécifique du fer à diverses températures, un des barreaux fut pourvu en deux endroits de petits trous traversés par des fils de fer, et intercalé dans un circuit électrique en même temps qu'une résistance étalon de 0,001 ohm. Le galvanomètre fut relié alternativement avec les extrémités de la résistance étalon et de la résistance à mesurer, chauffée dans un bain de vapeur à double manteau, où les fils adducteurs du courant principal étaient enroulés en spirale. Cette mesure de précaution était nécessaire, car autrement une conduction de la chaleur vers l'extérieur aurait abaissé la température

des bouts du barreau notablement au-dessous du point d'ébullition des liquides.

Pour éviter l'influence perturbatrice des effets thermoélectriques, le courant principal (environ 0,5 amp.) fut renversé, et le rapport de la résistance inconnue à la résistance étalon de 0,001 ohm fut déduit des écarts galvanométriques obtenus avec intercalation d'une résistance de 500 ohms.

L'appareil pour la mesure du courant était ici un galvanomètre de JAEGER à cadre mobile, parce que l'emploi du galvanomètre de THOMSON, employé dans les premières recherches, était devenu impossible par suite du mouvement des tramways électriques.

Les mesures de résistance furent faites successivement à la température du laboratoire (19,5°) et aux points d'ébullition de l'acétone (56,4°), de l'eau (99°,0) et du cymol (170,9°). Les liquides furent chauffés dans une marmite où les vapeurs, sortant du manteau de chauffage revenaient après condensation dans un réfrigérant. Afin que l'ébullition eut lieu à l'air libre, le tube de reflux, qui débouchait dans la marmite sous le niveau du liquide, était encore muni d'un réfrigérant ouvert et dressé.

J'ai trouvé ainsi comme résistance d'un barreau de fer de 14,34 cm. de longueur et 0,3882 cm<sup>2</sup>. de section :

<i>t</i>	Résistance.	Résistance spécifique mesurée.	Résistance spécifique calculée.
19,5°	0,0004884 ohms	0,00001332	0,00001337
56,4°	0,0005598 „	0,00001515	0,00001513
99,0°	0,0006546 „	0,00001772	0,00001767
170,9°	0,0008582 „	0,00002323	0,00002325

Si nous représentons la résistance spécifique à la température *t* par  $W = a + bt + ct^2$ , la méthode des moindres carrés fournit :

$$10^8 W = 1262 + 3,57 t + 0,0155 t^2.$$

La dernière colonne du tableau précédant donne les valeurs calculées au moyen de cette formule en regard de celles qui ont été déterminées par l'expérience. Cette formule permet donc de calculer la résistance spécifique pour les températures intermédiaires.

Après avoir ainsi rassemblé toutes les données nécessaires, j'ai procédé à la déduction des résultats des séries d'observations. J'avais déjà

prévu que les séries I—V seraient moins exactes que les séries VI—IX ; cette moindre précision était encore accentuée par le fait, qu'un contrôle de l'ampèremètre après les expériences fournit pour 12 ampères une correction de  $-0,18$  amp. Ce contrôle fut effectué en mesurant à l'aide d'un banc de compensation la différence de potentiel aux deux bouts d'une résistance étalon de  $0,01$  ohms, intercalée dans le circuit. Antérieurement ce même contrôle n'avait pas fourni de correction notable.

Ou pourra donc admettre que pour les dernières séries VI—IX, qui précédaient immédiatement le dernier contrôle, la valeur corrigée  $11,82$  amp. est la valeur exacte de l'intensité de courant. Pour les séries I—V j'ai admis pour cette intensité une valeur approximative de  $11,9$  amp.

Après que tous les écarts observés dans les mesures de température et de chute de température eurent été réduits à la sensibilité „normale” et à la résistance „normale” (celle du circuit de comparaison avec une résistance intercalée de  $300$  ohms), la formule  $U = at_1 + bt_1^2$  servit à calculer dans chaque cas particulier l'écart  $U_1$  du galvanomètre, pour le cas où l'un des contacts platine-fer était à  $0^\circ$ , l'autre à la température  $t_1$  du pont dans le bain chaud.

Il fallait retrancher de là l'écart  $U_2$ , que produiraient les contacts  $P_4P_2$  et  $P_4P_2'$ ; cet écart fut trouvé en prenant la moyenne des écarts pour les contacts  $P_4P_3$ ,  $P_4P_1$ ,  $P_4P_3'$  et  $P_4P_1'$ .

La température  $t_m$  des contacts médians fut ensuite calculée au moyen de l'équation  $U_1 - U_2 = at_m + at_m^2$ .

Pour la détermination de la chute de température à cette température  $t_m$ , les écarts pour les contacts  $P_1P_3$  et  $P_1'P_3'$  furent divisés par la moyenne distance de  $P_1$  à  $P_3$  et de  $P_1'$  à  $P_3'$  ( $2,009$  cm.). Pour déduire de là la chute de température en degrés par cm., il fallait encore diviser par l'écart par degré de différence de température. Or, pour les différentes valeurs de  $t_m$  cette grandeur fut calculée au moyen de la fonction

$$\text{dérivée: } \frac{dU}{dt} = a + 2bt_m.$$

Comme valeur de l'équivalent mécanique de la calorie j'ai pris  $4,19$  joules, de sorte que si dans la formule  $\sigma = \frac{iw}{Jq} \frac{\Delta_{Th}U}{\Delta_J U}$  l'intensité du

courant est exprimée en ampères, la résistance en ohms, la chute de température en degrés par cm. et la section en  $\text{cm}^2$ , la grandeur  $\sigma$  est

exprimée en *calories-gramme par ampère et par degré de différence de température*.

Voici donc les données que l'on obtient pour le calcul de la constante de THOMSON aux diverses températures; celles du premier groupe se rapportent aux séries antérieures (séries I—V), celles du second groupe aux dernières séries d'observations (séries VI—IX). Pour chacun des séries les observations *a* et *b* ont été faites avec les mêmes liquides, mais les bains étant permutés.

1 <sup>er</sup> gr. Séries.	$t_m$	$\frac{\Delta_{Th}U}{\Delta_J U}$	$\frac{U}{I}$	$i$	$w$
Ia	52°	$\frac{+ 19.68}{388.2}$	2,991	11.9	$1490 \times 10^{-8}$
Ib	51°	$\frac{+ 26.21}{484.1}$	2,454	11.9	$1485 \times 10^{-8}$
IIa	72°	$\frac{+ 14.68}{322.6}$	3,474	11.9	$1603 \times 10^{-8}$
IIb	72°	$\frac{+ 8.68}{326.1}$	3,967	11.9	$1603 \times 10^{-8}$
IIIa	104°	$\frac{- 7.80}{318.0}$	6,167	11.9	$1805 \times 10^{-8}$
IIIb	112°	$\frac{- 9.01}{354.6}$	4,754	11.9	$1861 \times 10^{-8}$
IVa	119°	$\frac{- 22.89}{247.1}$	7,675	11.9	$1911 \times 10^{-8}$
IVb	119°	$\frac{- 16.32}{315.9}$	8,228	11.9	$1911 \times 10^{-8}$
Va	153°	$\frac{- 12.35}{309.0}$	6,386	11.9	$2172 \times 10^{-8}$
Vb	144°	$\frac{- 11.10}{337.1}$	6,212	11.9	$2100 \times 10^{-8}$
2 <sup>d</sup> gr.					
VIa	49°	$\frac{+ 30.4}{345.3}$	1,848	11.82	$1477 \times 10^{-8}$
VIb	49°	$\frac{+ 33.7}{436.4}$	1,837	11.82	$1477 \times 10^{-8}$
VIIa	67°	$\frac{+ 17.8}{350.0}$	3,410	11.82	$1574 \times 10^{-8}$

2 <sup>d</sup> gr. Séries	$t_m$	$\frac{\Delta_{Th}U}{\Delta_J U}$	$\frac{U}{l}$	$i$	$w$
VIII $b$	67°	$\frac{+13.0}{418.1}$	3,618	11.82	$1574 \times 10^{-8}$
VIII $a$	101°	$\frac{-1.4}{350.9}$	5,682	11.82	$1785 \times 10^{-8}$
VIII $b$	85°	$\frac{+4.6}{401.9}$	4,996	11.82	$1682 \times 10^{-8}$
IX $a$	128°	$\frac{-19.3}{346.3}$	7,874	11.82	$1994 \times 10^{-8}$
IX $b$	104°	$\frac{-19.3}{337.0}$	7,776	11.82	$1806 \times 10^{-8}$

Les valeurs que l'on déduit de là pour la constante de THOMSON sont

1 <sup>er</sup> groupe.			Calculé suivant la formule ci-dessous:
Série	$t_m$	$\sigma$	
I	51°	+ 0,00000212	
II	72°	+ 0,00000116	+ 0,00000113
III	108°	- 0,00000063	- 0,00000064
IV	119°	- 0,00000125	- 0,00000118
V	148°	- 0,00000091	
2 <sup>d</sup> groupe.			
VI	49°	+ 0,00000482	
VII	67°	+ 0,06000135	+ 0,00000137
VIII	93°	+ 0,00000009	- 0,00000010
IX	116°	- 0,00000099	- 0,00000103

Les résultats sont représentés graphiquement dans la fig. III (pl. XIII). Pour le premier groupe les divers points sont indiqués par le signe +, pour le 2<sup>d</sup> par le signe  $\times$ .

La série V, la seule pour laquelle j'ai fait usage de deux liquides bouillants, est isolée. Il est probable que les conditions du chauffage ont fait ici qu'au milieu des barreaux la chute de température n'était pas linéaire.

Le 2<sup>e</sup> groupe donne pour les basses températures ( $\pm 50^\circ$ ) une variation

plus rapide de  $\sigma$  que le 1<sup>er</sup> groupe. Au-dessous de 60° et au-dessus de 120° la détermination de la valeur de la constante de THOMSON devra donc être reprise. Mais entre ces limites de température les deux séries de déterminations sont fort concordantes.

Les deux systèmes de points donnent la même variation linéaire de la constante de THOMSON, depuis les valeurs positives jusqu'aux négatives.

*Pour l'intervalle de température considéré la constante  $\sigma$  est représentée par l'équation :*

$$\sigma = (95 - t) 4.9 \times 10^{-8}.$$

La dernière colonne du tableau précédent donne les valeurs que l'on en déduit pour  $\sigma$  dans le domaine de températures considéré.

*Le zéro de la constante de Thomson correspond donc à 95°.*

Ce changement de signe par élévation de température constitue évidemment un élément important pour la théorie du phénomène.

De nouvelles recherches devront apprendre si ce phénomène se présente aussi pour d'autres espèces de fer. Celle qui servit à mes recherches fut analysée au 2<sup>e</sup> laboratoire de chimie de GRONINGUE et fut reconnu comme étant du fer presque absolument pur. Une analyse quantitative ne donna comme impuretés que des traces de carbone.



Fig. 1.

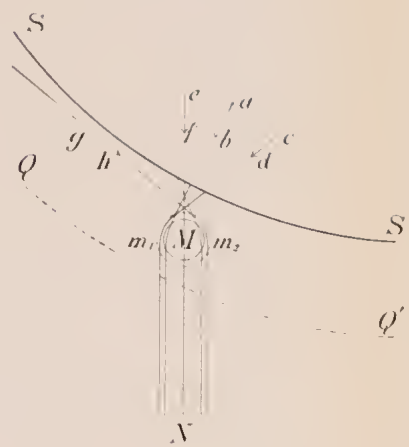


Fig. 2.

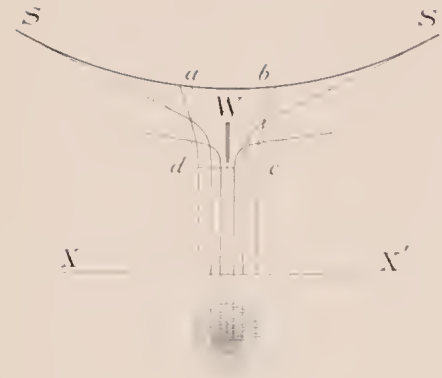


Fig. 3.

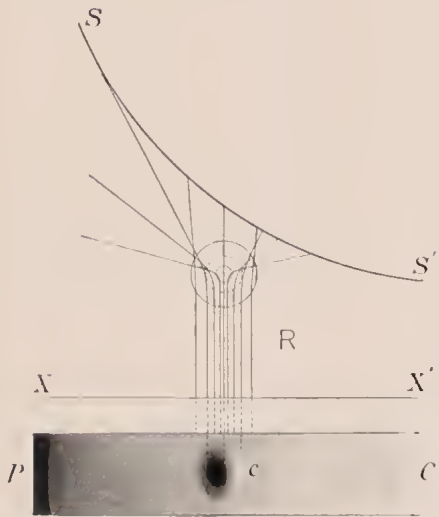


Fig. 4.

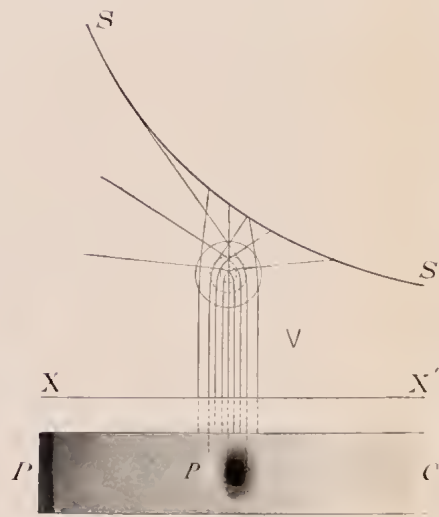


Fig. 5.

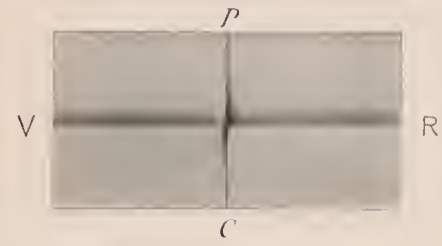


Fig. 6.

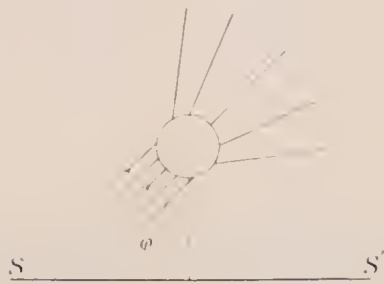


Fig. 7.

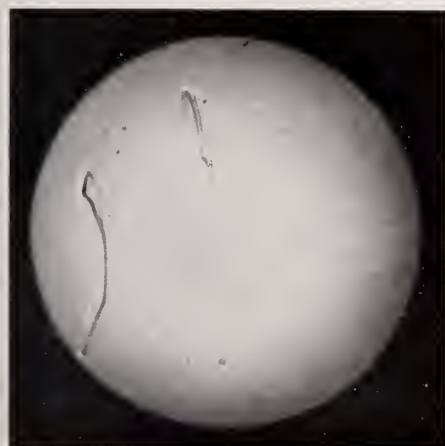


Fig. 8.





$\beta$



$\delta$



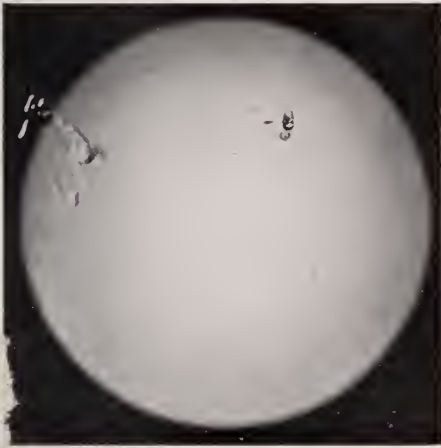
$\delta$

H. JULIUS. Sur les conséquences régulières d'une réfraction irrégulière dans le soleil.

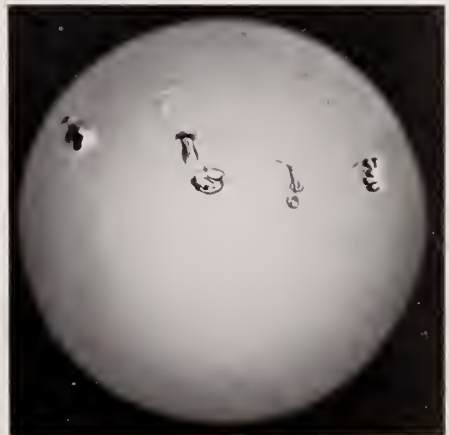
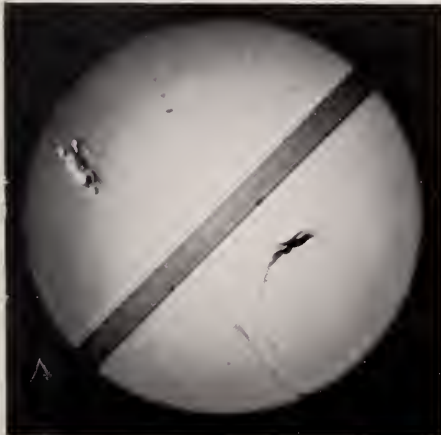




0



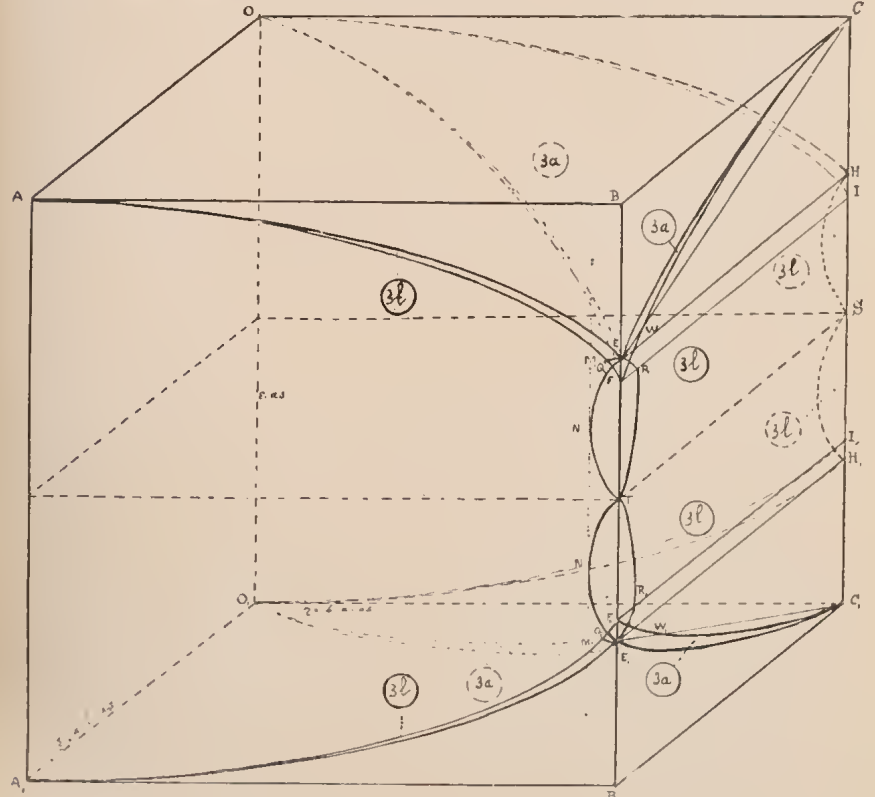
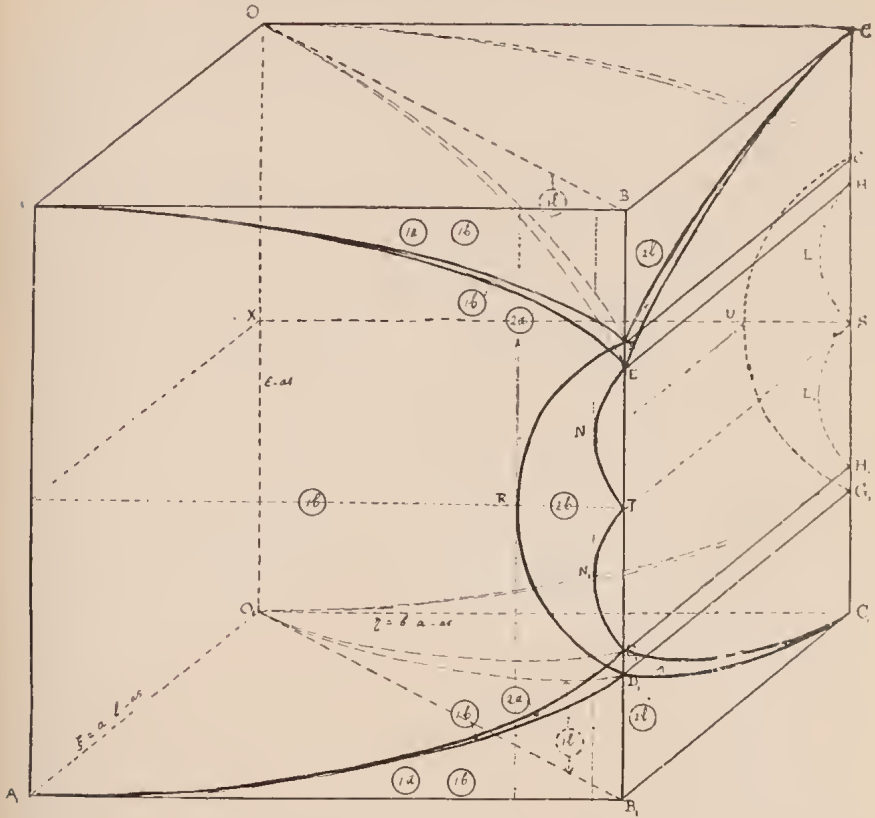
2



12

H. JULIUS. Sur les conséquences régulières d'une réfraction irrégulière dans le soleil.





P. BRANDSEN. Positions d'équilibre stable de parallépipèdes flottants.



Fig. 1.

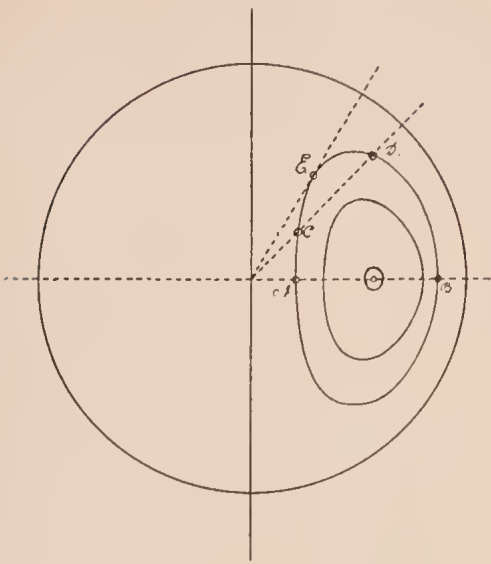


Fig. 2.

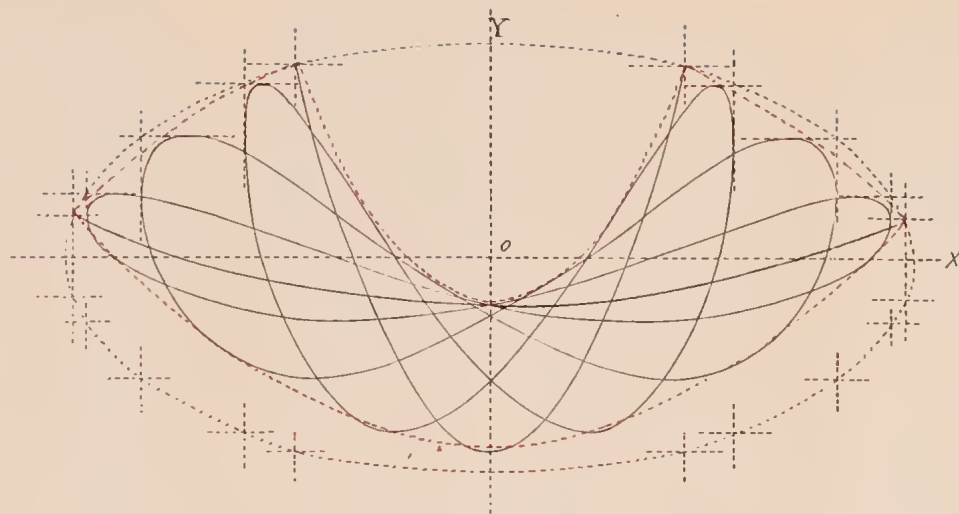


Fig. 3.

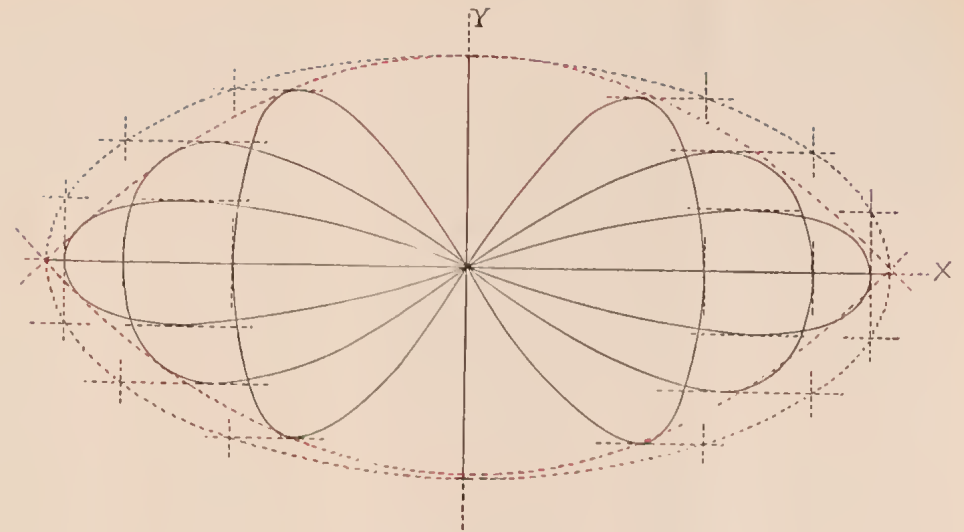


Fig. 4.

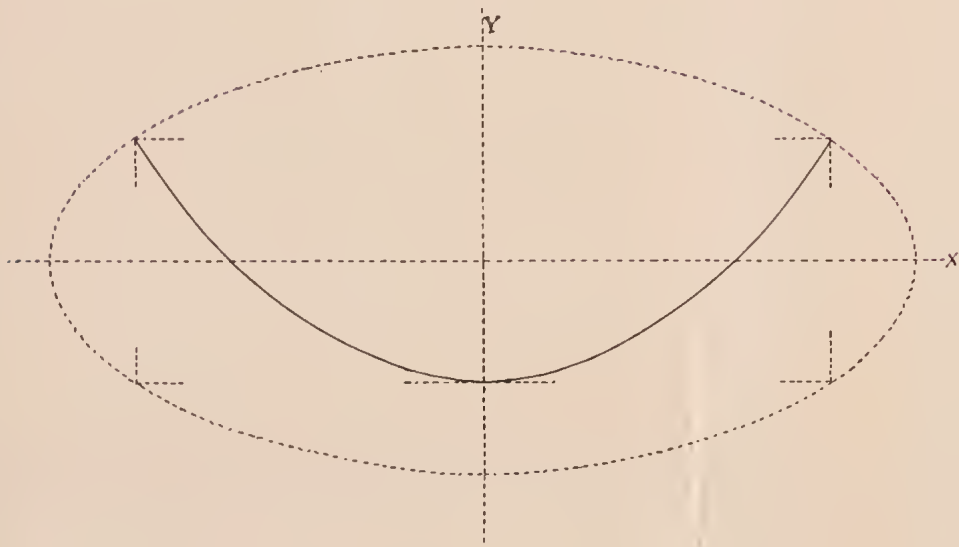


Fig. 5.

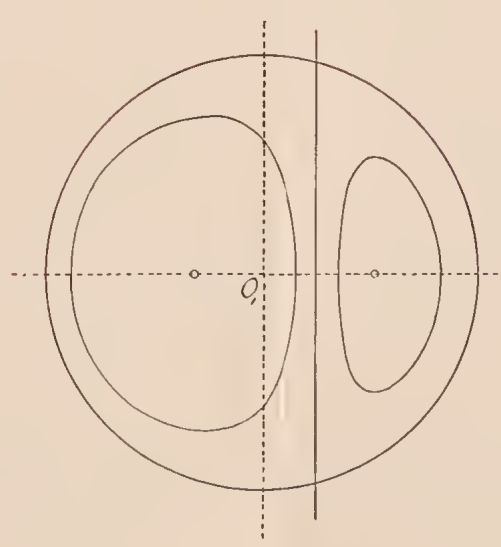


Fig. 7.

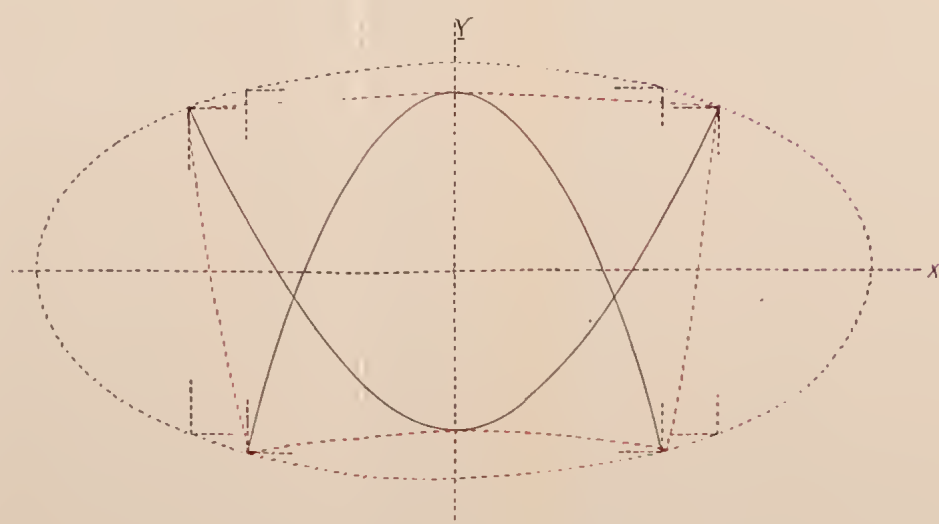


Fig. 6a.

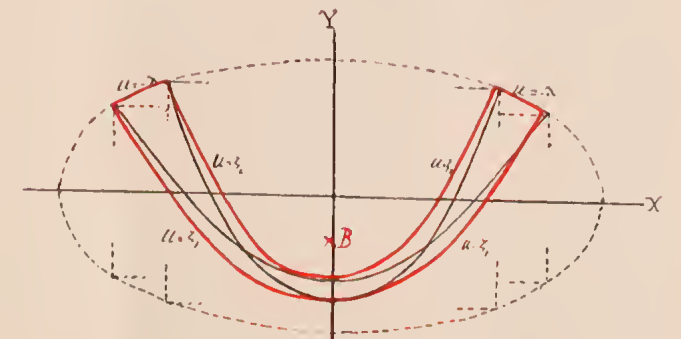


Fig. 6b.

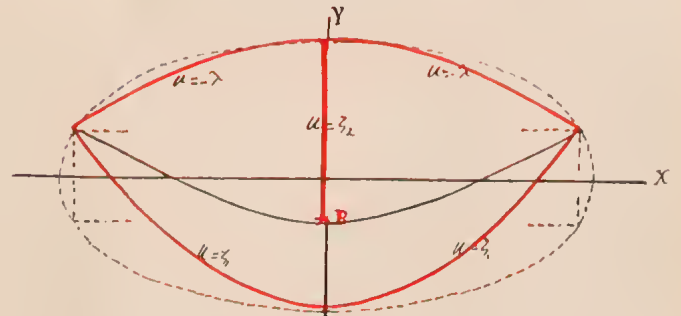
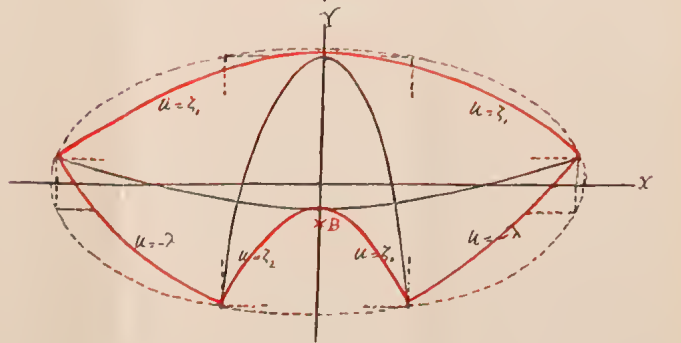


Fig. 6c.





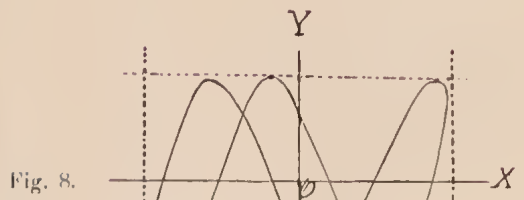


Fig. 8.

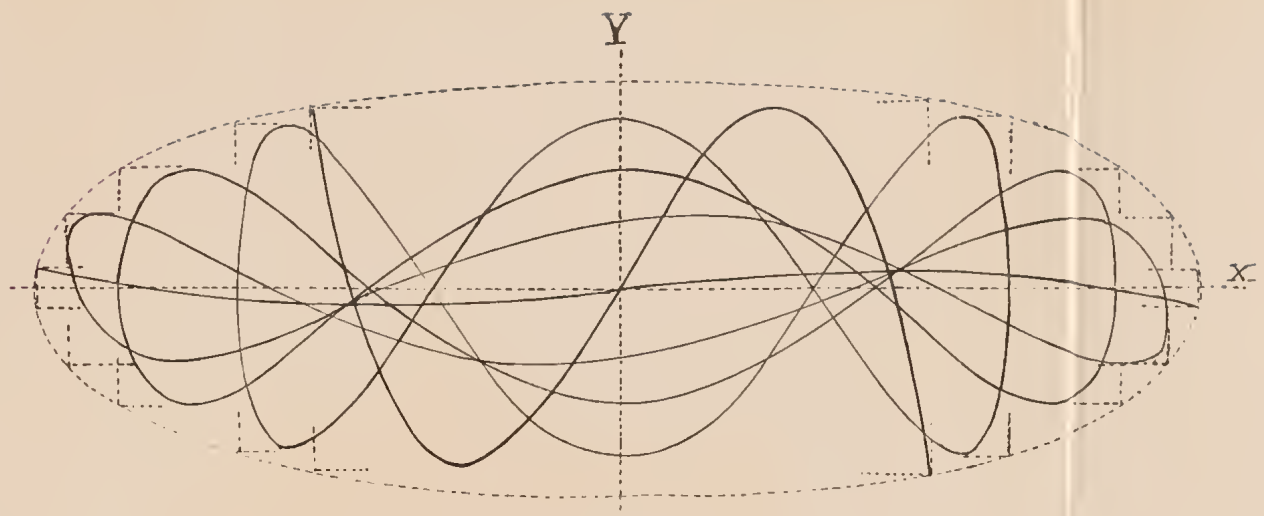


Fig. 11.

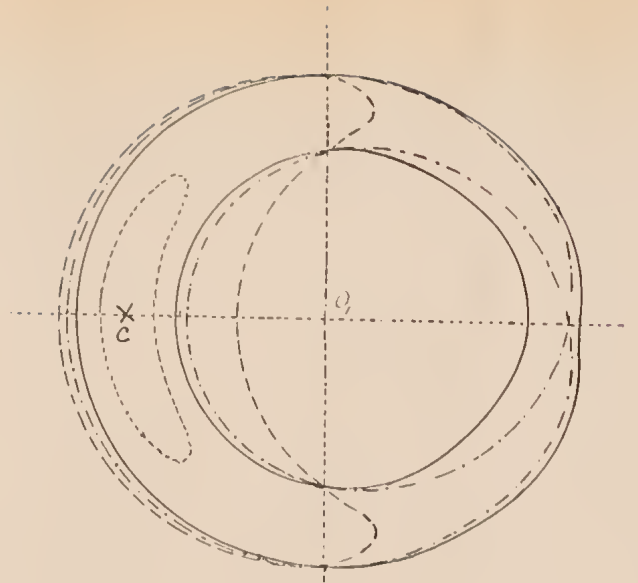


Fig. 12.

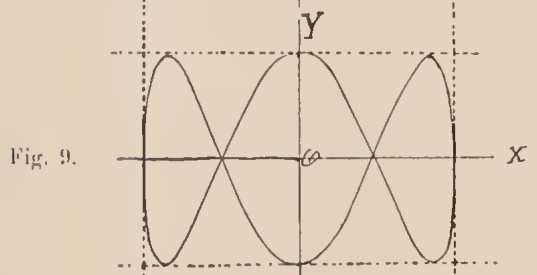


Fig. 9.

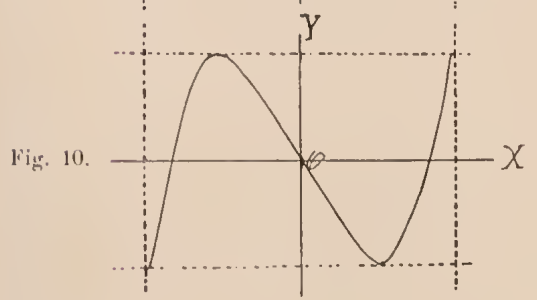


Fig. 10.

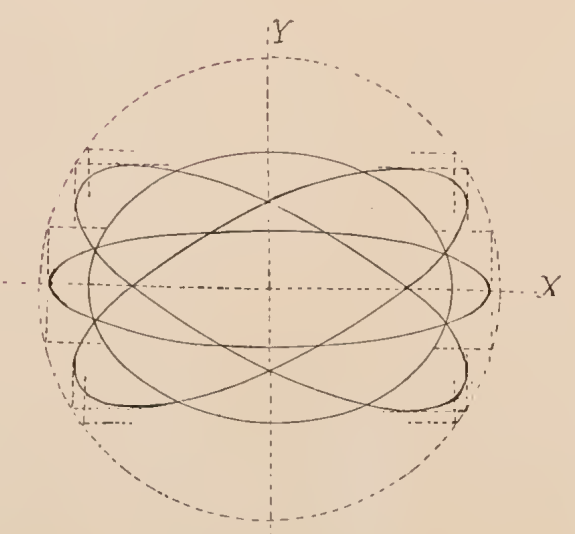


Fig. 13.

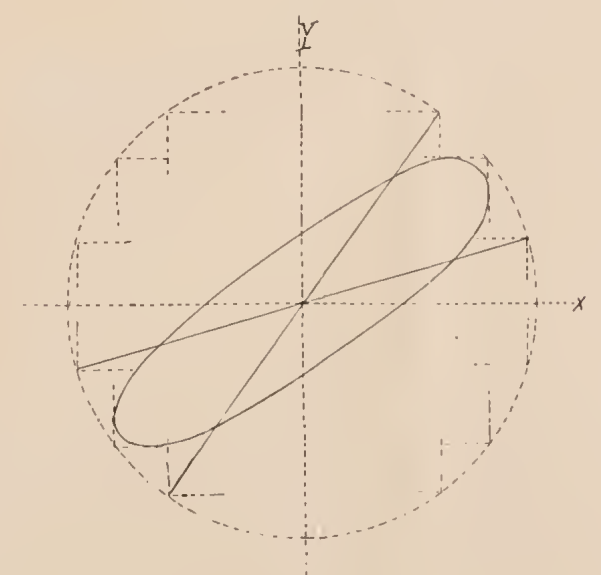


Fig. 14.

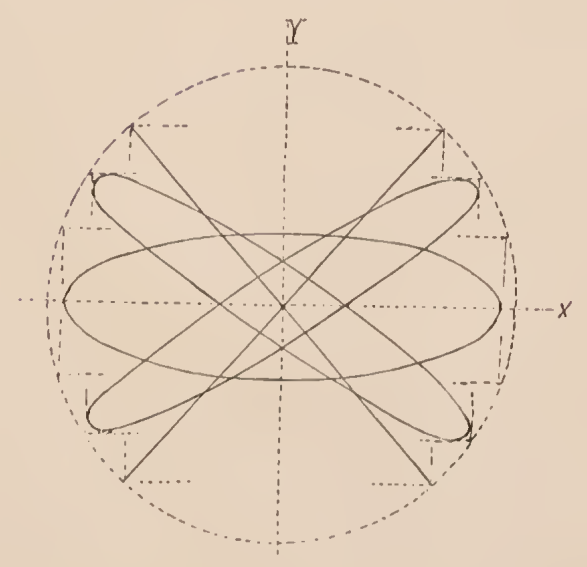
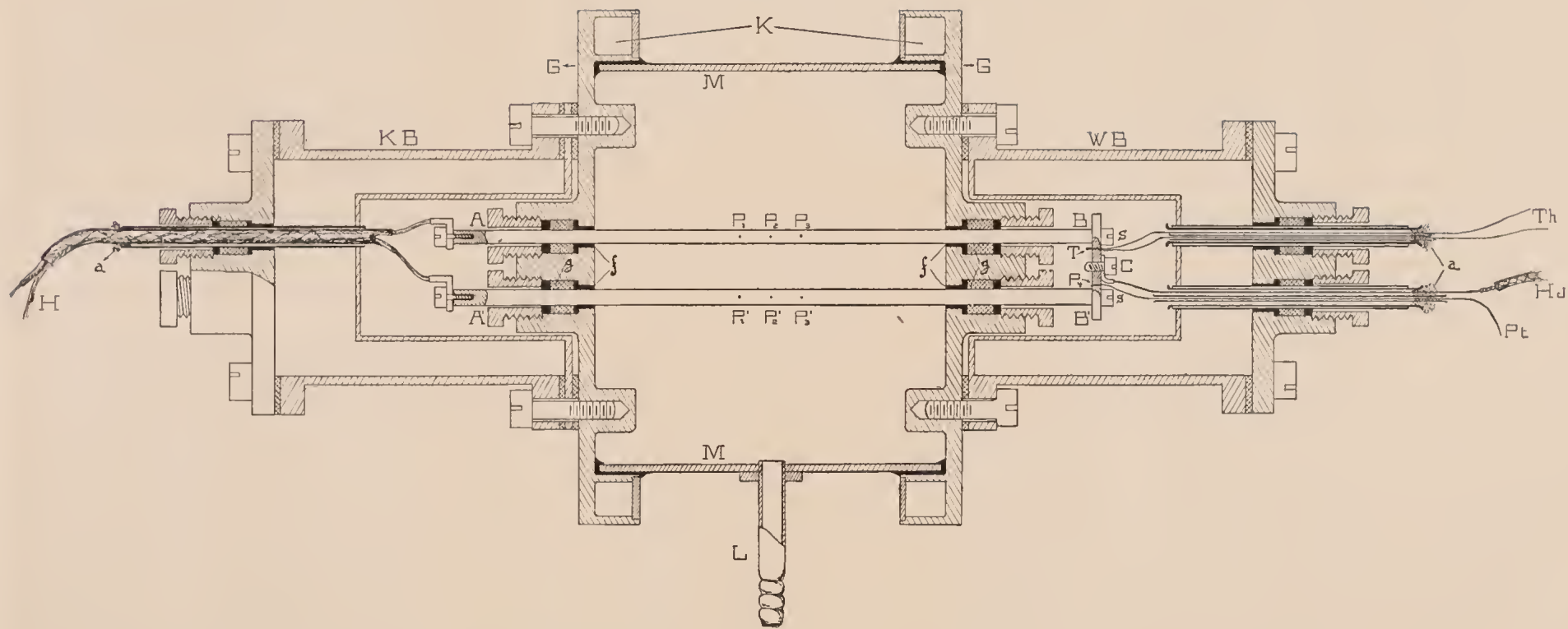


Fig. 15.



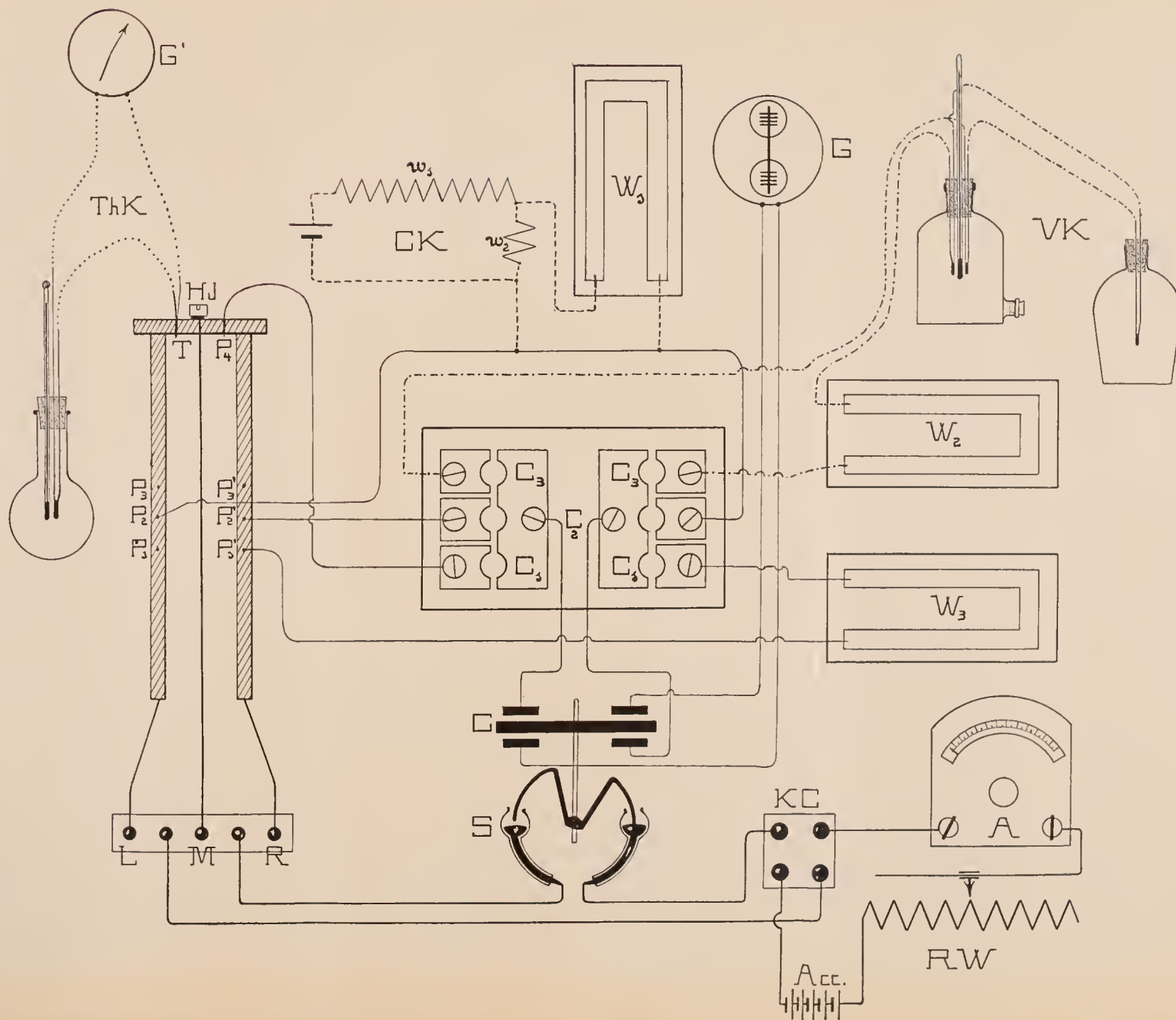
FIG. I.



A. AALDERINK. Détermination de l'effet Thomson dans le fer à diverses températures.

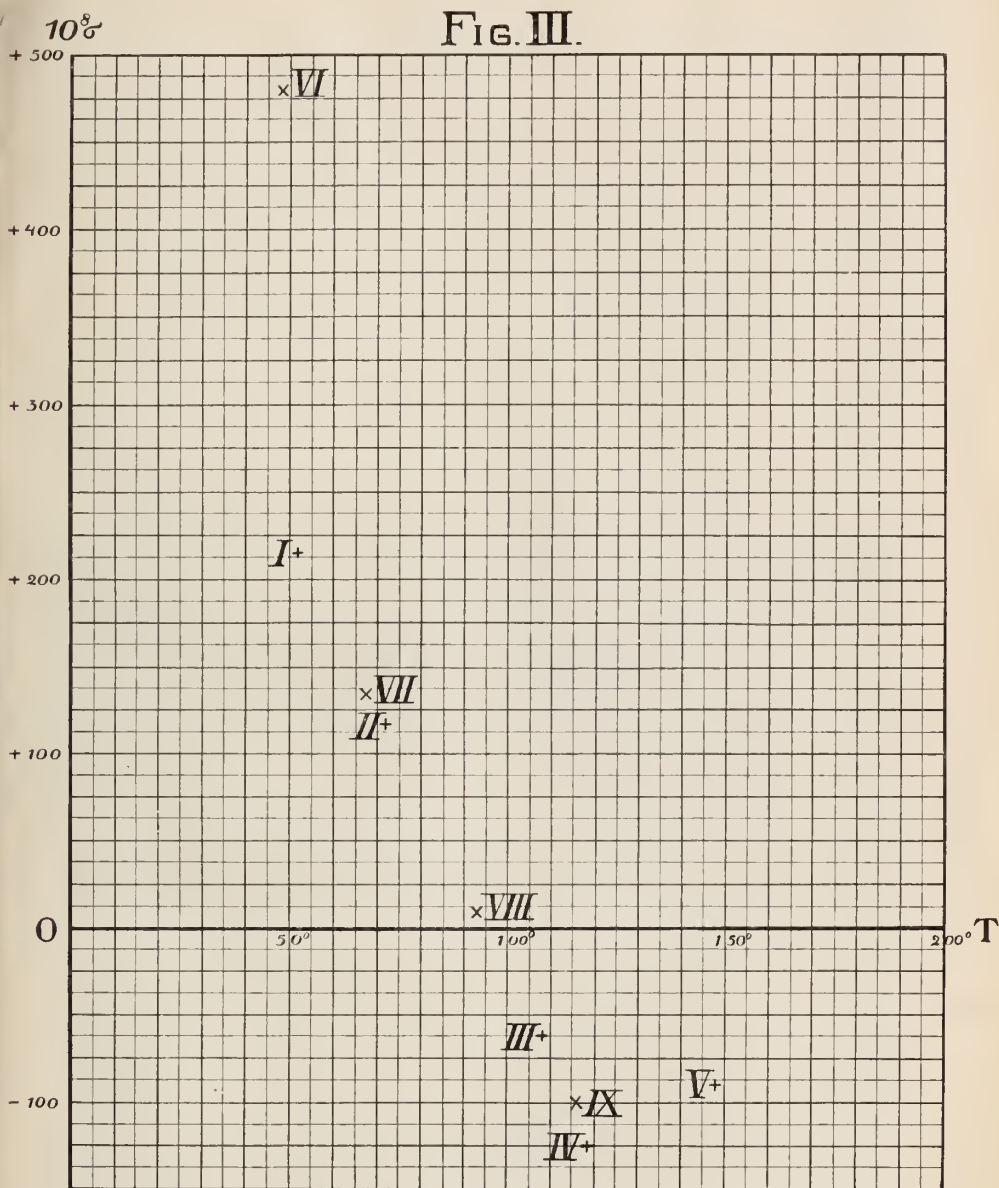


FIG. II.



A. AALDERINK. Détermination de l'effet Thomson dans le fer à diverses températures.





A. AALDERINK. Détermination de l'effet Thomson dans le fer à diverses températures.



LA DÉCOMPOSITION MAGNÉTIQUE DES RAIES DU SPECTRE  
ULTRAVIOLET DU FER

PAR

M<sup>me</sup>. H. B. VAN BILDERBEEK—VAN MEURS.

I. INTRODUCTION.

L'effet ZEEMAN a été déterminé jusqu'ici pour un nombre relativement restreint d'éléments. Après les recherches de ZEEMAN <sup>1)</sup>, MICHELSON <sup>2)</sup>, PRESTON <sup>3)</sup> et CORNU <sup>4)</sup>, dans lesquelles les auteurs se contentèrent d'examiner quelques raies de quelques éléments, parce qu'il s'agissait tout d'abord d'établir dans tous les sens les faits principaux, puis celles de BECQUEREL et DESLANDRES <sup>5)</sup> sur les raies du fer, de AMES, EARHART et REESE <sup>6)</sup> sur les raies du magnésium, du fer, du cadmium et du zinc,

<sup>1)</sup> P. ZEEMAN, De l'influence d'un champ magnétique sur la lumière émise par un corps. Ces *Archives*, 2, 1, 44, 1897.

P. ZEEMAN, Sur les doublets et triplets produits dans le spectre par des forces magnétiques extérieures. *Ibidem*, 2, 1, 381, 1898.

P. ZEEMAN, Metingen over stralingsverschijnselen in het magnetisch veld. *Verst. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 6, 408—411, 1897.

<sup>2)</sup> A. A. MICHELSON, Radiation in a magnetic field. *Phil. Mag.*, (5), 44, 109—115, 1897. *Astroph. Journ.*, 6, 48—54, 1897.

<sup>3)</sup> TH. PRESTON, Radiation phenomena in a strong magnetic field. *Dublin Trans.*, (2), 6, 385—391, 1897.

<sup>4)</sup> A. CORNU, Sur quelques résultats nouveaux relatifs au phénomène découvert par M. le Dr. ZEEMAN. *Comptes rendus*, 126, 181—187, 1898.

<sup>5)</sup> BECQUEREL et DESLANDRES, Contribution à l'étude du phénomène de ZEEMAN. *Comptes rendus*, 126, 997, 1898.

BECQUEREL et DESLANDRES, Observations nouvelles sur le phénomène de ZEEMAN. *Ibidem*, 127, 18, 1898.

<sup>6)</sup> AMES, EARHART and REESE, Some notes on the ZEEMAN-effect. *JOHN HOPKINS Univ. Circ.*, 17, 53, 1898.

et de REESE <sup>1)</sup> et KENT <sup>2)</sup> sur le fer, vinrent les recherches développées et systématiques de RUNGE et PASCHEN <sup>3)</sup> sur le spectre du mercure, dans un domaine s'étendant de  $\lambda = 2535$  à  $\lambda = 5790$  u. A. En poursuivant leurs recherches les auteurs examinèrent les spectres de *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Cu* et *Sr*, mais uniquement les raies de la seconde série accessoire, et ensuite les raies *D* du spectre de *Na* et les spectres de *Cu*, *Ag*, *Al*, *Tl*.

RUNGE et PRECHT <sup>4)</sup> étudièrent ensuite le spectre de *Ra*.

PURVIS <sup>5)</sup> examina la décomposition des raies de *Au* (de  $\lambda = 2428$  à  $\lambda = 4793$ ), *Sb* ( $\lambda = 2445$  —  $\lambda = 4622$ ), *Bi* ( $\lambda = 2627$  —  $\lambda = 4725$ ), *Pb* ( $\lambda = 2204$  —  $\lambda = 4306$ ), *Sn* ( $\lambda = 2706$  —  $\lambda = 4524$ ) et ensuite de *Ti* ( $\lambda = 2832$  —  $\lambda = 5013$ ), *Cr* ( $\lambda = 2654$  —  $\lambda = 4652$ ) et *Mn* ( $\lambda = 2559$  —  $\lambda = 4824$ ).

MILLER <sup>6)</sup> examina la première série accessoire de *Zn*, *Cd*, *Sr*, *Cu*, *Mg*, complétant ainsi les recherches de RUNGE et PASCHEN, et le spectre de *Mn* ( $\lambda = 3442$  —  $\lambda = 4824$ ) et *Cr* ( $\lambda = 3403$  —  $\lambda = 5209$ ).

Une étude minutieuse de quelques raies de *Na*, *Hg*, *He*, *Ne*, *Kr*, *Xe*, *Ar* et *H* fut faite par LOHMANN <sup>7)</sup>, à l'aide d'un spectroscopie à échelons.

<sup>1)</sup> REESE, Notes on the ZEEMAN-effect. *Phil. Mag.*, 48, 317, 1899.

REESE, An investigation on the ZEEMAN-effect. *Astroph. Journ.*, 12, 120, 1900.

<sup>2)</sup> M. KENT, Notes on the ZEEMAN-effect. *Astroph. Journ.*, 13, 294, 1901.

<sup>3)</sup> RUNGE und PASCHEN, Ueber die Strahlung des Quecksilberlichtes im magnetischen Felde. *Abh. der Berl. Akad.*, 1902. Anhang Abh. I.

RUNGE und PASCHEN, Ueber die Zerlegung einander entsprechender Serienlinien im magnetischen Felde. *Sitzungsber. d. Berl. Akad.*, 1902, 19, 380—386; 32, 720—730.

<sup>4)</sup> RUNGE und PRECHT, Ueber die magnetische Zerlegung der Radiumlinien. *Sitzungsber. Berl. Akad.*, 10, 417—425, 1904.

<sup>5)</sup> J. E. PURVIS, The influence of very strong electro-magnetic fields on the spark spectra of *Au*, *Sb*, *Bi*, *Pb*, *Sn*. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 13, 82—91, 1905.

J. E. PURVIS, The influence of very strong electro-magnetic fields on the spark spectra of *Va*, *Pt* and *Ir*. *Trans. Camb. Phil. Soc.*, 20, 193—214, 1906.

J. E. PURVIS, The influence of a strong magnetic field on the spark spectra of *Ti*, *Cr* and *Mn*. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 14, I, 1906.

<sup>6)</sup> MILLER, ZEEMAN-effect an Magnesium, Calcium, Strontium, Kadmium Mangan und Chrom. *Ann. der Phys.*, (4), 24, 105—136.

<sup>7)</sup> W. LOHMANN, Beiträge zur Kenntniss des ZEEMAN-Phaenomens. Diss. Halle 1907.

HARTMANN <sup>1)</sup> se servit également du spectroscopé à échelons pour examiner quelques raies de *Cu*, *Fe*, *Au* et *Cr*.

Toutes les raies de *W* comprises entre  $\lambda = 2328$  et  $\lambda = 4543$  et de *Mo* entre  $\lambda = 2538$  et  $\lambda = 5570$  furent examinées par R. JACK <sup>2)</sup> à l'aide d'un réseau de ROWLAND.

MOORE <sup>3)</sup> étudia de la même façon les spectres du baryum ( $\lambda = 3501$  —  $\lambda = 6694$ ), de l'yttrium ( $\lambda = 3130$  —  $\lambda = 5663$ ), du zirconium ( $\lambda = 3013$  —  $\lambda = 5665$ ) et de l'osmium ( $\lambda = 4421$  —  $\lambda = 2909$ ).

Lorsqu'en 1907 le laboratoire d'Amsterdam disposa d'un réseau installé d'une façon très stable, j'eus l'honneur d'être la première à pouvoir m'en servir pour mes propres recherches. Je dus commencer par ajuster le réseau, la fente et la chambre noire, et lorsque ces opérations et d'autres préliminaires furent terminées, je pus commencer l'étude complète du spectre du fer.

Cette étude se composa naturellement de deux parties, dont l'une comprenait les raies inférieures à 4400. Les durées d'exposition pour les raies de plus grande longueur d'onde étaient beaucoup plus longues; je regrette de n'avoir pas pu terminer cette seconde partie de mes recherches.

Si l'étude des raies du fer est par elle-même déjà intéressante, son importance a encore augmenté dans ces derniers temps par la découverte de HALE <sup>4)</sup>, que les taches solaires sont des champs magnétiques intenses. Cet observateur constata notamment dans le spectre des taches solaires, que quelques raies du fer voisines de  $\lambda = 6303$  présentent une décomposition et une polarisation tout-à-fait conformes au type le plus simple de l'effet ZEEMAN, observé dans la direction des lignes de force. Mais, comme ce sont surtout les raies dans le rouge du spectre des taches solaires qui sont décomposées et que précisément le rouge du spectre n'a pas été compris dans mes recherches, je devrai m'abstenir de faire une comparaison.

• En confirmant la loi de PRESTON <sup>5)</sup>, relative au phénomène de ZEE-

<sup>1)</sup> W. HARTMANN, Das ZEEMAN-Phaenomen im sichtbaren Spectrum von Kupfer, Eisen, Gold und Chrom. Diss. Halle 1907.

<sup>2)</sup> R. JACK. ZEEMAN-effect an Wolfram und Molybdän. Diss. Göttingen 1908.

<sup>3)</sup> B. E. MOORE. Ueber die Zerlegung der Spektrallinien von Barium, Yttrium, Zirkon und Osmium im magnetischen Felde. *Ann. der Phys.* (4), 25, 1908.

<sup>4)</sup> *Nature*, 78, 368—370.

<sup>5)</sup> TH. PRESTON, Radiation phenomena in the magnetic field. *Nat.*, 59 224—229, 1899.

MAN, pour un certain nombre de raies, qui se laissent grouper en séries, RUNGE et PASCHEN ont montré l'importance de la connaissance quantitative de l'effet ZEEMAN pour différents éléments. Inversement, on peut espérer que la connaissance de l'effet ZEEMAN pourra servir à reconnaître des raies connexes, et par conséquent à découvrir de nouvelles séries ou d'autres lois, qui régissent la distribution de la période des atomes.

## II. DISPOSITION ET INSTALLATION DE L'APPAREIL.

Pour l'examen spectroscopique je me suis servi d'un réseau de ROWLAND, présentant 14438 traits par pouce et large de 8 cm. Il me fallait d'abord déterminer le rayon de courbure de ce réseau; je l'ai fait en projetant au moyen du réseau l'image d'une plaque photographique, dont la couche de gélatine présentait quelques fines stries, et mesurant avec précision la distance de l'image et de l'objet au miroir; la formule bien connue

$$\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} = \frac{2}{R}$$

permet alors de calculer le rayon de courbure. J'ai obtenu ainsi pour  $R$  les valeurs 304,92, 304,96 et 304,95 em., donc en moyenne  $R = 304,94$  em.

J'ai déterminé ensuite les intensités des images des divers ordres de part et d'autre de l'image directe. Je l'ai fait suivant la méthode de WOOD <sup>1)</sup>. L'expérience fut faite de la manière suivante. Entre deux nicols se trouve une petite lame de verre argentée, recouvrant de moitié le champ visuel. Le réseau est installé sur le côté. Si devant le nicol on place une source lumineuse, p. ex. une flamme au sodium, on voit, en regardant à travers le second nicol, dans la moitié supérieure du champ de la lumière, qui a traversé directement les deux nicols; et

TH. PRESTON, General law of the phenomena of magnetic perturbations of spectral lines. *Nat.*, 59, 248, 1899.

TH. PRESTON, Radiation phenomena in a strong magnetic field. *Dublin Trans.*, (2), 7, 7—22, 1899.

<sup>1)</sup> R. W. WOOD, Die Intensität von Gitterspektren. *Phys. Zeitschr.*, 1905, p. 238.

dans la moitié inférieure de la lumière qui a été réfléchi d'abord par le réseau, puis par le miroir et a enfin traversé le second nicol.

Si l'on tourne le second nicol, d'abord jusqu' à ce que la partie supérieure du champ est éteinte, puis jusqu' à ce que les deux parties du champ sont également éclairées, l'intensité de la lumière dans le champ du second nicol est proportionnelle au carré du sinus de l'angle formé par les deux positions. Posons = 1 l'intensité de la lumière, qui sort du premier nicol. En tournant le réseau, on peut faire en sorte, que l'on voie par le second nicol successivement les images des divers ordres et l'image directe.

Je donne ci-dessous les résultats de quelques mesures. Chaque angle est la moyenne fournie par quatre lectures. La position zéro (c.-à-d. celle dans laquelle la lumière est éteinte dans la partie supérieure du champ) peut notamment s'obtenir de deux façons, et en tournant à droite ou à gauche on peut rendre égales les intensités d'éclairément des deux parties du champ. Le tableau suivant fait connaître les intensités.

1<sup>e</sup> Observation.

Spectres de gauche.	Image centrale.	Spectres de droite.
	0,084	
1 <sup>er</sup> ordre 0,179		1 <sup>er</sup> ordre 0,206
2 <sup>d</sup> „ 0,031		2 <sup>d</sup> „ 0,044
3 <sup>e</sup> „ 0,006		3 <sup>e</sup> „ 0,014
		4 <sup>e</sup> „ 0,004

2<sup>e</sup> Observation.

Spectres de gauche.	Image centrale.	Spectres de droite.
	0,088	
1 <sup>er</sup> ordre 0,171		1 <sup>er</sup> ordre 0,208
2 <sup>d</sup> „ 0,030		2 <sup>d</sup> „ 0,037
3 <sup>e</sup> „ 0,006		3 <sup>e</sup> „ 0,012
		4 <sup>e</sup> „ 0,006

Le réseau était disposé de telle façon, que l'inscription „Plate prep. at the astr. and phys. etc.” qu'il portait se trouvait au-dessous. Par spectres de droites et de gauche nous entendrons les spectres qui, dans cette position du réseau, viennent se projeter respectivement à droite et à gauche de l'image directe.

Il résulte donc de ces observations, que pour ce réseau les spectres placés à droite de l'image directe ont tous une plus grande intensité que ceux placés à gauche. Dans l'installation spectroscopique le réseau était placé de la même façon, c. à d. le même côté au-dessus, et ce sont les spectres de droite qui ont servi à l'observation.

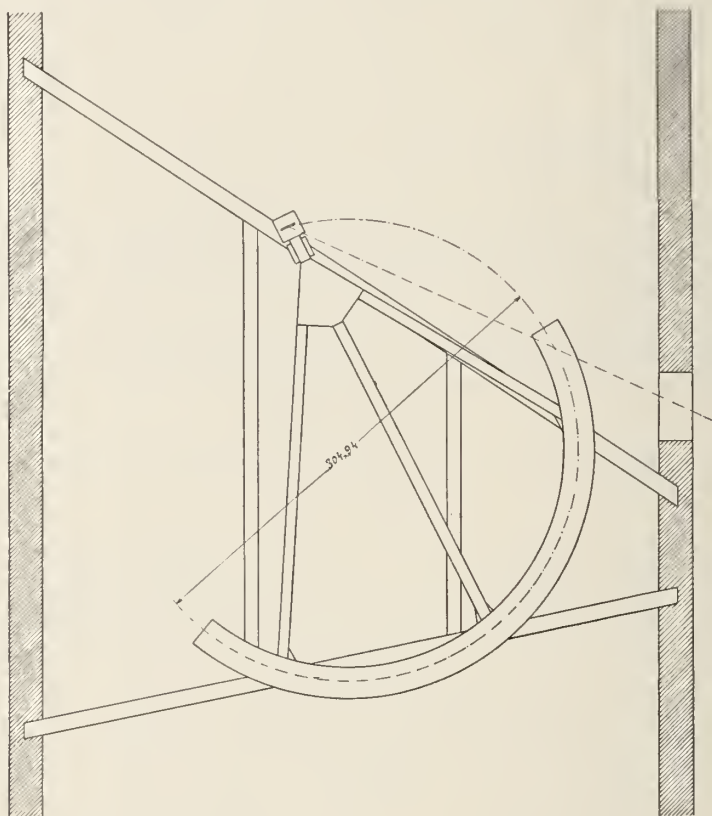


Fig. 1.

Le réseau a été placé dans un dispositif, qui permettait de l'incliner légèrement en avant ou en arrière, et de lui faire subir de petites rotations autour de son axe.

Il était installé conformément à la méthode de RUNGE.<sup>1)</sup> Le réseau, la fente et le spectre se trouvent sur un cercle dont le diamètre est égal au rayon du réseau; on a donc construit un arc en fer dont le filet

<sup>1)</sup> RUNGE u. PASCHEN, *Abh. Berl. Ak.*, 1902. Anhang.

central avait un rayon de courbure de 152,47 em. La largeur de la bande circulaire horizontale était d'environ 20 em.; sa longueur correspondait à un arc d'environ 160° (voir fig. 1). Trois poutrelles reliaient l'arc métallique à l'endroit, où devait se trouver le réseau.

Comme l'installation devait être faite à l'étage, il fallait imaginer une construction, permettant de relier d'une façon inébranlable le réseau, la fente et la chambre noire, afin que les vibrations éventuelles du bâtiment ne les déplacent pas les uns vis à vis des autres. Voilà pourquoi des poutrelles en fer en forme de **I** furent placées en travers du local, à une hauteur d'environ 1,10 m. et encastrées dans les murs (voir fig. 1). Elles étaient reliées par deux poutrelles de même forme. C'est sur cette base que reposait l'arc métallique, notamment de telle façon que l'arc n'était fixé aux poutrelles de base qu'à l'endroit destiné au réseau. Au trois autres endroits, où l'arc vient en contact avec les poutrelles, il repose librement sur celles-ci, par l'intermédiaire de rouleaux en fer, permettant ainsi la dilatation ou la contraction résultant de changements de température (voir fig. 2).

En installant le réseau j'ai fait en sorte, en premier lieu, que l'axe



Fig. 2.

du réseau passait par le centre de l'arc en fer. Ce centre avait donc été déterminé et indiqué par une marque. Le réseau fut installé de telle façon que, en regardant dans le plan du bord horizontal de l'arc, on voyait dans un plan la marque en question, le centre du réseau et le centre

de l'image de la pupille de l'oeil.

Il fallait ensuite installer provisoirement la fente. Celle-ci était montée de telle façon, qu'il était possible de la tourner un peu autour d'une axe horizontal et d'un axe vertical.

Toute l'installation était faite dans un local spécial. On avait choisi avec intention une chambre où la température restait bien constante. Un des petits côtés est un mur extérieur, avec une seule fenêtre, qui reste fermée par un épais rideau. De deux côtés la chambre touche à d'autres locaux, et le quatrième mur la sépare d'un corridor. La source de lumière était placée dans une chambre voisine; le mur de

séparation était percé pour laisser passer la lumière; on réalisait ainsi cet avantage, que tout ce qui concernait l'éclairage était indépendant de l'installation du réseau.

Pour mettre sur une même ligne la source lumineuse, la fente et le centre du réseau, on commence par ouvrir largement la fente et faire en sorte que le faisceau lumineux tombe sur le milieu du réseau. Puis on rétrécit la fente et l'on place devant elle une lentille, qui projette sur la fente une image de la source de lumière. La lentille était une lentille cylindrique en quartz, dont la distance focale était de 30 cm. environ. Des écrans convenablement disposés empêchaient la lumière diffuse de pénétrer par le trou du mur dans la chambre obscure, où le réseau était installé.

Tous les spectres doivent se former à la même hauteur, notamment sur le cercle moyen de l'arc en fer. On y arrive en donnant au réseau de petites rotations autour de son axe et autour d'un axe horizontal, perpendiculaire à celui-là. On peut d'ailleurs donner au réseau de petits déplacements en avant et en arrière, tout en veillant à ce que l'axe du réseau continue à passer par le centre de l'arc métallique. La fente peut encore être relevée et abaissée.

Dans son développement de la théorie du réseau RUNGE <sup>1)</sup> donne un tableau des changements de position du spectre, correspondant à des rotations de grandeur déterminée du réseau autour de divers axes et à des relèvements ou abaissements déterminés de la fente. Il se figure toutefois le réseau installé à la façon de ROWLAND et l'observation des divers spectres faite suivant l'axe. Son tableau n'est donc d'aucun usage pour nous. Voilà pourquoi nous allons voir ce que ce tableau devient dans notre cas.

Il donne dans les diverses colonnes le relèvement ou l'abaissement de raies de diverses longueurs d'onde:

1° pour un relèvement de la fente de 1 cm.

2° pour un relèvement du centre de courbure du réseau de 1 cm.

3° pour une rotation du réseau autour de son axe d'un angle égal

à  $\frac{1}{\rho}$  ( $\rho$  étant le rayon de courbure du réseau en cm.)

Pour le 1<sup>er</sup> point RUNGE trouve que, si la fente se relève de 1 cm., le spectre placé dans le voisinage du centre de courbure descend de

<sup>1)</sup> KAYSER, Handbuch der Spectroscopie, I, 452—470.

$\frac{1}{\cos \Phi}$  ( $\Phi$  étant l'angle que l'axe du réseau forme avec la ligne réseante). Mais ce résultat ne s'applique pas à notre installation.

Figurons-nous un système d'axes coordonnées rectangulaires, l'origine étant au milieu du réseau, l'axe des  $x$  suivant l'axe du réseau et l'axe des  $z$  étant vertical. L'équation de la surface du réseau est alors:

$$x^2 + y^2 + z^2 - 2r x = 0.$$

Si  $a, b, c$  et  $a', b', c'$  sont respectivement les coordonnées  $x, y, z$  du point  $A$ , d'où émane le mouvement lumineux et du point  $A'$ , où le mouvement lumineux s'observe, RUNGE déduit:

$$\frac{c}{r} + \frac{c'}{r'} = 0,$$

$r$  et  $r'$  étant les distances de  $A$  et  $A'$  au milieu du réseau. Lorsque la fente se relève de 1 em., une raie spectrale en  $A'$  s'abaisse de  $\frac{r'}{r} = \frac{\cos \Phi'}{\cos \Phi}$  cm. ( $\Phi$  et  $\Phi'$  sont les angles, que  $r$  et  $r'$  forment avec l'axe du réseau).

Dans notre installation  $\Phi$  est constant et égal à  $57^\circ 15' 38''$ ; quant à  $\Phi'$ , il se déduit pour chaque longueur d'onde de la formule

$$\sin \Phi + \sin \Phi' = \frac{m\lambda}{d},$$

où  $d$  est la distance du milieu de deux traits successifs du réseau.

Pour ce qui est du 2<sup>d</sup> point, supposons que l'axe du réseau tourne d'un angle  $\omega$  vers le haut; alors les coordonnées  $z$  des points  $A$  et  $A'$  ne sont plus  $c$  et  $c'$ , mais  $c - r\omega \cos \Phi$  et  $c' - r'\omega \cos \Phi'$  (à des infiniment petits du 2<sup>d</sup> ordre près).

Mais maintenant  $A'$  n'est plus l'image de  $A$ . Il résulte de

$$\frac{c}{r} + \frac{c'}{r'} = 0 \text{ ou } c' = -\frac{r'}{r} c,$$

que la coordonnée  $z$  de l'image de  $A$  est

$$-\frac{r'}{r}c + r'\omega \cos \Phi = c' + r'\omega \cos \Phi.$$

L'image de  $A$  s'est donc relevée de

$$r'\omega (\cos \Phi' + \cos \Phi) = \rho\omega \cos \Phi' (\cos \Phi' + \cos \Phi).$$

Si donc le centre de courbure s'est relevé de 1 em. par la rotation, l'image du point  $A$  s'est relevée de :

$$\cos \Phi' (\cos \Phi' + \cos \Phi) \text{ em.}$$

Supposons en troisième lieu que le réseau tourne d'un angle  $\omega$  autour de son axe. Nous nous figurons donc que le plan  $xy$  ait tourné, et que le sens de la rotation soit tel, que la coordonnée  $z$  du point  $A$  diminue. La nouvelle coordonnée  $z$  du point  $A$  devient alors  $c - r\omega \sin \Phi$ , et le  $x$  du point  $A'$  est  $c' - r'\omega \sin \Phi'$ . Mais  $A'$  n'est plus l'image de  $A$ ; cette image a pour  $z$ :

$$-\frac{r'}{r}(c - r\omega \sin \Phi) = c' + r'\omega \sin \Phi;$$

l'image de  $A$  s'est donc relevée de :

$$r'\omega (\sin \Phi' + \sin \Phi),$$

ou bien, si nous prenons  $\omega = \frac{1}{\rho}$ , de

$$\cos \Phi' (\sin \Phi' + \sin \Phi) = \frac{\lambda m}{d} \cos \Phi'.$$

Le tableau suivant fait connaître le nombre de em. dont les raies de diverses longueurs d'onde se relèvent par suite des divers changements de position considérés, subis par le réseau ou par la fente.

$m\lambda$	Relèvement de la fente de 1 cm.	Relèvement du centre de courbure de 1 cm.	Rotation du réseau de l'angle $\frac{1}{\rho}$ autour de son axe.
2000	— 1.27 em.	0.84 cm.	0.08 em.
3000	— 1.37 „	0.95 „	0.13 „
4000	— 1.45 „	1.05 „	0.18 „
5000	— 1.54 „	1.14 „	0.24 „
6000	— 1.60 „	1.22 „	0.29 „
7000	— 1.66 „	1.29 „	0.36 „
8000	— 1.71 „	1.35 „	0.42 „
9000	— 1.75 „	1.40 „	0.48 „
10000	— 1.78 „	1.45 „	0.55 „
11000	— 1.81 „	1.48 „	0.61 „
12000	— 1.83 „	1.51 „	0.67 „
13000	— 1.84 „	1.53 „	0.74 „
14000	— 1.85 „	1.54 „	0.79 „
15000	— 1.85 „	1.54 „	0.85 „
16000	— 1.85 „	1.53 „	0.91 „
17000	— 1.84 „	1.52 „	0.96 „
18000	— 1.82 „	1.50 „	1.01 „
19000	— 1.80 „	1.47 „	1.05 „
20000	— 1.77 „	1.43 „	1.09 „

Il résulte des calculs que ce tableau s'applique aussi à des réseaux ayant un autre rayon de courbure, ou dont le nombre de traits est différent. Dans ce dernier cas les nombres de la 1<sup>ère</sup> colonne ( $m\lambda$ ) doivent toutefois être multipliés par  $\frac{d'}{d}$  ( $d$  et  $d'$  étant les distances des milieux de deux traits successifs dans notre réseau et dans l'autre).

RUNGE examine aussi quelle est la plus grande largeur que l'on peut donner à un réseau de 650 em. de rayon et de 20000 traits par pouce. La formule qu'il déduit ne s'applique pas non plus à notre installation, de sorte que nous examinerons aussi ce que cette formule devient dans notre cas.

Pour  $z = 0$  RUNGE déduit

$$\frac{1}{2} \left( \frac{b^2}{r^3} - \frac{b'^2}{r'^3} \right) x^2 < \frac{1}{4} \frac{1}{m} \left( \frac{b}{r} + \frac{b'}{r'} \right) d;$$

il y pose  $b' = 0$ , ce qui n'est pas le cas pour nous. Dans notre cas :

$$b = r \sin \phi \quad r = \rho \cos \phi \quad b' = r' \sin \phi' \quad r' = \rho \cos \phi'.$$

Nous trouvons donc :

$$x^2 < \frac{1}{2} \frac{\rho d \sin \phi + \sin \phi'}{m \frac{\sin^2 \phi}{\cos \phi} + \frac{\sin^2 \phi'}{\cos \phi'}}.$$

Or, d'après l'équation de la surface du réseau  $x$  est du 2<sup>a</sup> ordre par rapport à  $y$  et  $z$ . Pour de petites valeurs de  $x$  nous pouvons donc poser  $2\rho x = y^2$ , et nous trouvons ainsi :

$$y < \rho \frac{2\rho^3 d \sin \phi + \sin \phi'}{m \frac{\sin^2 \phi}{\cos \phi} + \frac{\sin^2 \phi'}{\cos \phi'}}.$$

Nous chercherons quelle est, pour diverses valeurs de  $\phi'$ , la valeur maxima de  $y$ , c. à d. la moitié de la plus grande largeur que l'on peut donner au réseau. Dans notre cas la plus petite valeur de  $\phi'$  est  $-28^\circ 19' 25''$  ( $\phi'$  est positif lorsque l'angle  $\phi$  est situé du même côté de l'axe et négatif dans le cas contraire). Pour cette valeur de  $\phi'$  on a  $m\lambda = 6500$ . Nous prendrons pour  $m$  la plus grande valeur possible, parce que cela nous donne le plus petit nombre possible pour le maximum de  $y$ . Nous prenons donc  $m = 3$ . Nous trouvons ainsi  $y < 5,28$ , donc 10,56 cm. pour largeur maxima du réseau.

Le tableau suivant fait connaître la largeur maxima du réseau pour quelques valeurs de  $\phi'$ . Nous avons toujours considéré le cas le plus défavorable et pris donc pour  $m$  le nombre le plus grand possible (même si ce nombre indique un ordre qu'il n'est plus possible d'observer), mais jamais supérieur à 10.

$\phi'$	Largeur maxima du réseau.
— 28° 19' 25"	10.56
— 20°	10.86
— 10°	11.24
0°	11.00
+ 10°	11.10
+ 20°	10.72
+ 30°	10.76
+ 40°	10.64
+ 50°	10.36

La largeur de notre réseau n'était que de 8 cm., donc toujours inférieure à ces valeurs.

La mise au point des raies spectrales s'effectuait à l'aide d'une loupe, montée dans un statif, qui permettait de la relever ou de l'abaisser. Le champ était traversé par un mince fil à plomb, placé à une telle distance de la loupe qu'il était nettement visible. Si nous visons une raie spectrale et que nous fassions en sorte que celle-ci soit bien nette et coïncide avec le fil, la pointe de la masse suspendue au fil indique la situation de la raie spectrale.

Le réseau et la fente sont donc provisoirement installés. La fente doit d'ailleurs être parallèle aux traits du réseau. Aussi longtemps que cette condition n'est pas réalisée, il est impossible d'obtenir une image nette des raies spectrales. La cause de ce fait réside dans l'astigmatisme du réseau: à chaque point de la fente ne correspond pas une image ponctuelle, mais une ligne, parallèle à la direction des traits du réseau. Les images de divers points de la fente ne se superposent donc, que si la fente est parallèle aux traits du réseau.

Le châssis destiné aux plaques photographiques se composait essentiellement d'une planche disposée verticalement, et courbée de façon à présenter un rayon de courbure de 152,47 cm. (fig. 3). A la face antérieure il y a un rebord pour soutenir la plaque photographique, qui est maintenue en outre à la partie supérieure par de petits ressorts

en acier. Les plaques mesuraient  $7\frac{1}{2}$  cm. sur 4 cm. Ce modèle de châssis avait environ 1 m. de longueur. Pour permettre d'observer les raies spectrales à la loupe, on a pratiqué dans le châssis, à mi-hauteur des plaques photographiques, et sur toute la longueur une ouverture de 1 cm. de haut, interrompue seulement par les supports de l'arc vertical.

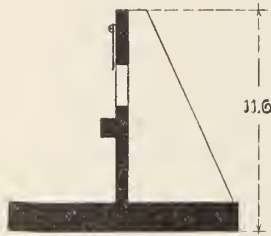


Fig. 3.

Si les extrémités de la plaque, large de  $7\frac{1}{2}$  cm., étaient placées sur le cercle de 304,94 cm. de diamètre, le milieu de la plaque s'écarterait de ce cercle de 0,16 mm. Mais si nous supposons que le cercle passe, non pas par les extrémités, mais par deux points, situés symétriquement par rapport au milieu et de telle façon, que l'écart aux

extrémités soit le même qu'au milieu, le plus grand écart n'atteint que la moitié de cette valeur, donc 0,23 mm. En effet, nommant dans le 1<sup>er</sup> cas  $d$  l'écart du cercle au milieu de la plaque et  $b$  la largeur de la plaque photographique, on a, à des grandeurs du 2<sup>d</sup> ordre près,

$$d = \frac{\frac{1}{4} b^2}{\rho} = \frac{7,5^2}{4 \times 304,94} = 0,016.$$

Dans le 2<sup>d</sup> cas:

$$\left(\frac{1}{2} \rho + d\right)^2 = \frac{1}{4} b^2 + \left(\frac{1}{2} \rho - d\right)^2$$

ou

$$d = \frac{b^2}{8\rho} = 0,023.$$

On peut se demander si cet écart est sans influence sur la netteté des raies. Dans sa théorie du réseau, RUNGE trouve, en négligeant des termes du 2<sup>d</sup> ordre:

$$\frac{b}{r} + \frac{b'}{r'} = \frac{m\lambda}{d}$$

ou

$$\sin \phi + \sin \phi' = \frac{m\lambda}{d}.$$

Cette équation fait donc connaître, pour un point  $A$  donné, l'emplacement de l'endroit  $A'$  où le mouvement lumineux s'observe (voir p. 361). Pour les termes de 2<sup>d</sup> ordre il trouve:

$$\frac{a}{2r} \left( \frac{a}{r^2} - \frac{1}{\rho} \right) + \frac{a'}{2r'} \left( \frac{a'}{r'^2} - \frac{1}{\rho} \right).$$

Aussi longtemps que ces termes du 2<sup>d</sup> ordre sont inférieurs à  $\frac{1}{4} \lambda$ , le mouvement lumineux en  $A'$  ne sera pas notablement affaibli. Pour les points situés sur le cercle, dont le diamètre est égal au rayon de courbure du réseau, les termes du 2<sup>d</sup> ordre sont nuls, car  $r^2 = a\rho$  et  $r'^2 = a'\rho$ .

Mais si  $r'$  s'accroît d'une quantité  $dr'$  (tandis que  $\Phi'$  reste constant), le changement que subissent les termes du 2<sup>a</sup> ordre est :

$$d \frac{\frac{a}{2r'} \left( \frac{r'^2}{a'} - \frac{1}{\rho} \right)}{dr'} dr' = \frac{1}{2} \frac{\cos^2 \Phi'}{r'^2} dr'$$

Comme  $r' = \rho \cos \Phi'$ , nous voyons donc qu'il faut qu'il soit satisfait à la condition :

$$\frac{1}{2\rho^2} dr' < \frac{1}{4} \lambda.$$

Posons  $dr' = 0,023$ ; alors  $\frac{1}{2\rho^2} dr' = 1,24 \cdot 10^{-7} = 12,4 \text{ u. A.}$ , ce qui est certainement plus petit que  $\frac{1}{4} \lambda$ .

On commence par placer le châssis à peu près au bon endroit, à l'aide des situations, déjà déterminées comme on l'a vu ci-dessus, de quelques raies spectrales; puis on fait l'épreuve photographique de l'un ou l'autre spectre. A chacune des extrémités du châssis on fait ensuite une série d'épreuves, obtenues en déplaçant ces extrémités chaque fois de 1 mm., d'abord en avant, puis en arrière. On choisit les plus nettes parmi ces épreuves et on détermine ainsi la situation la plus convenable du châssis. En photographiant maintenant une série continue de raies spectrales, on peut en même temps contrôler si réellement les spectres sont tous au même niveau et sont partout parfaitement nets; on peut déterminer ainsi définitivement la position la plus convenable du réseau et de la fente. Ces positions une fois trouvées, le réseau et la fente y ont été fixés en coulant tout autour de la résine fondue. Pour l'installation du réseau, de la fente et de la chambre noire, divers spectres ont été photographiés, savoir ceux de *Fe*, *Zn*, *Cd* et *Hg*.

Lorsque j'eus constaté plus tard que les résultats fournis par une source lumineuse placée dans un champ magnétique étaient satisfai-

sants, on a construit en fer quatre copies du châssis en bois. Celles-ci ont été juxtaposées, et installées séparément comme il a été décrit ci-devant. Il était ainsi possible de photographier d'un coup tout un domaine s'étendant de  $\lambda = 4400$  1<sup>er</sup> ordre à  $\lambda = 1800$  5<sup>e</sup> ordre.

Je passai ensuite à l'installation de l'aimant. J'ai fait usage d'un grand électro-aimant, appartenant au musée Teyler et que feu le D<sup>r</sup>. VAN DER VEN avait eu l'obligeance de prêter pour ces recherches. Les pièces polaires sont coniques, avec une demi-ouverture d'environ 60° et aplaties au bout. Voici comment l'installation fut faite. Après que l'aimant eut été mis à peu près au bon endroit, on plaça derrière l'aimant une source lumineuse, on éloigna la lentille placée devant la fente, que l'on ouvrit largement, et à l'aide d'une lentille on forma sur le réseau une image des pièces polaires. On déplaça l'aimant, jusqu'à ce que cette image tombait au milieu du réseau, donc aussi au milieu de la bande claire que la fente projetait sur le réseau.

La direction des lignes de force, entre les pièces polaires, devait être perpendiculaire à la droite, joignant le centre du réseau à la fente.

La source lumineuse devait être placée entre les deux pôles de l'aimant. Comme source j'ai pris une étincelle, jaillissant entre deux électrodes en fer et produite par le courant de décharge du circuit secondaire d'une grande bobine d'induction de Ruhmkorff, contenant en dérivation une self-induction et un condensateur.

Il résulte des recherches de SCHUSTER et HEMSALECH <sup>1)</sup>, que par intercalation d'une self-induction les raies du spectre de l'air disparaissent presque complètement. Ces auteurs expliquent ce fait de la façon suivante: la première décharge partielle se fait uniquement à travers l'air. Ce n'est que lorsque cette première décharge a produit de la vapeur métallique que cette vapeur conduit seule le courant. Or, en intercalant une bobine de self-induction on affaiblit la première décharge partielle au point, que l'air n'émet plus de rayons en quantité notable. Ces recherches ont été poursuivies par HEMSALECH <sup>2)</sup> seul, qui prouva entre autres, que l'intercalation d'une self-induction rend plus fines les raies du spectre métallique.

<sup>1)</sup> A. SCHUSTER et G. HEMSALECH, On the constitution of the electric spark. *Phil. Trans.*, 193, A, 189—213, 1899.

<sup>2)</sup> G. HEMSALECH, Sur les spectres des décharges oscillantes. *Comptes rendus*, 129, 285—288, 1899.

Le condensateur et la bobine d'induction doivent être réglés l'un sur l'autre. Pour les épreuves définitives j'ai employé comme bobine de self-induction la bobine secondaire d'un appareil de Tesla et comme condensateur une batterie de trois grandes bouteilles de Leyde.

Le circuit comprend encore deux électrodes, dont la distance peut être réglée. Une de ces électrodes est reliée à l'un des pôles de la bobine de Ruhmkorff. Cela a pour but d'empêcher, qu'une partie de la décharge ne passe par cette bobine, ce qui affaiblirait l'étincelle.

Le fil primaire de la bobine de Ruhmkorff était traversé par un courant alternatif de  $\pm 5$  amp. et d'une tension de 120 volts. Le circuit primaire contenait encore un interrupteur à bobine, une résistance et un ampèremètre.

J'ai d'abord pris comme source lumineuse une étincelle, jaillissant verticalement entre deux minces baguettes en fer. Comme les pôles de l'aimant devaient être très rapprochés, pour que le champ fût très intense, il en résulta de nombreuses difficultés. Il fallait empêcher en premier lieu l'étincelle de frapper les pôles; c'est pourquoi les baguettes étaient enveloppées de tubes en verre; mais ceux-ci furent souvent percés. Ensuite la forte attraction de l'aimant sur les baguettes en fer constituait un grave inconvénient, car il était difficile de maintenir les baguettes bien en face l'une de l'autre et d'obtenir une bonne étincelle. Mais le plus grand inconvénient provenait de ce que, dans un champ un peu intense, l'étincelle était pour ainsi dire soufflée hors du champ par les forces électromagnétiques, qui agissent perpendiculairement aux lignes de force et à l'étincelle.

En plaçant les baguettes en fer de façon qu'elles ne soient plus le prolongement l'une de l'autre et que leurs extrémités fussent dans un même plan horizontal, il est possible de faire jaillir l'étincelle dans la direction des lignes de force et d'éliminer par conséquent le dernier inconvénient; mais il faut pour cela que la distance des pôles soit augmentée et le champ affaibli. Voilà pourquoi on a cherché un autre procédé et nous avons essayé le suivant.

On a fixé aux pièces polaires des lamelles en fer larges d'environ  $2\frac{1}{2}$  mm. et placées de telle sorte, qu'elles passent par les milieux des pôles et se croisent à angle droit. Une des lamelles doit être isolée de la pièce polaire qui la porte. Pour fixer ces lamelles on a mastiqué sur les pôles des morceaux d'ébonite, percés au milieu d'une ouverture conique, de sorte que la pointe du pôle y passait. C'est sur ces plaques

en ébonite que les lamelles en fer étaient vissés. Une des deux lamelles était isolée du pôle par une plaque de mica.

De cette façon les pôles pouvaient être rapprochés davantage et le champ encore accru. Mais, comme les durées d'exposition étaient souvent très longues, cette méthode ne convenait pas non plus. Les minces lamelles étaient détériorées au bout de quelque temps à l'endroit où les étincelles jaillissaient, lorsque celles-ci étaient fortes; et alors les étincelles ne restaient plus nettes. D'ailleurs, à la longue les lamelles ne restaient pas en place, mais la grande force attractive les rapprochait l'une de l'autre, soit parce que les vis ne les maintenaient plus solidement, soient parce que les lamelles elles-mêmes se déformaient; et cela était encore au détriment de la netteté des étincelles.

Après avoir essayé de toutes les façons de remédier à ces inconvénients, j'ai abandonné finalement cette méthode, parce qu'elle ne permettait pas de garder une bonne étincelle pendant un temps assez long. A la fin j'ai essayé de faire jaillir l'étincelle entre les pôles mêmes de l'aimant, et cela m'a donné de meilleurs résultats. Un des pôles devait être isolé. A cet effet il fut troué et l'ouverture remplie d'un noyau en fer, entouré d'un tube en verre. Pour éviter le percement de ce tube, le noyau en fer fut encore enveloppé de très minces feuilles de mica. Une vis permettait de déplacer ce noyau, qui était relié, ainsi que le pôle non percé, aux pôles de la bobine secondaire de l'appareil d'induction. De cette façon je parvins à conserver pendant des heures une bonne étincelle.

### III. EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES.

Avant de photographier le spectre de la source lumineuse placée dans le champ magnétique, j'ai photographié un spectre du fer sur toute l'étendue du châssis. Comme source lumineuse j'ai pris une lampe à arc à électrodes en fer, réglable à la main. Les plaques photographiques sont toutes numérotées et sur la face postérieure des châssis en fer j'ai indiqué la place occupée par chaque plaque et le numéro correspondant. A l'aide de l'atlas du spectre du fer de KAYSER et RUNGE <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> H. KAYSER und C. RUNGE, Ueber die Spectren der Elemente. *Abh. Berl. Ac.*, 1888.

et des tableaux des longueurs d'onde de EXNER et HASCHKEK <sup>1)</sup> j'ai cherché les longueurs d'onde des raies les plus intenses sur chaque plaque; je savais ainsi quelle était à peu près la longueur d'onde à chaque endroit et à quel endroit on devait chercher une longueur d'onde déterminée.

Cela me permettait encore de calculer pour chaque plaque l'échelle, c. à d. la différence de longueur d'onde, exprimée en  $\mu$ . A., qui correspondait à 1 mm. En calculant cette échelle, j'admettais une proportionnalité entre la distance des raies et la différence de leurs longueurs d'onde. On sait que cette proportionnalité peut être admise lorsque les spectres sont observés dans le voisinage de l'axe du réseau. Je vais montrer qu'on peut encore l'admettre pour des spectres qui ne sont pas voisins de cet axe, du moins si l'étendue du spectre ne dépasse pas la largeur de la plaque photographique ( $7\frac{1}{2}$  cm., voir p. 366.)

Représentons par  $\lambda_0$  et  $\lambda$  les longueurs d'onde de deux raies spectrales et par  $\Phi_0$  et  $\Phi_0 + \Delta\Phi_0$  les angles, que les droites, qui relient ces raies au milieu du réseau, forment respectivement avec l'axe du réseau. Si  $s$  est la distance des deux raies spectrales, on a, si  $\Delta\Phi_0$  est suffisamment petit,  $\Delta\Phi_0 = \frac{s}{\rho}$ . Or

$$m\lambda = d \left\{ \sin \Phi_0 + \sin \left( \Phi_0 + \frac{s}{\rho} \right) \right\};$$

il s'ensuit que:

$$\frac{d\lambda}{ds} = \frac{d}{m} \frac{1}{\rho} \cos \left( \Phi_0 + \frac{s}{\rho} \right).$$

Nous avons à examiner maintenant quelle est l'erreur que l'on fait, dans le calcul de l'échelle, lorsqu'on admet que la différence de longueur d'onde entre les raies spectrales est proportionnelle à  $s$ , ou bien, ce qui revient au même, si l'on remplace  $\frac{d\lambda}{ds}$  par une constante, notamment  $\frac{\lambda_1 - \lambda_0}{b}$ ,  $\lambda_1$  et  $\lambda_0$  étant les longueurs d'onde de deux raies spectrales séparées par une distance  $b$  ( $b = 7\frac{1}{2}$  cm.). Posant donc:

<sup>1)</sup> EXNER und HASCHKEK, *Sitzungsber. der Kais. Akad. d. Wiss. zu Wien*, 1895.

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_0}{b} = \frac{d}{m} \frac{\sin\left(\Phi_0 + \frac{b}{\rho}\right) - \sin \Phi_0}{b},$$

l'erreur que l'on fait est :

$$\frac{d}{m} \left\{ \frac{1}{\rho} \cos\left(\Phi_0 + \frac{s}{\rho}\right) - \frac{\sin\left(\Phi_0 + \frac{b}{\rho}\right) - \sin \Phi_0}{b} \right\}.$$

Négligeant les termes du 2<sup>e</sup> ordre et d'ordre supérieur, on trouve que cette expression se réduit à

$$\frac{d}{m} \frac{\sin \Phi_0}{\rho^2} \left( \frac{1}{2} b - s \right).$$

La valeur absolue est donc maxima pour  $s = 0$  ou  $s = b$ , et l'erreur atteint alors la valeur

$$\frac{d}{m} \frac{\sin \Phi_0}{\rho^2} \times \frac{1}{2} b.$$

La plus grande valeur absolue de  $\Phi_0$ , qui se présente dans notre installation, est  $\Phi_0 = 28^\circ 20'$ ;  $b$  est tout au plus égal à 7,5; puis  $\rho = 304,94$  et  $d = \frac{1}{5684}$ . Substituant ces valeurs dans l'expression

trouvée, nous trouvons que la plus grande erreur faite sur  $\frac{d\lambda}{ds}$  est

$$\frac{1}{m} 3,4 \cdot 10^{-9}.$$

Si nous cherchons quelle est la différence de longueur d'onde, qui correspond à une distance de 1 mm. sur nos plaques, l'erreur faite sur cette différence atteint au plus

$$\frac{1}{m} 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ mm.} = \frac{0,034}{m} \text{ u. A.}$$

Comme dans le voisinage de  $\Phi_0 = -28^\circ 20'$  les décompositions sont examinées dans le spectre du 2<sup>d</sup> ordre, l'erreur faite sur l'échelle est au plus de 0,017 u. A. Or, la plus forte décomposition observée dans ce voisinage est encore inférieure à 0,3 mm., de sorte que dans

le calcul de la grandeur de la décomposition l'erreur est plus petite que 0,005 u. A.

A mesure que l'on se rapproche de la normale,  $\sin \phi_0$  diminue et l'erreur faite dans l'échelle diminue également; mais il y a des raies pour lesquelles la décomposition est plus grande que 0,3 mm. Nous devons donc voir quelle est l'erreur pour ces raies particulières. Allant du côté des grandes longueurs d'onde, nous rencontrons d'abord la raie  $\lambda = 3878,20$ , 2<sup>e</sup> ordre, pour laquelle la décomposition atteint 0,310 mm. Pour cette raie  $\phi_0 = 23^\circ 37'$ . Nous trouvons ici comme erreur dans l'échelle 0,014 u. A, donc comme erreur dans la décomposition calculée 0,0043 u. A. Du côté de l'axe la première raie pour laquelle la décomposition dépasse 0,3 mm. est  $\lambda = 4236,12$ , 2<sup>e</sup> ordre; sa décomposition atteint 0,370 mm. L'erreur faite dans l'évaluation de cette décomposition est 0,0047 u. A.

En continuant de la sorte à déterminer la grandeur de l'erreur pour des raies dont la décomposition est de plus en plus forte, nous trouvons que cette erreur reste toujours au-dessous de 0,005 u. A. Et en réalité l'erreur sera encore plus faible, car les deux raies servant à évaluer l'échelle seront plus rapprochées que 7,5 cm.

On voit donc que dans le calcul de la décomposition on peut bien admettre la proportionnalité entre la distance et la différence de longueur d'onde. Mais il n'est pas permis de déduire de cette façon la longueur d'onde d'une raie comprise entre deux autres, distantes de 7,5 cm.; alors l'erreur devient beaucoup trop grande. En effet, on a alors

$$\lambda_0 = \frac{d}{m} (\sin \phi + \sin \phi_0)$$

$$\lambda = \frac{d}{m} \left\{ \sin \phi + \sin \left( \phi_0 + \frac{s}{\rho} \right) \right\},$$

donc

$$\lambda = \lambda_0 + \left\{ \frac{d}{m} \sin \left( \phi_0 + \frac{s}{\rho} \right) - \sin \phi_0 \right\};$$

mais, si nous posons

$$\lambda = \lambda_0 + s \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{b} = \lambda_0 + \frac{d}{m} \frac{s}{b} \left\{ \sin \left( \phi_0 + \frac{b}{\rho} \right) - \sin \phi_0 \right\},$$

l'erreur est

$$\frac{d}{m} \left\{ \frac{s}{b} \sin \left( \Phi_0 + \frac{b}{\rho} \right) - \frac{s}{b} \sin \Phi_0 - \sin \left( \Phi_0 + \frac{s}{\rho} \right) + \sin \Phi_0 \right\};$$

ce qui, négligeant les termes d'ordre supérieur au 2<sup>d</sup>, se réduit à

$$\frac{d}{m} \sin \Phi_0 \frac{-bs + s^2}{2\rho^2}.$$

[Il s'ensuit que l'erreur que l'on fait en mesurant la différence de longueur d'onde entre deux raies, distantes d'un intervalle  $ds$ , est

$$\frac{d}{m} \sin \Phi_0 \frac{b - 2s}{2\rho^2} ds,$$

ce qui est le résultat que nous avons obtenu tantôt].

On voit que l'erreur est maxima pour  $s = \frac{1}{2}b$  et atteint alors:

$$-\frac{d}{m} \sin \Phi_0 \frac{b^2}{8\rho^2}.$$

Pour  $\Phi_0 = 28^\circ 20'$  et  $b = 7,5$  em. nous trouvons que cette erreur est

$$\frac{0,63}{m} \cdot 10^{-8} \text{ em.} = \frac{0,63}{m} \text{ u. A.}$$

dans le cas le plus défavorable.

Pour soumettre au contrôle cette valeur trouvée pour l'erreur, j'ai mesuré les distances de toute une série de raies comprises entre  $\lambda = 3709,40$  2<sup>e</sup> ordre, et  $3886,15$  2<sup>e</sup> ordre, et j'ai calculé leurs longueurs d'onde, que j'ai comparées ensuite avec celles données dans le tableau de EXNER et HASCHEK. La distance entre  $\lambda = 3709,40$  et  $\lambda = 3886,45$  est de 67.750 mm. J'en déduis que l'erreur maxima de l'erreur est 0,14 u. A.

Longueurs d'onde d'après le tableau.	Longueurs d'onde calculées.	Différence.
3709.40	— — —	— —
3720.09	3720.06	— 3
3727.78	3727.74	— 4
3735.00	3735.01	+ 1
3737.28	3737.23	— 5
3748.40	3748.35	— 5
3749.62	3749.61	— 1
3758.39	3758.33	— 6
3763.98	3763.88	— 10
3765.70	3765.63	— 7
3767.36	3767.26	— 10
3795.14	3795.05	— 9
3798.64	3798.57	— 7
3799.70	3799.61	— 9
3813.12	3813.02	— 10
3816.00	3815.91	— 9
3820.61	3820.51	— 10
3824.57	3824.51	— 6
3826.08	3825.94	— 14
3828.00	3827.89	— 11
3834.41	3834.29	— 12
3840.61	3840.51	— 10
3841.23	3841.12	— 11
3850.19	3850.04	— 15
3856.55	3856.46	— 9
3860.12	3860.01	— 11
3886.45	— — —	— —

Ce tableau est d'accord, comme on voit, avec les prévisions quant à la grandeur de l'erreur. Pour une seule raie cette erreur est plus grande que 0,14 u. A., mais les données du tableau permettent encore un écart de 0,01 u. A.; on ne doit d'ailleurs pas oublier que les erreurs d'observations peuvent également faire sentir leur influence.

Une deuxième expérience préliminaire devait servir à déterminer l'intensité du champ magnétique. Cette détermination a été faite en faisant jaillir l'étincelle entre une électrode en fer et une en zinc, de sorte que les deux spectres du fer et du zinc ont été photographiés simultanément, pendant qu'ils étaient influencés par le champ magnétique. Puis l'intensité du champ a été déduite de la décomposition des raies du zinc, en profitant des recherches de COTTON et WEISS<sup>1)</sup>. En faisant des déterminations précises de la grandeur de la décomposition pour quelques-unes des raies les plus caractéristiques de  $Zn$  et  $Cd$ , et par des mesures absolues de l'intensité du champ magnétique, ces auteurs ont établi, que le degré de décomposition est proportionnel à l'intensité du champ. Pour les raies du zinc ils ont trouvé en moyenne  $K = \frac{d\lambda}{H\lambda^2} = 1,875 \cdot 10^{-4}$ , où  $H$  est l'intensité du champ magnétique, exprimée en GAUSS.

Pour la raie 4680,33 (décomposition en triplet) la grandeur de la décomposition était, d'après mon épreuve photographique, 1,325 u. A.; j'en déduis  $H = 32260$ . Pour toutes les autres photographies de spectres du fer dans le champ magnétique, l'intensité du champ peut être déterminée en comparant la grandeur de la décomposition, pour l'une ou l'autre raie, avec la grandeur de la décomposition pour la même raie dans l'épreuve ci-dessus.

Dans les épreuves définitives les vibrations perpendiculaires et parallèles aux lignes de force ont été photographiées séparément; à cet effet j'ai interposé entre l'étincelle et la lentille un rhomboèdre de spath, orienté de telle façon, que la distance horizontale entre les deux images devenait aussi grande que possible. En déplaçant le rhomboèdre il était possible de faire tomber sur la fente à volonté l'une ou l'autre des deux images.

La lentille en quartz tourne le plan de polarisation de la lumière, qui traverse la fente, de sorte que le plan de polarisation de la lumière, qui tombe sur le réseau, n'est plus horizontal ou vertical. On sait que le réseau lui-même polarise la lumière, parce qu'il ne réfléchit pas dans la même mesure les vibrations horizontales et verticales; l'orientation du plan de polarisation de la lumière incidente n'est donc pas sans influence sur l'intensité de l'image<sup>2)</sup>. En plaçant devant la fente une plaque

<sup>1)</sup> COTTON et WEISS, Mesure du phénomène de ZEEMAN pour les trois raies bleues du zinc. *Journ. de phys.*, juin 1907.

<sup>2)</sup> P. ZEEMAN, Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales. Ces *Archives*, (2) 13, 264, 1908.

de quartz, taillée perpendiculairement à l'axe, il est possible de faire tourner le plan de polarisation.

Des épreuves ont été faites dans diverses régions du spectre, aussi bien pour les composantes vibrant parallèlement aux lignes de force que pour les composantes vibrant perpendiculairement, d'abord sans faire usage de plaque de quartz, puis avec interposition d'une plaque de 2,15 ou de 4,17 mm. d'épaisseur devant la fente, et l'on a vu quelle était l'épreuve donnant le meilleur résultat.

J'ai également tâché de renforcer l'intensité des épreuves en voilant préalablement les plaques photographiques, conformément à une remarque de R. W. Wood <sup>1)</sup>. La courbe, qui exprime l'intensité de l'action sur la plaque photographique en fonction de la durée d'exposition est d'abord presque horizontale, puis se relève très rapidement. La sensibilité est donc devenue beaucoup plus grande lorsque la plaque a été exposée un certain temps à la lumière. Si donc on commence par voiler la plaque, elle doit se trouver, au commencement de l'épreuve, dans un état tel, que la sensibilité augmente dès le début rapidement avec la durée de l'exposition. Après avoir fait l'essai avec diverses plaques, voilées à des degrés différents, je reconnus qu'en effet pour quelques-unes l'intensité avait augmenté, ce qui se reconnaissait évidemment très bien aux raies très faibles. Mais dans les mesures ces plaques présentaient de grandes difficultés, parce qu'il n'était pas possible de viser d'une façon assez précise les faibles raies, qui ne se détachaient pas très nettement sur le fond peu clair.

Pour les épreuves définitives j'ai fait usage des plaques „Spezial Rapid” du Dr. SCHLEUSSNER. La durée d'exposition était d'au moins 2 heures. Dans les faibles ordres les fortes raies sont bien un peu sur-exposées, mais elles se laissent bien mesurer dans les ordres supérieurs, les faibles raies se mesurant dans les ordres inférieurs. On a ainsi l'avantage que tout le spectre est photographié dans des conditions identiques.

---

#### IV. RÉSULTATS DES MESURES.

Dans les épreuves définitives l'intensité du champ était de 32040 gauss, lorsque furent photographiées les vibrations perpendiculaires aux

<sup>1)</sup> R. W. Wood, Eine Bemerkung über die photographische Aufnahme sehr schwacher Spectren und Nebel. *Phys. Zeitschr.*, juin 1908.

lignes de force. Pour les vibrations parallèles aux lignes de force les décompositions furent réduites à cette même intensité.

Les distances des diverses composantes ont été mesurées en  $10^{-3}$  mm. au moyen d'un petit comparateur de ZEISS. Chaque raie a été visée six fois, en faisant coïncider le point de croisement des fils du réticule avec le milieu de la raie, trois fois en venant de la droite et trois fois en venant de la gauche.

Pour les diverses raies l'erreur d'installation est fort différente, suivant leur netteté. L'erreur médiane de la moyenne des six déterminations est souvent plus petite que 0,01 mm., rarement supérieure à 0,03 mm. Pour les raies où une installation précise n'était pas possible, la grandeur de la décomposition n'est donnée qu'avec deux décimales.

La plupart des décompositions ont été mesurées dans divers ordres, à commencer par le second, sauf pour quelques raies très faibles, qui n'étaient visibles que dans le 2<sup>d</sup> ou le 3<sup>e</sup> ordre. Des autres raies, quelques-unes de petite longueur d'onde ont été mesurées jusque dans le sixième ou le septième ordre; d'autres, à longueur d'onde plus grande, jusque dans le 4<sup>e</sup> ou 5<sup>e</sup>. J'ai pris d'ordinaire les moyennes des valeurs, trouvées pour les décompositions dans les divers ordres. Mais j'ai parfois attribué des poids différents aux différentes valeurs d'une même décomposition. C'est ainsi p. ex que les raies très fortes se mesurent avec une plus grande précision dans les ordres supérieurs que dans les inférieurs, parce que les raies y sont bien moins larges. Dans ce cas les mesures dans les ordres élevés sont bien plus concordantes que dans les autres, où les écarts sont assez grands. Aussi ai-je attribué une plus grande importance aux mesures dans les ordres supérieurs.

Le domaine examiné s'étend de  $\lambda$ . 2382 à  $\lambda = 4528$ . Dans le tableau suivant  $\lambda$  et  $\delta\lambda$  sont exprimés en unités Ångström.  $H$  est l'intensité du champ magnétique, exprimée en gauss. Les longueurs d'onde et les intensités lumineuses des raies sont empruntées aux tables de EXNER et HASCHER. Pour les triplets et quadruplets  $\delta\lambda$  signifie la différence de longueur d'onde entre les deux composantes, qui vibrent perpendiculairement ou parallèlement aux lignes de force. Pour les quintuplets j'ai donné, pour les vibrations perpendiculaires aux lignes de force, les différences de longueur d'onde des composantes vers le rouge et le violet avec la composante moyenne; pour les composantes parallèles aux lignes de force les données sont faites comme pour les triplets.

$\lambda$	$I$	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} 10^1$	
		vibr. $\perp$ l.f.	vibr. $\parallel$ l.f.	vibr. $\perp$ l.f.	vibr. $\parallel$ l.f.
2382.17	10	0.214	0	11.76	0
2395.74	4	0.199	0	10.81	0
2562.65	5	0.238	0	11.30	0
2585.98	10	0.300	0	13.39	0
2598.46	8	0.310	0	14.32	0
2599.50	20	0.336	0	15.50	0
2607.17	10	0.315	0	14.53	0
2611.99	10	0.333	0	15.22	0
2617.70	6	0.352	0	16.02	0
2625.70	4	0.316	0	14.30	0
2628.39	8	0.222	0	10.02	0
2631.12	4	0.295	0	13.29	0
2631.44	3	0.291	0	13.11	0
2727.64	6	0.379	0	15.88	0
2739.63	15	0.325	0	13.50	0
2743.28	8	probablement indivise		—	—
2746.60	10	0.221	0	9.14	0
2747.08	8	0.305	0	12.60	0
2749.41	20	0.263	0	10.85	0
2753.40	5	0.245	0	10.08	0
2755.80	15	0.272	0	11.17	0
2767.60	5	0.418	0	17.02	0
2967.03	3	0.320	0	11.34	0
2985.00	6	0.414	0	14.48	0
2994.58	3	0.439	0	15.27	0
3001.09	2	0.397	0	13.74	0
3002.82	3	0.388	0	13.41	0
3008.26	2	0.413	0	14.23	0
3020.80	3	0.411	0	14.05	0
3037.51	3	0.433	0	14.63	0
3047.72	3	0.432	0	14.50	0
3057.57	3	0.336	0	11.21	0
3059.20	3	0.437	0	14.56	0
3227.91	5	0.359	0	10.74	0
3140.79	4	0.440	0	11.59	0
3141.16	4	0.437	0	11.50	0
3166.01	3	0.73	0.383	18.9	9.91
3175.60	3	0.617	0.239	15.93	6.17
3176.83	3	0.980	0	25.27	0

$\lambda$	$l$	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} 10^{13}$	
		vibr. $\perp$ l.f.	vibr. $\parallel$ l.f.	vibr. $\perp$ l.f.	vibr. $\parallel$ l.f.
3490.76	4	0.580	décomposé en doublet	14.84	—
3497.99	3	0.772	0	19.67	0
3513.98	3	0.51	décomposé en doublet	12.9	—
3555.08	4	0.48	0	11.9	0
3558.69	4	0.226	0	5.56	0
3565.53	5	0.339	0	8.32	0
3570.29	10	0.407	0	9.96	0
3581.34	10	0.458	0	11.14	0
3585.48	3	0.446	0.398	10.82	9.65
3587.11	3	diffuse	0.481	—	11.65
3606.85	4	0.432	0	10.36	0
3609.01	6	0.187	0	4.47	0
3618.91	6	0.311	0	7.41	0
3631.62	6	0.354	0	8.37	0
3647.99	6	0.377	0	8.83	0
3649.62	3	0.49	0	11.5	0
3680.09	3	0.572	0.188	13.17	4.33
3687.61	4	0.629	0	14.42	0
3705.72	4	0.566	0.273	12.85	6.20
3708.03	4	0.56	0	12.7	0
3709.40	4	0.635	0	15.38	0
3720.09	10	0.506	0	11.40	0
3722.71	4	0.53	0.387	12.0	8.71
3727.78	5	0.666	0	14.94	0
3733.47	3	0.33—0.33	0.61	7.4—7.4	13.7
3735.00	10	0.594	0	13.28	0
3737.28	7	0.467	0	10.42	0
3743.52	6	0.82	0.39	18.2	8.7
3745.70	5	0.45	0	10.0	0
3746.04	4	0	0	0	0
3748.40	4	0.273	0?	6.06	0?
3749.62	10	0.580	0	12.86	0
3758.39	8	0.541	0	11.94	0
3763.98	6	0.431	0	9.48	0
3765.70	3	0.475	0	10.44	0
3767.36	5	0	0	0	0
3788.01	4	0.883	0.216-0.210	19.19	4.69-4.56

$\lambda$	$I$	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} 10^{13}$	
		vibr. $\perp$ l.f.	vibr. $\parallel$ l.f.	vibr. $\perp$ l.f.	vibr. $\parallel$ l.f.
3795.14	5	0.69	0	14.9	0
3797.65	3	0.48	0	10.4	0
3798.64	3	0.656	0	14.18	0
3799.70	5	0.662	0	14.30	0
3805.48	3	0.397	0	8.54	0
3806.82	3	0.505	0	10.87	0
3813.12	4	0.43	0	9.2	0
3816.00	10	0.505	0	10.81	0
3820.61	10	0.536	0	11.45	0
3824.57	5	0.683	0	14.56	0
3826.08	8	0.495	0	10.54	0
3828.00	7	0.449	0	9.55	0
3834.41	6	0.426	0	9.04	0
3840.61	4	0.28	0	5.9	0
3841.23	5	0.343	0	7.25	0
3850.19	4	0	0	0	0
3856.55	5	0.689	0	14.44	0
3860.12	6	0.681	0	14.26	0
3865.75	4	0.347-0.347	0.657	7.24—7.24	13.71
3872.70	4	0.57	0.44	11.9	9.1
3878.20	4	0.88	0.29	18.2	6.0
3878.78	5	0.698	0	14.46	0
3886.45	5	0.698	0	14.11	0
3888.69	4	diffuse	0.370	—	7.64
3895.80	3	0.680	0	13.97	0
3899.86	4	0.690	0	14.15	0
3903.10	5	0.544	0.27	11.14	5.5
3906.61	3	0.68	0	13.9	0
3920.41	4	0.712	0	14.44	0
3923.08	4	0.697	0	14.12	0
3928.09	4	0.706	0	14.27	0
3930.47	4	0.708	0	14.29	0
3969.43	5	0.744	0	14.72	0
4005.41	6	0.80	0	15.5	0
4045.99	15	0.628	0	11.96	0
4063.78	10	0.549	0	10.37	0
4071.90	8	0.313	0	6.45	0
4118.69	3	0.557	0	10.24	0
4132.32	4	0.89	0	16.2	0

$\lambda$	$l$	$\delta\lambda$		$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} 10^{13}$	
		vibr. $\perp$ l.f.	vibr. // l.f.	vibr. $\perp$ l.f.	vibr. // l.f.
4144.03	5	0.790	0	14.35	0
4181.92	4	0.687	0	12.25	0
4187.20	4	0.85	0	15.1	0
4187.94	4	0.83	0	14.8	0
4199.27	5	0.571	0	10.10	0
4202.21	6	0.622	0.217	10.98	3.83
4219.52	3	0.548	0	9.59	0
4227.60	4	0.642	0	11.20	0
4236.12	4	0.93	0	16.2	0
4250.99	6	0.56	0.413	9.7	7.13
4260.70	10	0.888	0	15.26	0
4271.99	10	0.698	0	11.93	0
4282.59	3	0.69	0	11.73	0
4294.32	4	0.68	décomposée	11.5	—
4299.43	4	0.81	0	13.7	0
4308.10	15	0.643	0	10.80	0
4315.25	5	1.06	0	17.7	0
4325.97	15	0.524	0	8.73	0
4383.73	20	0.684	0	11.10	0
4404.05	15	0.680	0	10.93	0
4415.30	10	0.66	0	10.6	0
4528.80	3	0.76	0	11.6	0

Par décomposition dans un champ magnétique la plupart de ces raies donnent donc des triplets. Il y a 15 quadruplets. Mais pour trois de ces 15 raies, savoir 3490,76, 3513,98 et 4294,32, la décomposition pour les vibrations parallèles aux lignes de force était trop faible pour être mesurée. Pour les lignes 3587,11 et 3888,69 les vibrations perpendiculaires aux lignes de force forment une bande large et diffuse; dans la 2<sup>de</sup> cependant il y a une trace de décomposition.

Les raies 3733,47 et 3865,75 donnent par décomposition un quintuplet. Les vibrations perpendiculaires aux lignes de forces donnent notamment par décomposition un triplet, et celles parallèles à ces lignes un doublet. La distance des deux composantes du doublet est un peu plus petite que celle des deux composantes extrêmes du triplet (voir la représentation schématique ci-dessous, fig. 4a).

Pour les raies 3743,52 et 3788,01 les composantes, vibrant perpendiculairement aux lignes de force, forment un quintuplet, dont les deux composantes extrêmes sont assez fortes, les trois intérieures faibles et diffuses; les composantes vibrant parallèlement aux lignes de force forment un triplet (fig. 4*b*). Pour la composante vibrant perpendiculairement aux lignes de force il n'a pas été possible de mesurer les distances des cinq raies; le tableau ne donne que la différence de longueur d'onde des deux composantes extrêmes. Pour les composantes vibrant parallèlement aux lignes de force, le tableau ne donne pour 3743,52 que la largeur du triplet; mais pour 3788,01 il a été possible de mesurer séparément les distances de chacune des trois composantes.

Les raies 3746,04, 3767,36, 3850,19 et probablement aussi 2743,28 restent indivises dans le champ magnétique.

Pour la raie 3872,70 les vibrations perpendiculaires aux lignes de force sont diffuses et semblent être décomposées plus loin encore.

Pour les raies 3748,40 et 3840,61 il semble que les deux composantes vibrant perpendiculairement aux lignes de force présentent chacune vers l'extérieur une autre composante encore, plus faible. Les vibrations parallèles aux lignes de force donnent pour 3748,40 une large bande diffuse,

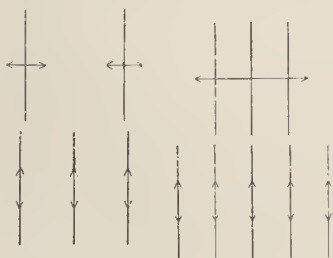


Fig. 4*a*.

Fig. 4*b*.

où l'on ne remarque toutefois aucune trace de décomposition. Il en est de même pour 3840,61, mais la bande est plus forte et plus nette. Pour 4005,41 il est possible que la décomposition des vibrations perpendiculaires et parallèles aux lignes de force aille plus loin que ne l'indique le tableau.

Pour les raies peu nettes et diffuses la décomposition est donnée avec deux décimales et l'expression  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  avec une décimale seulement. Ce manque de netteté provient sans doute souvent d'une décomposition plus avancée, qu'il était toutefois impossible de constater.

## V. COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS DE MESURES ANTÉRIEURES.

Immédiatement après la découverte du phénomène de ZEEMAN, BECQUEREL et DESLANDRES publièrent des recherches sur le spectre du fer <sup>1)</sup>. Ils communiquent la décomposition d'une dizaine de raies du fer, savoir 3820,64 (3820,61 de notre tableau), 3824,58 (3824,57), 3840,58 (3840,61), 3841,19 (3841,23); 3856,49 (3856,55), 3860,03 (3860,12), donnant toutes des triplets, 3850,10 (3850,19) indivise, 3872,61 (3872,70) quadruplet et 3865,55 triplet inverse.

BECQUEREL et DESLANDRES entendent par triplet inverse une décomposition, dans laquelle les composantes, vibrant parallèlement aux lignes de force, sont situées en dehors des composantes, qui vibrent perpendiculairement aux lignes de force. Dans un triplet inverse les vibrations parallèles aux lignes de force donnent un doublet et les vibrations perpendiculaires une raie unique située entre les deux composantes du doublet.

Toutefois, la raie 3865,55 donne par décomposition un quintuplet, ce que d'ailleurs ces mêmes auteurs ont reconnu dans un travail postérieur, plus développé <sup>2)</sup>. Dans ces recherches plus détaillées ils ont examiné le spectre du fer depuis  $\lambda = 2000$  jusqu' à  $\lambda = 5000$ . Ils ne donnent toutefois que la nature et non la grandeur de la décomposition. Ils ont étudié celle-ci jusque dans des champs de 35000 gauss. En dehors de triplets, il dérivent encore les formes de décomposition suivantes :

1°. Quadruplets. Parfois les deux composantes vibrant parallèlement aux lignes de force sont nettes, tandis que celles qui vibrent perpendiculairement sont diffuses (parfois décomposées elles-mêmes). Comme exemple ils donnent 3465,95 (3466,01). Ceci est d'accord avec mes propres données. Les vibrations perpendiculaires aux lignes de force donnent des raies diffuses, raison pour laquelle je n'ai exprimé qu'en deux décimales la grandeur de la décomposition.

2°. Trois espèces de décomposition inverse, savoir :

A. Les vibrations parallèles aux lignes de force forment un doublet bien accusé, les vibrations perpendiculaires aux lignes de force une

<sup>1)</sup> BECQUEREL et DESLANDRES, Contribution à l'étude du phénomène de ZEEMAN. *Comptes rendus*, 126, 997, 1898.

<sup>2)</sup> BECQUEREL et DESLANDRES, Observations nouvelles sur le phénomène de ZEEMAN. *Comptes rendus*, 127, 18, 1898.

forte raie moyenne. Mais, si la durée d'exposition est longue, on voit se former à côté de cette dernière deux faibles raies, occupant la même place que les composantes du doublet des vibrations parallèles aux lignes de force. Ce sont donc à proprement parler des quintuplets. Exemples: 3865,67 (3865,75), 3733,17, 2566,99, 2517,25 et 2413,37.

J'ai trouvé aussi les deux premiers quintuplets, mais dans mes observations la distance des deux composantes extrêmes du triplet, formé par les vibrations perpendiculaires aux lignes de force, est plus grande que la distance des deux composantes du doublet, formé par les vibrations parallèles aux lignes de force.

B. Les vibrations parallèles aux lignes de force donnent nettement un doublet, les vibrations perpendiculaires aux lignes de force une bande diffuse. Exemples: 3888,63 (3888,69), 3587,13 (3587,11), 2730,79.

Dans mon tableau on trouve aussi les deux premières raies, décomposées de la même façon, mais pour 3888,69 on voit comme une trace de décomposition dans les vibrations perpendiculaires aux lignes de force.

C. Quadruplets, dont les composantes, vibrant parallèlement aux lignes de force, tombent en dehors des composantes, qui vibrent perpendiculairement à ces lignes. Exemple: 2411,16. Je n'ai pas trouvé cette raie.

BEQUEREL et DESLANDRES mentionnent encore quelques décompositions particulières. Il arrive p. ex. que les vibrations perpendiculaires aux lignes de force donnent cinq composantes, les vibrations parallèles trois. Exemple: 3788,01 et 3743,45 (3743,52). Dans mes observations les deux raies figurent, avec le même genre de décomposition. Ils mentionnent ensuite des quadruplets, où la distance des composantes vibrant parallèlement aux lignes de force est égale à celle des composantes vibrant perpendiculairement aux lignes de force. Ils citent comme exemples: 4250,93 (4250,99) et 2578,01. La première raie figure aussi dans mon tableau, mais, d'après mes mesures, c'est un quadruplet ordinaire, dans lequel la distance des raies, vibrant perpendiculairement aux lignes de force, est plus grand que celle des raies, qui vibrent parallèlement à ces lignes.

BEQUEREL et DESLANDRES indiquent comme raies qui ne se décomposent pas: 3850,12 (3850,19.) 3767,31 (3767,36) et 3746,06. Ces raies figurent avec le même caractère dans mon tableau.

Ces auteurs citent encore :

4118,62 (4118,69). Les vibrations parallèles aux lignes de force forment une bande diffuse, probablement triple, les vibrations perpendiculaires aux lignes de force un grand doublet un peu diffus. De mon côté j'ai trouvé pour les vibrations perpendiculaires aux lignes de force un doublet, mais pas particulièrement prononcé. Les vibrations parallèles aux lignes de force donnent une bande étroite, un peu diffuse.

3748,39 (3748,40) et 3840,58 (3840,61). Les vibrations parallèles aux lignes de force donnent un triplet bien net, les vibrations perpendiculaires aux lignes de force deux composantes à l'endroit des raies extrêmes du triplet et de part et d'autre, à l'extérieur, une raie diffuse. Pour ce qui regarde les vibrations perpendiculaires aux lignes de force, ces données sont d'accord avec mes propres observations. Mais pour moi les vibrations parallèles aux lignes de force forment dans 3748,40 une bande large et diffuse et dans 3840,61 une raie forte et assez nette.

3782,50. Cette raie se décompose en un triplet, dont une des composantes, vibre perpendiculairement aux lignes de force, est un doublet. Cela me semble assez invraisemblable. Malheureusement cette raie n'existe pas dans mon tableau.

3443,93. Les vibrations parallèles aux lignes de force donnent une bande diffuse, de même largeur à peu près que le triplet. Cette raie ne figure pas non plus dans mon tableau.

Puis sont venues les recherches de AMES, EARHART et REESE <sup>1)</sup>, de REESE seul <sup>2)</sup> et de KENT <sup>3)</sup>.

Les premiers auteurs ont examiné le spectre du fer depuis  $\lambda = 3400$  jusqu'à  $\lambda = 4300$ . Mais ils ne mentionnent que la nature de la décomposition, sans indiquer la grandeur ni donner l'intensité du champ. Presque toutes les décompositions donnent des triplets, mais il y a des décompositions particulières; c'est ainsi que trois raies, savoir 3587,13 (3587,11), 3733,47 et 3865,67 (3865,75), donnent des triplets inverses.

J'ai déjà dit que les deux dernières raies se décomposent en des quintuplets; pour 3587,13 (3587,11) mes observations, aussi bien que celles de BECQUEREL et DESLANDRES, ont appris que les vibrations

<sup>1)</sup> AMES, EARHART and REESE, Some Notes on the ZEEMAN-effect. JOHN HOPKINS *University Circulars*, 17, 53, 1898.

<sup>2)</sup> REESE, Notes on the ZEEMAN-effect. *Phil. Mag.*, 48, 317, 1899.

REESE, An investigation on the ZEEMAN-effect. *Astroph. Journ.*, 12, 120, 1900

<sup>3)</sup> KENT, Notes on the ZEEMAN-effect. *Astroph. Journ.*, 13, 294, 1901.

perpendiculaires aux lignes de force donnent une bande diffuse, qui est probablement décomposée à son tour.

AMES, EARHART et REESE citent ensuite comme non décomposées, outre les trois mêmes raies que BECQUEREL et DESLANDRES, la raie 3888,67; mais cela est une erreur, d'après mes recherches et celles de BECQUEREL et DESLANDRES. Ils citent comme quadruplets 3722,72 (3722,71) et 3872,64 (3872,70), ce qui est d'accord avec mes données.

REESE seul a examiné la même partie du spectre du fer; en dehors des raies déjà nommées, il cite encore les quadruplets 3466,0 (3466,01), 3475,6 (3475,60), 3490,7 (3490,76) et 3587,13 (3587,11). Les trois premières raies figurent aussi comme quadruplets dans mon tableau. Quant à la quatrième, REESE, dans son 2<sup>d</sup> travail, la cite comme triplet inverse; mes recherches n'ont pas confirmé ceci, comme on l'a déjà vu.

Dans ce même 2<sup>d</sup> travail de REESE sont encore nommés deux quadruplets: 3722,72 (3722,71) et 3872,64 (3872,70). Comme raies indivises et raies donnant par décomposition un triplet inverse, REESE cite les mêmes que AMES, EARHART et REESE. REESE donne pour une bonne vingtaine de raies, toutes triplets, la grandeur de la décomposition pour  $H = 25000$ . L'intensité du champ a été mesurée à l'aide d'un galvanomètre balistique. Mais comme ses valeurs s'écartent très fort de celles trouvées par KENT et par moi (resp. 50 % et 70 %), je n'en parlerai pas.

Dans une étude subséquente, plus développée. KENT a observé outre une série de triplets, les raies que BECQUEREL et DESLANDRES donnent comme exemples d'une décomposition particulière. Pour toutes ces lignes il donne d'ailleurs la grandeur de la décomposition dans un champ d'intensité déterminée.

KENT cite les lignes 3587,10 (3587,11), 3743,51 (3743,52) et 3788,02 (3788,01), dont la décomposition est conforme aux données de BECQUEREL et DESLANDRES et aux miennes. Il mentionne les raies 3733,46 (3733,47) et 3865,67 (3865,75) comme quintuplets. Pour 3733,46 il trouve, conformément à mon observation, que la distance des deux composantes extrêmes, vibrant perpendiculairement aux lignes de force, est plus grande que la distance des deux composantes, vibrant parallèlement aux lignes de force. Mais, contrairement à mes données, il trouve que pour 3865,67 la première distance est plus petite que la seconde. Pour les deux raies BECQUEREL et DESLANDRES notent que les deux composantes extrêmes du triplet, vibrant perpendiculairement aux

lignes de force, coïncident avec les deux composantes, qui vibrent parallèlement aux lignes de force.

De la raie 3888,65 (3888,69) KENT dit, comme BECQUEREL et DESLANDRES et comme moi, que les vibrations parallèles aux lignes de force forment un doublet bien net. Il dit des vibrations perpendiculaires aux lignes de force, qu'elles donnent deux raies diffuses. BECQUEREL et DESLANDRES parlent d'une bande diffuse. Je trouve aussi une large raie diffuse, où cependant une trace de décomposition est reconnaissable. Pour cette ligne, KENT a trouvé que la distance des composantes, vibrant parallèlement aux lignes de force, est plus grande que la distance des deux composantes, vibrant perpendiculairement; la décomposition serait donc de la nature d'un quadruplet inverse. Mais, comme les composantes vibrant perpendiculairement aux lignes de force sont, d'après KENT aussi, des raies diffuses, il est possible qu'elles soient décomposées plus loin et que nous ayons donc affaire à un tout autre type. D'ailleurs le manque de netteté des raies a nécessairement rendu imprécise la mesure de la grandeur de la décomposition.

Comme raies non décomposées KENT cite: 3558,68 (3558,69), 3609,02 (3609,01), 3767,32 (3767,36) et 3850,15 (3850,19), ce qui d'après mon tableau est inexact pour les deux premières. KENT cite encore plus de 70 raies se décomposant en triplets, et de 8 quadruplets il fait connaître la grandeur de la décomposition pour  $H = 28000$ . Mon tableau en mentionne resp. 63 et 70.

Le tableau suivant met en regard pour ces raies et celles mentionnées ci-dessus les valeurs de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  suivant KENT et suivant mes mesures.

$\lambda$	Valeurs suivant KENT.		Valeurs suivant mes mesures.	
	vibr. $\perp$ l. f.	vibr. $\parallel$ l. f.	vibr. $\perp$ l. f.	vibr. $\parallel$ l. f.
3565.53	7.08	0	8.32	0
3570.29	9.13	0	9.96	0
3581.34	10.00	0	11.14	0
3587.11	diffuse	11.02	diffuse	11.65
3618.91	6.68	0	7.41	0
3631.62	7.69	0	8.37	0
3647.99	7.81	0	8.83	0

$\lambda$	Valeurs suivant KENT.		Valeurs suivant mes mesures.	
	vibr. $\perp$ l. f.	vibr. // l. f.	vibr. $\perp$ l. f.	vibr. // l. f.
3680.09	11.60	doublet mesure impos.	13.17	4.33
3687.61	12.37	0	14.42	0
3705.72	11.31	4.71	12.85	6.20
3709.40	12.28	0	15.38	0
3720.09	10.14	0	11.40	0
3722.71	10.9	7.19	12.0	8.71
3727.78	12.28	0	14.94	0
3733.47	12.6	12.5	14.8	13.7
3735.00	11.60	0	13.28	0
3737.28	9.49	0	10.42	0
3743.52	16.5	7.9	18.2	8.7
3748.40	6.51	0	6.06	0
3749.62	10.97	0	12.86	0
3758.39	10.19	0	11.94	0
3763.98	8.27	0	9.48	0
3765.70	8.54	0	10.44	0
3788.01	16.33	8.49	19.19	9.25
3795.14	12.6	0	14.9	0
3798.64	12.15	0	14.18	0
3799.70	12.05	0	14.30	0
3813.12	7.7	0	9.2	0
3816.00	9.37	0	10.81	0
3820.61	10.40	0	11.45	0
3824.57	12.31	0	14.56	0
3826.08	9.42	0	10.54	0
3828.00	8.43	0	9.55	0
3834.41	8.43	0	9.04	0
3840.61	6.3	0	5.9	0
3841.23	6.61	0	7.25	0
3856.55	12.03	0	14.44	0
3860.12	12.63	0	14.26	0
3865.75	12.20	12.31	14.48	13.71
3872.70	10.1	7.5	11.9	9.1
3886.45	12.37	0	14.41	0
3888.69	6.54	7.56	diffuse	7.64
3895.80	12.14	0	13.97	0
3899.86	12.21	0	14.15	0
3903.10	9.66	5.0	11.14	5.5

$\lambda$	Valeurs suivant KENT.		Valeurs suivant mes mesures.	
	vibr. $\perp$ l. f.	vibr. $\parallel$ l. f.	vibr. $\perp$ l. f.	vibr. $\parallel$ l. f.
3920.41	12.36	0	14.44	0
3923.08	12.32	0	14.12	0
3928.09	12.34	0	14.27	0
3930.47	12.30	0	14.29	0
3969.43	12.35	0	14.72	0
4005.41	13.2	0	15.5	0
4045.99	10.32	0	11.96	0
4063.78	8.89	0	10.37	0
4071.90	5.97	0	6.45	0
4118.69	8.55	0	10.24	0
4132.22	14.1	0	16.2	0
4144.03	12.54	0	14.35	0
4181.92	10.64	0	12.25	0
4187.20	12.5	0	15.1	0
4199.27	8.63	0	10.10	0
4219.52	9.19	0	9.59	0
4227.60	9.65	0	11.20	0
4236.12	13.39	0	16.16	0
4260.70	13.30	0	15.26	0
4271.99	10.25	0	11.93	0
4282.59	10.59	0	11.73	0
4299.43	12.2	0	13.7	0
4308.10	9.24	0	10.80	0
4315.25	15.6	0	17.7	0
4325.97	7.44	0	8.73	0
4383.73	9.55	0	11.10	0
4404.95	9.42	0	10.93	0
4415.30	9.9	0	10.6	0
4528.80	9.9	0	11.6	0

Pour les raies, où les vibrations perpendiculaires ou parallèles aux lignes de force donnent plus de deux composantes,  $\delta\lambda$  représente toujours la distance des deux composantes extérieures.

Comparées aux miens, les nombres donnés par KENT sont trop petits de 14% au moins en moyenne. D'ailleurs, une autre comparaison, celle des mesures de A. STETTENHEIMER <sup>1)</sup> sur la raie 4680 Zn avec celles

<sup>1)</sup> A. STETTENHEIMER, Absolute Messungen des ZEEMAN-Phaenomens. *Ann. d. Phys.*, (4), 24, 1907.

de KENT, fait conclure que la valeur de KENT est trop faible de 13,2 %.

HARTMANN <sup>1)</sup>, qui examina au moyen du spectroscopé à échelons quelques raies du spectre visible du fer, dont sept raies se trouvent dans le domaine examiné par KENT et par moi, trouve que les valeurs, données par KENT, ne sont trop faibles que de 8 % en moyenne. Comme ses valeurs, trouvées pour les raies *Cu*, s'accordent bien avec celles de RUNGE et PASCHEN et qu'il a obtenu ces raies en même temps que le spectre du fer, il suppose que pour le spectre du fer KENT a fait une erreur, qui rend son résultat trop fort de 5%. Cette erreur, HARTMANN la cherche dans la faculté d'aimantation des électrodes en fer introduites dans le champ; l'aimantation de ces électrodes renforcerait notamment le champ, ce qui fait, que la valeur effective de *H* pendant l'épreuve serait plus forte que celle qui avait été préalablement déterminée. La valeur de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  serait donc trop grande.

Les mêmes sept raies, pour lesquelles HARTMANN compare ses valeurs avec celles de KENT, figurent aussi dans mon tableau. Le tableau suivant compare pour ces raies les valeurs de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  fournies par les observations de HARTMANN et les miennes.

Valeurs suivant HARTMANN.		Valeurs suivant mon tableau.
4260.70	14.36	15.26
4271.99	10.88	11.93
4308.10	10.12	10.80
4325.97	8.62	8.73
4383.73	9.98	11.10
4404.95	10.26	10.93
4415.30	10.48	10.6

On voit par ce tableau, que mes valeurs dépassent de plus de 6% celles de HARTMANN. Mais, comme j'ai déterminé l'intensité du champ en photographiant simultanément les raies du fer et celles du zinc,

<sup>1)</sup> W. HARTMANN, Das ZEEMAN-Phaenomen im sichtbaren Spectrum von Kupfer, Eisen, Gold und Chrom. Diss. Halle, 1907.

dont la grandeur de la décomposition dans un champ d'intensité déterminée est connue, on ne saurait attribuer la différence entre les valeurs de HARTMANN et les miennes à une erreur de ma part dans la détermination de l'intensité du champ, erreur que HARTMANN suppose exister dans les recherches de KENT.

D'ailleurs, la comparaison que HARTMANN donne de ses résultats numériques avec ceux de KENT n'a pas grande valeur, puisqu'elle ne porte que sur sept raies, pour lesquelles les différences des valeurs de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  varie de 4 à 15%. Pour une raie seulement la différence est environ 8%.

Le tableau suivant contient les valeurs de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  trouvées par KENT, HARTMANN et par moi-même, et en outre les nombres par lesquels il faudrait multiplier les valeurs de KENT, pour obtenir celles de HARTMANN (colonne A) ou les miennes (colonne B):

	KENT.	HART- MANN.	v. B.— v. M.	A	B
4260.70	13.30	11.36	15.26	1.080	1.174
4271.90	10.25	10.88	11.93	1.061	1.164
4308.10	9.24	10.12	10.80	1.095	1.169
4325.97	7.44	8.62	8.73	1.159	1.173
4383.73	9.55	9.98	11.10	1.045	1.162
4404.95	9.42	10.26	10.93	1.089	1.166
4415.30	9.89	10.48	10.6	1.060	1.071

Il résulte de ce tableau que, pour ces sept raies du moins, le rapport entre mes valeurs et celles de KENT est bien plus régulier qu'entre celles de HARTMANN et de KENT, surtout si nous excluons la raie 4415,30, que j'ai mesurée avec une précision insuffisante, puisque mon tableau ne donne qu'une seule décimale pour cette raie.

VI. QUELQUES REMARQUES SUR LA RECHERCHE DE SÉRIES.

Suivant la loi de PRESTON <sup>1)</sup> toutes les raies spectrales, appartenant à une même série, sont décomposées de la même façon et pour toutes ces raies la grandeur de la décomposition, mesurée sur l'échelle des périodes vibratoires, est la même.

Inversement, l'effet ZEEMAN pourrait donc servir à trouver des séries dans un spectre déterminé.

Pour le fer cet examen est rendu assez difficile par l'existence d'une grande quantité de triplets, dont les valeurs de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  sont parfois fort peu différentes; ce qui fait qu'il est très difficile de choisir quelques raies, pouvant appartenir à une même série.

Pour chercher des séries j'ai employé la formule de RYDBERG :

$$n = A - \frac{109675}{(m + \mu)^2},$$

où  $A$  et  $\mu$  sont des constantes,  $n = \frac{108}{\lambda}$  ( $\lambda$  en u. A) et où  $m$  parcourt toute la série des nombres entiers. Comme la détermination des constantes exige deux raies, il faut au moins trois raies pour constater l'existence d'une série.

Pour les quadruplets on ne trouve malheureusement pas trois raies, présentant la même valeur de la décomposition. Pour les triplets il est très difficile de faire un choix, comme nous venons de le dire. J'ai bien réussi à trouver trois raies, satisfaisant très bien à la formule de RYDBERG, mais dans le calcul des autres raies, qui devaient appartenir à cette même série, je n'ai pas trouvé d'accord. Je citerai comme exemple les raies 3816,00, 3820,61 et 3826,08. Les valeurs de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  sont respectivement 10,81, 11,45 et 10,54; les intensités aussi sont à peu près les mêmes. Calculant les constantes au moyen de 3816,00 et 3826,08, on trouve pour la raie intermédiaire 3820,67. Mais si l'on calcule les éléments suivants de cette série, on trouve du côté des petites longueurs d'onde 3812,08, 3808,73, 3805,75, 3803,09, 3800,83, 3798,83

<sup>1)</sup> PRESTON, Radiation Phenomena in the Magnetic Field. *Nature*, 59, 248, 1899.

etc., et vers les grandes longueurs d'onde 3832,64, 3840,45, 3850,00, 3861,73. Or, il est vrai que dans le tableau (pp. 379 et suiv.) on trouve des raies, dont les longueurs d'onde ne diffèrent pas beaucoup de celles-là, mais leur décomposition n'a pas du tout la même grandeur.

Le résultat est le même pour les raies 3618,91, 3631,62 et 3647,99, dont les décompositions sont respectivement de 7,41, 8,37 et 8,83. Déduisant des deux dernières raies les constantes de la série, on trouve pour la première  $\lambda = 3619,00$ . Mais pour le reste il n'y a guère d'accord. De même pour les raies 2607,17 et 2611,99, qui, après calcul des constantes, donnent comme raies du côté des grandes longueurs d'onde 2617,94 et 2625,56, et du côté des petites 2599,50. Ces cinq raies donnent au point de vue de la grandeur de la décomposition un résultat assez satisfaisant, mais en dehors de cela il n'y a pas encore de concordance.

Il se pourrait toutefois, qu'il y ait des lois tout autres régissant la distribution des raies spectrales. Ainsi COTTON <sup>1)</sup> fait remarquer, que si dans les spectres riches en triplets, observés par exemple par MOORE <sup>2)</sup> (spectres de l'yttrium et du zirconium), JACK <sup>3)</sup> (spectres du tungstène et du molybdène) et par moi-même, on examine la répartition des décompositions d'après la grandeur, on reconnaît que les différentes valeurs des décompositions, mesurées sur l'échelle des périodes vibratoires, se groupent autour de quelques nombres seulement. Et en effet, pour les décompositions que j'ai mesurées les valeurs de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  se groupent autour de deux nombres, savoir des valeurs d'environ 11,00 et 14,30, surtout autour de cette dernière.

Les recherches de GMELIN <sup>4)</sup>, qui examina pour quelques raies du mercure les décompositions pour diverses intensités du champ, mesurées d'une façon très précise, donnent pour  $K = \frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$ , dans le cas d'un triplet

<sup>1)</sup> COTTON, Remarques sur le phénomène de ZEEMAN. *Soc. franc. d. Phys.*, juin 1909.

<sup>2)</sup> B. E. MOORE, Ueber die Zerlegung der Spektrallinien von Barium, Yttrium, Zirkon und Osmium im magnetischen Felde. *Ann. d. Phys.*, (4), 25, 1908.

<sup>3)</sup> R. JACK, ZEEMAN-effect an Wolfram und Molybdän. Diss., Göttingen, 1908.

<sup>4)</sup> P. GMELIN. Der ZEEMAN-effect einiger Quecksilberlinien in schwachen Magnetfeldern absolut gemessen. Diss., Tübingen, 1009.

normal, la valeur  $K = 9,394 \cdot 10^5$  ( $\lambda$  en cm.). Dans mon tableau des valeurs de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  de cette grandeur à peu près sont très peu nombreuses.

Appelant  $a$  la décomposition normale, on trouve que les deux décompositions citées tantôt, pour lesquelles les valeurs de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  sont respectivement 11,00 et 14,30, correspondent à des décompositions de  $\frac{7}{6} a$  et  $\frac{3}{2} a$ .

Si pour les triplets, mesurés par MOORE dans les spectres de l'yttrium et du zirconium et par JACK dans ceux du tungstène et du molybdène, on calcule les valeurs de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  (en corrigeant bien entendu les valeurs qu'ils donnent pour  $H$ , et qu'ils ont trouvées par comparaison avec les raies observées par RUNGE et PASCHEN, d'après les données, fournies par GMELIN pour les intensités de champ auxquelles RUNGE et PASCHEN ont opéré), on trouve que pour l'yttrium ces nombres se groupent autour d'une valeur d'environ 10,60. Pour le zirconium, le tungstène et le molybdène ces nombres sont respectivement 10,75, 10,60 et 10,40. Pour le zirconium nous trouvons en outre, mais à un moindre degré, un groupement autour de 14,00 environ et pour le tungstène autour de 13,20.

En établissant une comparaison entre ces nombres, trouvés pour ces divers spectres et aussi pour le fer, on reconnaît que les nombres autour desquels se groupent les valeurs de  $\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2}$  sont à peu près de même grandeur, compris notamment entre 10,40 et 11,00. Mais pour le fer il y a une préférence pour le nombre 14,30.

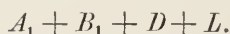
*Amsterdam*, laboratoire de physique de l'Université (directeur : M. le Prof. P. ZEEMAN.)

LE POINT DE TRANSFORMATION DE SELS DOUBLES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Choisissons comme composants l'eau et deux sels anhydres  $A$  et  $B$ , formant les hydrates  $A_1$  et  $B_1$ . Admettons qu'il existe un sel double  $D$  et qu'à une certaine température se présente l'équilibre:



Ce système est monovariant (3 substances et 4 phases); la température dépend donc de la pression. Mais si l'on maintient la pression constante, ainsi que nous le supposons dans la suite, l'équilibre est invariant. Pour exprimer que le système est invariant par la constance de la pression, nous l'appellerons invariant ( $P$ ).

Il s'agit maintenant de savoir ce qui sortira de ce système invariant ( $P$ ) par élévation ou abaissement de température. A cet effet nous repré-

senterons les hydrates  $A_1$  et  $B_1$  et le sel double  $D$  par des points du triangle  $EAB$  (les sommets  $A$  et  $B$  n'ont pas été représentés dans les figures, pour n'en pas exagérer les dimensions).

Si nous considérons les deux hydrates, qui peuvent coexister avec le sel double, comme des composants de celui-ci, nous pouvons distinguer trois cas:

- 1°. le sel double peut se former aux dépens de ses composants avec expulsion d'eau;
- 2°. le sel double peut se former aux dépens de ses composants avec absorption d'eau;

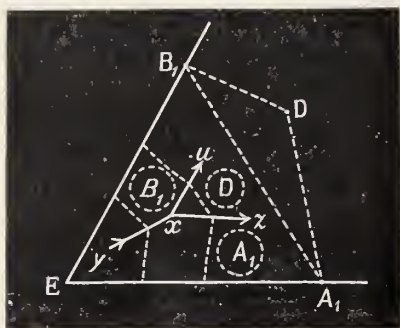


Fig. 1.

3°. le sel double peut se former aux dépens de ses composants sans que de l'eau soit absorbée ou mise en liberté.

Dans le premier cas le sel double est représenté par un point en dehors du triangle  $EA_1B_1$  (fig. 1); dans le 2<sup>d</sup> cas ce point est situé dans le triangle (figg. 2 et 3); dans le 3<sup>e</sup> cas le point  $D$  est sur la ligne  $A_1B_1$ . Quant à la solution, qui coexiste avec  $A_1 + B_1 + D$ , elle peut avoir des compositions très diverses. Elle peut être représentée par un point à l'intérieur du triangle  $A_1B_1D$ , de sorte qu'elle peut être constituée par un mélange des hydrates et du sel double. Nous dirons qu'une parcelle solution est congruente avec le sel double et ses composants. Une solution contenant plus d'eau qu'une solution congruente sera appelée une solution diluée; dans la fig. 1 une solution diluée est représentée par des points à l'intérieur de  $EA_1B_1$ , dans les figg. 2 et 3 par des points à l'intérieur de  $EA_1DB_1$ .

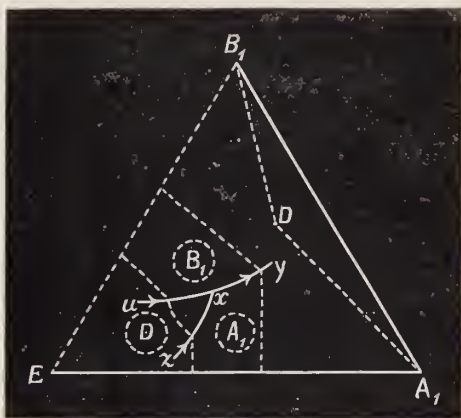


Fig. 2.

Mais il se peut aussi que la solution contienne moins d'eau ou plus de substance solide que la solution congruente; nous l'appellerons alors une solution concentrée. Dans la fig. 1 une telle solution se trouve dans  $A_1DB_1BA$ , dans les figg. 2 et 3 dans  $A_1B_1BA$ .

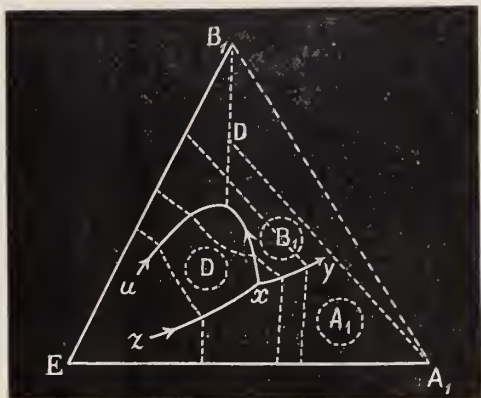
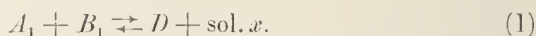


Fig. 3.

Nous ne considérerons dans la suite que le cas où la solution saturée de  $A_1 + B_1 + D$  est diluée; nous la représenterons par  $x$  dans les trois

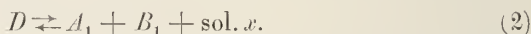
figures. Dans le cas de la fig. 1 l'apport ou l'enlèvement de chaleur produit entre les 4 phases la réaction :



Aux basses températures on a donc le système  $A_1 + B_1 + \text{solution}$ , aux températures élevées  $A_1 + D + \text{solution}$  ou  $B_1 + D + \text{solution}$ . Si l'on représente par la courbe  $xy$  les solutions saturées de  $A_1 + B_1$ , par  $xz$  celles saturées de  $A_1 + D$  et par  $xu$  celles saturées de  $B_1 + D$ , on obtient le diagramme de la fig. 1, où les flèches indiquent le sens dans lequel la température s'élève. Les domaines d'existence des hydrates  $A_1$  et  $B_1$  et du sel double  $D$  sont indiqués par des lettres entourées d'un rond. On voit clairement que le point de transition est une limite inférieure pour l'existence du sel double (évidemment en contact avec la solution).

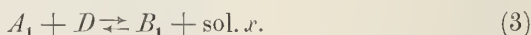
Les courbes pointillées sont des isothermes; au-dessous du point de transition elles sont formées par les courbes de saturation de  $A_1$  et  $B_1$ ; au-dessus du point de transition il vient s'intercaler entre les deux la courbe de saturation du sel double.

Si les 4 points sont situés comme l'indique la fig. 2, la réaction est:



A basse température on trouve donc les systèmes  $A_1 + D + \text{solution}$  (courbe  $xz$ ) et  $B_1 + D + \text{solution}$  (courbe  $xu$ ), à haute température le système  $A_1 + B_1 + \text{solution}$  (courbe  $xy$ ). Le point de transition est donc une limite supérieure pour l'existence du sel double. Au-dessous de la température de transition les isothermes se composent donc de trois courbes de saturation, au-dessus de deux.

Si les quatre points sont situés comme l'indique la fig. 3, la réaction est



A basse température on a donc le système  $A_1 + D + \text{solution}$  (courbe  $xz$ ), à haute température  $A_1 + B_1 + \text{solution}$  (courbe  $xy$ ) et  $B_1 + D + \text{solution}$  (courbe  $xu$ ). Cette dernière courbe doit atteindre son maximum de température au point d'intersection avec  $B_1 D$  et puis revenir vers des températures plus basses. Maintenant le point de transition n'est plus pour le sel double ni un maximum ni un minimum de température; c'est un minimum de température pour la composante  $B_1$ . Au-dessous

de la température de transition les isothermes se composent de trois courbes de saturation; il en est de même au-dessus de cette température et au dessous de la température maxima de la courbe  $xu$ , mais la courbe de saturation du sel double partage celle de la composante  $B_1$  en deux portions séparées. Au-dessus du maximum de température de la courbe  $xu$  les isothermes se composent de deux courbes de saturation seulement.

Afin de pouvoir formuler les résultats précédents, nous conviendrons d'appeler monogénétique un liquide, qui est le seul résultat d'une réaction. Ainsi p. ex., si le liquide est représenté par un point à l'intérieur du triangle  $A, B_1, D$  d'une des figures précédentes, la réaction est:  $A_1 + B_1 + D \rightleftharpoons$  solution; le liquide est alors monogénétique. Mais s'il se forme à côté de la solution une seconde phase encore, nous dirons que la solution est digénétique; tel est le cas dans les réactions 1 et 3 ci-dessus. La solution, qui prend naissance par la réaction 2 sera dite trigénétique. Nous pouvons dire que:

lorsque le sel double se forme aux dépens de ses composants avec séparation d'eau, le point de transition du sel double est un minimum de température (fig. 1);

si le sel double se forme aux dépens de ses composants avec absorption d'eau, le point de transition est un maximum de température, si la solution est trigénétique (fig. 2); mais elle n'est ni un maximum, ni un minimum, si la solution est bigénétique (fig. 3).

Les règles que nous venons de déduire ici ne sont que les applications particulières d'une règle plus générale, facile à déduire. Lorsque quatre phases sont en équilibre entr'elles, comme  $A_1, B_1, D$  et sol.  $x$  des figures précédentes, nous dirons que dans la fig. 1  $D$  et  $x$  sont en opposition, exprimant ainsi qu'elles sont situées de part et d'autre de la droite, qui relie les deux autres phases. Dans la fig. 2 au contraire  $D$  et  $x$  sont en conjonction, parce qu'elles sont situées du même côté de la droite de jonction des deux autres phases. Dans la fig. 3 la phase  $x$  est donc en conjonction avec  $D$ , mais en opposition avec  $B_1$ .

Voici maintenant la règle générale:

Si dans un système invariant ( $P$ ) la solution saturée des trois substances solides est:

monogénétique, la température est *minimum* pour *chacune* des trois substances solides;

bigénétique, la température est *minimum* pour la substance en *opposition* avec la solution;

trigénétique, la température est *maximum* pour la substance en *conjonction* avec la solution.

L'application de ces règles générales aux cas traités dans les figg. 1—3 conduit aux résultats déjà mentionnés. Dans la fig. 1 notamment la solution est bigénétique; le sel double est en opposition avec elle, donc la température de transition est minimum pour le sel double. Dans la fig. 2 la solution est trigénétique; le sel double est en conjonction avec elle, donc la température de transition est un maximum pour le sel double. Dans la fig. 3 la solution est bigénétique comme dans la fig. 1, mais ici  $B_1$  est en opposition avec la solution, de sorte que la température de transition est un minimum pour  $B_1$ .

Dans le système eau— $HgCl_2$ — $BaCl_2$  on rencontre, outre l'hydrate  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ , un sel double dont la composition est  $BaCl_2 \cdot 3HgCl_2 \cdot 6H_2O$ . A  $17^{\circ},2$  ce sel double est en équilibre non seulement avec sa solution saturée, mais encore avec ses composants  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  et  $HgCl_2$ .<sup>1)</sup>

Comme  $BaCl_2 \cdot 2H_2O + 3HgCl_2 + 4H_2O = BaCl_2 \cdot 3HgCl_2 \cdot 6H_2O$ , le sel double se forme aux dépens de ses composants par absorption d'eau; ce sont donc les cas des figg. 2 et 3 qui doivent se présenter. Si la solution est trigénétique (fig. 2), le sel double ne peut exister qu'au-dessous de  $17^{\circ},2$ ; mais si la solution est bigénétique (fig. 3) le sel double doit exister au-dessus et au-dessous de  $17^{\circ},2$ . Or il résulte immédiatement de la connaissance approximative de la composition de la solution, saturée des trois substances solides, que cette solution doit être trigénétique; ce sont donc les conditions exprimées par la fig. 2 qui doivent se rencontrer. C'est d'ailleurs ce que les déterminations suivantes ont appris:

M. BRANDER a déterminé dans mon laboratoire l'isotherme de  $30^{\circ}$ . Conformément à la fig. 2 il a trouvé que cette isotherme se compose de deux branches, savoir de la courbe de saturation de  $HgCl_2$  et de celle de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ . Le tableau 1 suivant fait connaître les compositions des solutions et celles des restes.

<sup>1)</sup> H. W. FOOTE et H. S. BRISTOL, *Amer. Chem. Journ.*, 32, 246, 1904.

Tableau 1.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		Phase solide
°/o $BaCl_2$	°/o $HgCl_2$	°/o $BaCl_2$	°/o $HgCl_2$	
27.77	0	—	—	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
27.56	2.90	—	—	"
27.47	7.09	76.53	0.95	"
26.99	12.98	76.39	1.86	"
26.89	22.61	75.44	3.78	"
26.69	34.57	70.45	7.91	"
25.22	46.50	65.60	13.63	"
23.46	55.16	38*	46*	$HgCl_2 + BaCl_2 \cdot 2H_2O$
23.08	55.32	20.15	71.51	" "
22.98	55.19	19*	65*	" "
17.87	48.97	5.60	84.21	$HgCl_2$
14.26	41.30	3.94	83.32	"
8.41	27.62	2.56	81.71	"
2.65	14.19	—	—	"
0	7.67	—	—	"

Les nombres affectés d'un astérisque n'indiquent pas la composition d'un reste mais d'un complexe. On voit que la solution saturée de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O + HgCl_2$  a été déterminée trois fois; l'accord entre les trois déterminations est satisfaisant.

Un fait qui mérite d'être remarqué est la forte augmentation de la solubilité de  $HgCl_2$  dans l'eau par addition de chlorure de baryum. Elle varie notamment de 7,67 % dans l'eau pure à plus de 55 % dans une solution, saturée en même temps par  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ .

M. J. MILIKAN Az. détermina l'isotherme de 0°. Il trouva que, conformément à la fig. 2, elle se compose de trois branches. Ses déterminations sont consignées dans le tableau 2.

Tableau 2.

Compositions en poids à 0°

de la solution		du reste		Phase solide
°/o $BaCl_2$	°/o $HgCl_2$	°/o $BaCl_2$	°/o $HgCl_2$	
23.70	0	—	—	
24.0	14.25	63.60	5.10	$BaCl_2 \cdot H_2O$
24.89	36.20	62.50	13.50	"

de la solution		du reste		Phase solide
°/o $Ba Cl_2$	°/o $Hg Cl_2$	°/o $Ba Cl_2$	°/o $Hg Cl_2$	
24.07	46.12	51.61	30.95	$D + Ba Cl_2 \cdot 2 H_2O$
24.03	46.05	29.27*	48.78*	" "
24.05	46.07	24.95	52.86	" "
23.28	46.59	20.81	58.43	$D$
21.05	47.78	20.10	55.78	$D$
20.64	48.43	19.20	55.96	$D + Hg Cl_2$
20.71	48.49	13.75	77.80	" "
18.50	44.33	3.62	88.48	$Hg Cl_2$
11.59	29.0	2.82	88.31	"
6.11	16.36	1.42	80.45	"
0	3.95	—	—	"

$D$  signifie le sel double  $Ba Cl_2 \cdot 3 Hg Cl_2 \cdot 6 H_2O$ ; la solution saturée de  $D + Ba Cl_2 \cdot 2 H_2O$  a été déterminée trois fois, celle saturée de  $D + Hg Cl_2$  deux fois.

Les trois courbes de saturation de deux substances solides sont fixées en quelques points par les isothermes précédentes et par quelques autres déterminations encore, que l'on trouve dans le tableau 3.

Tableau 3.

Température	Composition des solutions		Phase solide
	°/o $Ba Cl_2$	°/o $Hg Cl_2$	
25°	23.0	54.8	$Ba Cl_2 \cdot 2 H_2O + Hg Cl_2$
30°	23.2	55.2	" + "
40°	22.98	56.57	" + "
0°	24.05	46.1	$Ba Cl_2 \cdot 2 H_2O + Ba Cl_2 \cdot 3 Hg Cl_2 \cdot 6 H_2O$
10°4	23.6	60.5	" + "
0°	20.37	48.46	$Hg Cl_2 + Ba Cl_2 \cdot 3 Hg Cl_2 \cdot 6 H_2O$
10°4	21.6	51.9	+ "

Les compositions à 0° et à 30° sont empruntées aux tableaux 1 et 2; M. BRANDER détermina la solubilité à 40°; les solubilités à 10°4 et 25° ont été déterminées par FOOTE et BRISTOL (loc. cit.).

*Leyde*, laboratoire de chimie inorganique, janvier 1910.

SUR DES HYDRATES QUI NE SONT PAS DÉSHYDRATÉS  
PAR L'ALCOOL ABSOLU

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Nous supposons qu'un sel anhydre forme avec l'eau un hydrate  $H$ . Dans les figures 1 et 2 l'eau, l'alcool, le sel anhydre et l'hydrate sont indiqués par les points  $E, A, S$  et  $H$ .

Considérons d'abord l'isotherme de la fig. 1, qui se rapporte à une température déterminée; cette isotherme se compose des deux courbes de saturation  $ep_1p_2x$  et  $xq_1q_2a$ ; la première représente les solutions saturées de  $H$ , la seconde les solutions saturées de  $S$ ; leur point d'intersection fait connaître la solution, saturée à la fois par  $H$  et  $S$ . Il est évident que les deux courbes ne s'arrêtent pas en  $x$ , mais se prolongent au-delà de ce point.<sup>1)</sup> Si l'on part d'un mélange d'alcool et d'eau, représenté par  $p$ , et qu'on y ajoute l'hydrate  $H$ , il finit par se former la solution  $p_1$ , située sur la droite  $pH$ ,

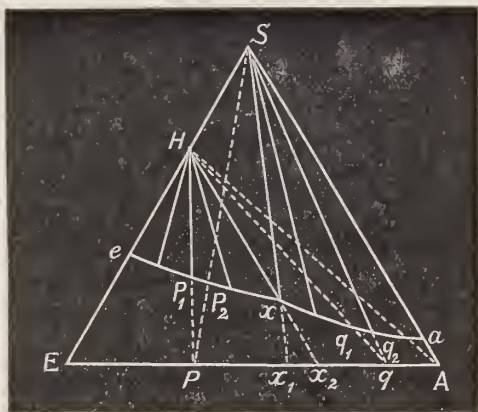


Fig. 1.

parcourue par le complexe; si à partir de ce moment on continue à ajouter l'hydrate, celui-ci ne se modifie plus. Mais si l'on ajoute au mélange d'eau et d'alcool le sel anhydre  $S$ , le complexe parcourt la ligne

<sup>1)</sup> Je reviendrai à une autre occasion sur l'allure de ces prolongements dans le voisinage de  $x$ .

$pS$ . Lorsqu'on arrive en  $p_2$  on obtient la solution  $p_2$ , qui est saturée par  $H$  mais non par  $S$ . Si l'on continue à ajouter le sel anhydre, celui-ci s'hydrate; la solution parcourt la portion  $p_2x$  de la courbe  $ex$  et en même temps l'hydrate  $H$  se dépose. Lorsque la solution a atteint la composition  $x$ , elle ne change plus et le sel  $S$  que l'on ajoute reste au fond sans modification; l'équilibre  $S + H +$  solution  $x$  est réalisé.

Ainsi donc: si à un mélange d'eau et d'alcool  $p$  (en général à un mélange compris entre  $E$  et  $x$ ) nous ajoutons l'hydrate, celui-ci ne se modifie pas, mais si l'on ajoute le sel anhydre, celui-ci s'hydrate.

Prenons maintenant un mélange  $q$ ; il résulte directement de la figure que par addition de  $S$  il se forme la solution  $q_2$  et que le sel en excès n'est pas modifié. Mais, si l'on ajoute l'hydrate  $H$ , il se forme d'abord la solution  $q_1$ , qui par addition de  $H$  se déplace vers  $x$ , en même temps qu'il se dépose du sel anhydre  $S$ . Ce n'est qu'à partir du moment où la solution est représentée par  $x$ , que l'hydrate que l'on ajoute encore ne change plus et que l'équilibre  $H + S +$  solution  $x$  est établi.

Comme ce raisonnement s'applique à tous les points compris entre  $x_2$  et  $A$ , on peut dire que: si à un mélange d'eau et d'alcool, compris entre  $x_2$  et  $A$ , on ajoute le sel anhydre, celui-ci ne subit aucun changement, mais si l'on ajoute le sel hydraté, celui-ci se déshydrate.

Mais qu'arrive-t-il lorsque le mélange d'eau et d'alcool est représenté par un point entre  $x_1$  et  $x_2$ ? Si l'on relie un tel point à  $H$  et à  $S$ , on voit que le mélange n'hydrate pas le sel anhydre et ne déshydrate pas le sel hydraté. Les mélanges compris entre  $x_1$  et  $x_2$  sont donc indifférents vis-à-vis de l'hydrate et du sel anhydre.

Si l'on nomme  $x_1$  et  $x_2$  les deux mélanges limites,  $x_1$  étant le mélange le plus riche en eau, les résultats précédents peuvent se formuler comme suit:

Les mélanges d'eau et d'alcool moins riches en alcool que  $x_1$  hydratent le sel anhydre sans modifier l'hydrate;

les mélanges plus riches que  $x_2$  déshydratent le sel hydraté sans changer le sel anhydre;

les mélanges compris entre les deux mélanges limites ne changent ni le sel anhydre ni l'hydrate.

Les résultats, auxquels nous venons d'arriver, sont déduits dans l'hypothèse, que la solution  $x$ , saturée à la fois par l'hydrate et par le sel anhydre, est située dans le triangle  $EAH$ , comme dans la fig. 1. Mais, si le point  $x$  se trouve dans le triangle  $HAS$ , les circonstances

sont tout autres (fig. 2). La seule inspection de la fig. 2 apprend que le sel anhydre est hydraté par des alcools aqueux compris entre  $H$  et  $x_1$ , mais n'est pas modifié par des mélanges compris entre  $x_1$  et  $A$ . Quant à l'hydrate, celui-ci se conserve non seulement dans des alcools aqueux, mais même dans l'alcool absolu; si l'on met notamment en contact l'hydrate et l'alcool absolu; il se forme ou bien une solution non saturée de la ligne  $sA_1$  ou une solution  $s$ , saturée de  $H$ , qui ne change plus.

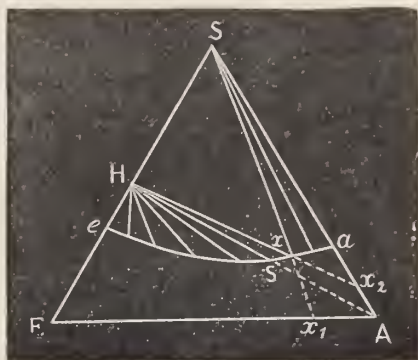


Fig. 2.

La figure prouve cependant, qu'il est possible de déshydrater l'hydrate; il suffit en effet d'ajouter cet hydrate à une solution de sel anhydre dans l'alcool absolu, à condition que la solution contienne plus de sel que celle qui correspond au point  $x_2$ .

Je commencerai par donner un exemple d'un sel anhydre, formant avec l'eau deux hydrates, qui sont tous deux décomposés par l'alcool. C'est  $BaCl_2$ , avec ses hydrates  $BaCl_2 \cdot H_2O$  et  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ . Dans le système eau—alcool— $BaCl_2$ , M. MASSINK a déterminé dans mon laboratoire les isothermes de  $30^\circ$  et  $60^\circ$ . Comme à chacune de ces températures les trois substances solides sont stables, les isothermes doivent se composer de 3 courbes de saturation, savoir celles de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $BaCl_2 \cdot H_2O$  et  $BaCl_2$ . Ses déterminations sont rendues par les tableaux 1 et 2.

Tableau 1. Compositions en poids à  $30^\circ$

de la solution		du reste		Phase solide
‰ Alc.	‰ $BaCl_2$	‰ Alc.	‰ $BaCl_2$	
0	27.95	—	—	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
32.67	10.63	—	—	"
50.16	5.68	5.57	75.20	"
66.72	2.23	9.54	72.81	"
92.53	0.05	11.59	73.15	"
94.83	0.07	19.89	67.77	$BaCl_2 \cdot 2H_2O + BaCl_2 \cdot H_2O$
94.75	0.05	19.45	69.57	" + "
94.60	0.07	19.28	71.14	" + "
97.14	—	48.97	45.18	$BaCl_2 \cdot H_2O$
98.17	0.08	67.28	29.96	$BaCl_2 \cdot H_2O + BaCl_2$
99.41	—	40.55	60.01	$BaCl_2$

Tableau 2.  
Compositions en poids à 60°

de la solution		du reste		Phase solide
‰ Alc.	‰ $BaCl_2$	‰ Alc.	‰ $BaCl_2$	
0	31.57	—	—	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
16.68	20.16	—	—	"
34.10	13.21	—	—	"
66.02	2.82	21.53	58.55	"
88.55	0.25	38.60	48.22	"
90.11	0.09	25.75	62.23	$BaCl_2 \cdot 2H_2O + BaCl_2 \cdot H_2O$
90.39	—	30.36	59.99	" + "
93.95	—	45.67	47.84	$BaCl_2 \cdot H_2O$

J'examinerai maintenant le cas d'un hydrate, qui n'est pas décomposé par l'alcool absolu. M. A. D. DONK <sup>1)</sup> a préparé l'antimoniosulfure de lithium ( $Li_3SbS_4$ ) sous forme d'hydrate  $Li_3SbS_4 \cdot 10H_2O$ ; il ne put obtenir le sel anhydre. Sa détermination d'une isotherme à 10° dans le système eau—alcool— $Li_3SbS_4$  permettait de prévoir, que l'hydrate ne serait pas décomposé par l'alcool absolu. Mais, comme il ne put déshydrater son sel, il ne put préparer la solution saturée par l'hydrate et le sel anhydre.

Or, M. JACOBS est non seulement parvenu à obtenir le sel anhydre, mais il a aussi pu déterminer l'isotherme entière de 30°. Toutefois ses déterminations donneraient plutôt  $Li_3SbS_4 \cdot 8\frac{1}{2}H_2O$  comme composition de l'hydrate; d'ailleurs, M. A. D. DONK pensa plus d'une fois devoir conclure à l'existence de 9 mol. d'eau de cristallisation seulement.

L'isotherme de 30°, déterminée par M. W. JACOBS, se compose de deux branches, comme dans la fig. 2;  $esx$  représente les solutions saturées de  $Li_3SbS_4 \cdot 8\frac{1}{2}H_2O$ . Il était toutefois difficile de décider si la phase solide, coexistant avec les liquides de la branche  $ax$ , était le sel anhydre ou une combinaison de ce sel avec l'alcool. Nous admettons que cette substance solide était le sel anhydre, mais, quoi qu'il en soit, il est certain que la branche  $esx$ , la courbe de saturation de l'hydrate, coupe la ligne  $HA$ , de sorte que l'hydrate  $Li_3SbS_4 \cdot 8\frac{1}{2}H_2O$  n'est pas décomposé par l'alcool absolu. L'alcool absolu, saturé d'hydrate, forme à 30° une solution, mentionnée sous le n°. 3 dans le tableau suivant; elle contient 51,9 ‰ alc., 30,7 ‰  $Li_3SbS_4$ , donc 17,4 ‰ d'eau. La

<sup>1)</sup> Dissertation, Leyde, 1908.

teneur en eau de cette solution provient évidemment de la dissolution de l'hydrate.

Le tableau 3 contient les résultats des déterminations effectuées par M. JACOBS.

Tableau 3.  
Compositions en poids à 30°

n°.	de la solution		du reste		Phase solide
	% Alc.	% $Li_3SbS_4$	% Alc.	% $Li_3SbS_4$	
1)	0	50.8	—	—	$Li_3SbS_4 \cdot 8\frac{1}{2} H_2O$
2)	13.3	46.3	5.9	56.1	"
3)	51.9	30.7	18.8	51.9	"
4)	54.8	29.9	—	—	"
5)	58.4	30.8	24.6	49.8	$Li_3SbS_4 \cdot 8\frac{1}{2} H_2O + Li_3SbS_4$
6)	58.6	32.3	37.9	44.5	$Li_3SbS_4$
7)	65.26	29.31	—	—	"
8)	74.3	24.1	—	—	"
9)	79.5	20.5	—	—	"

Le n°. 9 est la solution de sel anhydre dans l'alcool absolu.

Il y a d'autres exemples encore de sels, qui ne cèdent pas leur eau de cristallisation à l'alcool absolu; tel est entre autres le cas pour  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ . M. H. FILIPPO Jz. a déterminé l'isotherme de 30° du système eau—alcool— $CuCl_2$ ; cette isotherme se compose, comme dans la fig. 2, de deux branches, dont le point d'intersection est situé comme l'indique cette figure. Du fait bien connu, que le sel anhydre  $CuSO_4$  enlève à l'alcool presque ses dernières traces d'eau, il résulte que  $CuSO_4 \cdot H_2O$  aussi n'est pas déshydraté par l'alcool absolu.

Leyde, laboratoire de chimie inorganique.

SUR L'ÉLEVATION ET L'ABAISSEMENT DU POINT DE CONGÉLATION

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Dans une note précédente <sup>1)</sup> sur les équilibres dans le système: eau— $AgNO_3$ — $NH_4NO_3$  j'ai fait remarquer, que la température cryohydratique d'une substance *s'abaisse* toujours par addition d'une autre. Tel était en particulier le cas pour ce système, où l'on a trouvé pour  $T_{cr}$  (température cryohydratique):

$$\begin{array}{ll} T_{cr}. AgNO_3 = -7^{\circ},3 & T_{cr}. AgNO_3 + D = -14^{\circ},9 \\ T_{cr}. NH_4NO_3 = -17^{\circ},4 & T_{cr}. NH_4NO_3 + D = -18^{\circ},7; \end{array}$$

$D$  représente le sel double  $AgNO_3 \cdot NH_4NO_3$ .

Dans le système: eau— $BaCl_2$ — $NH_4Cl$ , dans lequel M<sup>lle</sup> W. C. DE BAAT et moi nous avons déterminé quelques équilibres, il en était de même. Ce système n'offre pas de sel double, de sorte qu'au point cryohydratique les phases en présence sont: glace,  $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ ,  $NH_4Cl$ . Nous avons trouvé:

$$\begin{array}{ll} T_{cr}. NH_4Cl = -15^{\circ},8 & T_{cr}. BaCl_2 \cdot 2 H_2O = -7^{\circ},8 \\ T_{cr}. NH_4Cl + BaCl_2 \cdot 2 H_2O = -16^{\circ},2. \end{array}$$

Nous avons déterminé ensuite les compositions de quelques-unes des solutions saturées de  $BaCl_2 \cdot 2 H_2O + NH_4Cl$ , ou, en d'autres termes, quelques points de la courbe de saturation de  $NH_4Cl + BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ ; nous avons trouvé:

$T$	$-16^{\circ}2$	$0^{\circ}$	$30^{\circ}$	$40^{\circ}$	$55^{\circ}$
% $NH_4Cl$	16,10	19,26	24,89	26,93	29,53
% $BaCl_2$	8,07	8,22	8,19	8,40	8,55

<sup>1)</sup> Ces Archives, (2), 15, 405, 1910.

Remarquons toutefois, que de la règle <sup>1)</sup> qui dit, que

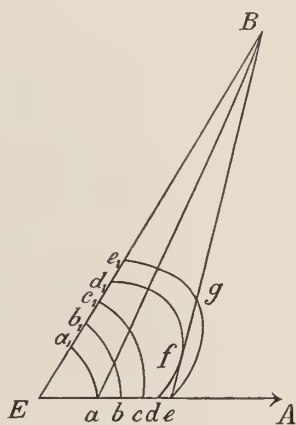
„la température cryohydratique d'une solution en équilibre avec de la glace et un sel est abaissée par l'addition d'un autre sel (qui ne forme pas de mélanges cristallins avec le premier)”,

on ne doit pas conclure que le point de congélation d'une solution est toujours abaissé par l'addition d'une autre substance; nous allons voir qu'il peut se présenter des cas où le point de congélation est élevé.

Considérons en effet la figure ci-dessous, représentant une partie du triangle  $EAB$ , où les sommets représentent l'eau ( $E$ ) et deux substances anhydres  $A$  et  $B$ .

La courbe  $aa_1$  indique les solutions, qui sont saturées de glace à une température déterminée  $T_a$ ; en d'autres termes  $aa_1$  est la courbe de saturation de la glace à la température  $T_a$ . Les courbes  $bb_1$ ,  $cc_1$  etc. sont les courbes de saturation de la glace aux températures  $T_b$ ,  $T_c$  etc.

Or, aussi longtemps que la chaleur de dissolution de la glace dans ses solutions saturées est positive, c'est à dire aussi longtemps qu'il faut fournir de la chaleur pour faire fondre de la glace dans ces solutions saturées, ces courbes ne s'entre-croisent pas et l'on a :



$$T_a > T_b > T_c > \text{etc.}$$

Considérons maintenant la solution  $a$ , qui ne contient que de l'eau et  $A$ ; si l'on refroidit cette solution, il commence à se séparer de la glace à la température  $T_a$ ; son point de congélation est donc  $T_a$ . Ajoutons maintenant la substance  $B$ ; le complexe parcourt la ligne  $AB$ ; à partir de  $A$  on coupe donc des isothermes de plus en plus basses, ou en d'autres termes: le point de congélation de la solution  $a$  s'abaisse par addition de la substance solide  $B$ .

Mais il en est autrement, lorsque les lignes de saturation de la glace ont une forme telle, que par le point  $B$  on puisse y mener une tangente.

<sup>1)</sup> Pour la déduction de cette règle et d'autres analogues voir: F. A. H. SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 12, 73, 1893.

La figure représente une pareille courbe  $df/d_1$  avec la tangente  $Bfe$ .

Prenons dans ce cas la solution  $e$ , qui ne contient que  $A$  et de l'eau; son point de congélation est  $T_e$ . Si l'on ajoute la substance  $B$ , la solution parcourt la ligne  $efgB$ . Si l'on représente la composition au point de tangence par  $f$ , le point de congélation est  $T_f = T_d$ , donc plus élevé que  $T_e$ , de sorte que l'addition de  $B$  a pour conséquence une élévation du point de congélation de  $T_e$  à  $T_d$ . Si l'on continue à ajouter  $B$ , le point d'ébullition s'abaisse et, lorsque la solution est représentée par  $g$ , son point d'ébullition devient  $T_g = T_c$ .

Il s'ensuit donc, que le point de congélation d'une solution binaire peut d'abord s'élever par addition d'une nouvelle substance, atteindre un maximum et puis s'abaisser.

Les considérations précédentes peuvent évidemment être étendues au cas où  $B$  n'est pas de l'eau, mais une substance quelconque; la règle devient alors: le point de solidification d'une fonte binaire peut, par addition d'une nouvelle substance, s'élever d'abord, atteindre un maximum et s'abaisser ensuite.

Si à de l'acétone aqueux, contenant 10 à 23 % d'acétone, on ajoute de l'acide salicylique, du phénol, du  $p$ -nitrophénol ou de l'hydroquinone, le point de solidification de la solution aqueuse d'acétone s'élève un peu.<sup>1)</sup>

Il résulte des courbes de congélation, déterminées expérimentalement dans le système eau—phénol—triéthylamine par M. P. A. MEERBURG<sup>2)</sup>, que le point de congélation de certains mélanges d'eau et de triéthylamine doit s'élever par addition de phénol.

J'ai vérifié moi même expérimentalement ce fait; le point de congélation d'une solution aqueuse de triéthylamine s'éleva par addition de phénol de  $-11^{\circ},7$  à  $-5^{\circ},3$ ; pour une autre solution, l'addition de phénol éleva successivement le point de congélation à  $-8^{\circ},8$ ,  $-7^{\circ},9$ ,  $-6^{\circ}$  et enfin  $-4^{\circ},6$ .

*Leyde*, laboratoire de chimie inorganique.

<sup>1)</sup> JOHN WADDELL, *Journ. Phys. Chem.*, 3, 160, 1899.

<sup>2)</sup> P. A. MEERBURG, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 40, 673, 1902.

LE SYSTÈME EAU—NITRATE D'AMMONIUM—NITRATE D'ARGENT

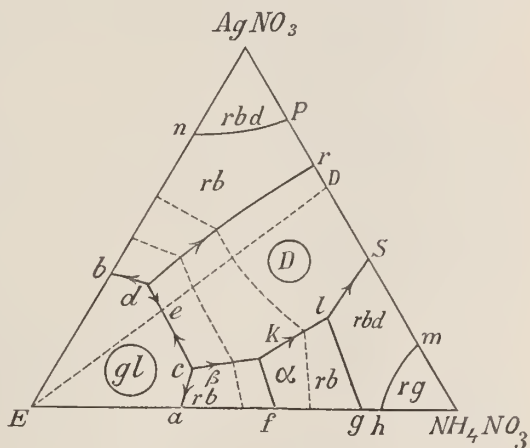
PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS et Mlle W. C. DE BAAT.

On sait que  $AgNO_3$  et  $NH_4NO_3$  forment le sel double  $NH_4AgNO_3$ . nous l'appellerons  $D$  dans la suite.

Avant de parler des équilibres qui se présentent dans ce système ternaire, nous dirons quelques mots du système binaire  $AgNO_3-NH_4NO_3$ , qui a été étudié par M. J. VON ZAWIDSKI <sup>1)</sup>.

Les points de fusion de  $AgNO_3$ , de  $NH_4NO_3$  et du sel double  $D$  sont respectivement  $209^\circ, 167^\circ, 8$  et  $109^\circ, 6$ . Dans la fig., qui représente schématiquement les équilibres dans le système ternaire (concentrations en poids), le sel double est figuré par le point  $D$ ; d'après ZAWIDSKI la solution  $r$  a une composition, qui diffère fort peu de  $D$  même; aussi son point de fusion ne diffère-t-il pas sensiblement de  $D$  et est donc aussi  $109^\circ, 6$ . Le



point  $s$  est le point eutectique de  $D$  et  $NH_4NO_3$ ; il correspond à  $101^\circ, 5$ .

Le sel  $AgNO_3$  se présente en deux modifications, qui se transforment

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem., 47, 721, 1904.

l'une dans l'autre à  $159^{\circ},6$ ; au-dessus de cette température on a la forme rhomboédrique (*rbdl*), au-dessous la forme rhombique (*rb*). Le point *p* représente la concentration de la solution, saturée à la fois par les deux sels.

La courbe de fusion de  $NH_4NO_3$  (représentée dans la figure par les points de  $s-NH_4NO_3$ ) offre également un point de transformation, indiqué par *m*. ZAWIDSKI a trouvé que sa température est  $125^{\circ}$ ; au-dessus de  $125^{\circ}$  le nitrate d'ammonium est régulier (*rg*), au-dessous il est rhomboédrique (*rbdl*).

Il y a d'ailleurs encore du nitrate d'ammonium rhombique, et cela dans deux modifications, que l'on distingue par les lettres  $\alpha$  et  $\beta$ . Par refroidissement le sel rhomboédrique se transforme vers  $85^{\circ}$ , † en sel rhombique  $\alpha$  et celui-ci à son tour vers  $32^{\circ}$  en sel rhombique  $\beta$ .

La figure représente, comme nous l'avons dit, les équilibres ternaires. Voyons d'abord quels sont les divers domaines dans lesquels se décompose la figure. Nous y trouvons les domaines d'existence de :

glace	représenté par . . . . .	<i>Eacedb</i> .
$AgNO_3$ <i>rb</i>	„ „ . . . . .	<i>bdrpn</i> .
$AgNO_3$ <i>rbdl</i>	„ „ . . . . .	<i>np. AgNO_3</i> .
sel double	„ „ . . . . .	<i>ckls Drde</i> .
$NH_4NO_3$ $\beta$ - <i>rb</i>	„ „ . . . . .	<i>ackf</i> .
$NH_4NO_3$ $\alpha$ - <i>rb</i>	„ „ . . . . .	<i>jklg</i> .
$NH_4NO_3$ <i>rbdl</i>	„ „ . . . . .	<i>glsmh</i> .
$NH_4NO_3$ <i>rg</i>	„ „ . . . . .	<i>hm. NH_4NO_3</i> .

Les traits pleins représentent les solutions saturées de deux solides; on voit immédiatement que

<i>ac</i>	est la courbe de saturation de:	glace + $\beta$ - <i>b</i> $NH_4NO_3$
<i>ced</i>	„ „ „	glace + <i>D</i>
<i>bd</i>	„ „ „	glace + $AgNO_3$ <i>rb</i>
<i>dr</i>	„ „ „	<i>D</i> + $AgNO_3$ <i>rb</i>
<i>ck</i>	„ „ „	<i>D</i> + $NH_4NO_3$ $\beta$ - <i>rb</i>
<i>kl</i>	„ „ „	<i>D</i> + $NH_4NO_3$ $\alpha$ - <i>rb</i>
<i>ls</i>	„ „ „	<i>D</i> + $NH_4NO_3$ <i>rbdl</i>

et que:

$np$  est la courbe de modification de:  $AgNO_3$   $rb + rbd$   
 $kf$  „ „ „ :  $NH_4NO_3$   $\beta - rb + \alpha - rb$   
 $lg$  „ „ „ :  $NH_4NO_3$   $\alpha - rb + rbd$   
 $mh$  „ „ „ :  $NH_4NO_3$   $rbd + rg$

Les flèches indiquent le sens dans lequel la température s'élève. Comme tous les points des courbes de modification appartiennent à la même température ( $dT$  y est nul en tous les points), il n'y a pas de flèches sur ces courbes.

Les solutions saturées de trois solides sont:

solution  $d$  saturée de: glace +  $D$  +  $AgNO_3$   $rb$   
 „  $e$  „ „ : glace +  $D$  +  $NH_4NO_3$   $\beta - rb$   
 „  $k$  „ „ :  $D$  +  $NH_4NO_3$   $\beta - rb + \alpha - rb$   
 „  $l$  „ „ :  $D$  +  $NH_3NO_4$   $\alpha - rb + rbd$

Si l'on entend par  $T_a$  etc. les températures auxquelles correspondent les solutions  $a$  etc., on a:

$T_a = -17^\circ.4$   $T_c = -18^\circ.7$   $T_e = -14^\circ.8$   $T_d = -14^\circ.9$   $T_b = -7^\circ.3$   
 $T_f = T_k = 32^\circ$   $T_g = T_l = 85^\circ.4$   $T_h = T_m = 125^\circ$   
 $T_n = T_p = 159^\circ.6$   $T_{NH_4NO_3} = 167^\circ.8$   $T_S = 101.^\circ 5$   $T_D = 109.6$   
 $T_r = 109^\circ.6$  (approximativement) et  $T_{AgNO_3} = 209^\circ$ .

Il résulte de ces températures que les flèches, qui indiquent le sens dans lequel la température s'élève, doivent réellement être dirigées comme il a été représenté. Conformément à la théorie les courbes latérales ( $db$ ,  $dr$ ,  $ca$  et  $ls$ ) atteignent la plus haute température aux points où elles aboutissent aux côtés du triangle, et la courbe intérieure  $dec$  atteint son maximum de température au point d'intersection  $e$  avec la droite  $ED$ .

Examinons maintenant les résultats d'un peu plus près.

La température cryohydratique de  $NH_4NO_3$  (savoir la température  $T_a$  à laquelle il y a de la glace qui cristallise dans la solution saturée de  $NH_4NO_3$ , ou bien, en d'autres termes, à laquelle se présente l'équilibre glace +  $NH_4NO_3$  + solution) est  $T_a = -17^\circ,4$ ; la température cryohydratique du sel double est  $T_c = -14^\circ,8$ ; celle de  $AgNO_3$  est  $T_b = -7^\circ,3$ ; celle de  $NH_4NO_3 + D$  est  $T_e = -18^\circ,7$  et celle de  $AgNO_3 + D$  est  $T_d = 14^\circ,9$ .

Conformément à la théorie la température cryohydratique d'une substance simple est donc abaissée par l'addition d'une autre substance. Ensuite, comme la théorie l'exige, la température cryohydratique d'une solution saturée du sel double et d'un de ses composants ( $T_c$  ou  $T_d$ ) est plus basse que la température cryohydratique du sel double seul ( $T_e$ ).

A  $32^\circ$  environ les modifications  $a-rb$  et  $\beta-rb$  se transforment l'une dans l'autre. Cela n'est pas seulement le cas pour le nitrate d'ammonium pris isolément, mais encore en présence de toute solution. Aussi la température est-elle de  $32^\circ$  en tout point de la courbe  $fk$ , qui représente des solutions, où s'opère la transformation des deux modifications l'une dans l'autre, c'est pourquoi nous l'appelons courbe de modification. Au point  $f$  cette transformation s'effectue dans une solution aqueuse saturée de  $NH_4NO_3$ , au point  $k$  dans une solution saturée de  $NH_4NO_3$  et sel double.

Expérimentalement (notamment par refroidissement lent d'une solution et détermination de la température, à laquelle le thermomètre reste invariable pendant quelque temps, 2 min. environ) nous avons déterminé les températures  $T_k$  et  $T_f$  et quelques températures intermédiaires; pour toutes nous avons trouvé  $32^\circ$  à peu près (les températures données par divers auteurs varient entre  $31^\circ$  et  $35^\circ$ ).

Le tableau 1 suivant fait connaître les compositions en poids des diverses solutions:

Tableau 1.

Temp.	% $AgNO_3$	% $NH_4NO_3$	Point	Courbes
$-7^\circ.3$	47.1	0	$b$	} $bd$
$-10^\circ.7$	41.52	8.43		
$-11^\circ.9$	42.00	16.80	$d$	} $dce$
$-14^\circ.9$	42.00	16.80	$d$	
$-14^\circ.8$	39.51	18.79	$e$	
$-18^\circ.7$	15.99	37.30	$c$	} $ca$
$-18^\circ.7$	15.99	37.30	$c$	
$-17^\circ.4$	0	41.2	$a$	} $rd$
$-14^\circ.9$	42.00	16.80	$d$	
$0^\circ$	50.36	19.59		
$18^\circ$	55.36	22.06		
$30^\circ$	58.89	23.42		
$55^\circ$	63.32	26.12		
$109^\circ.6$	67.9	32.1	$r$	

Temp.	% $AgNO_3$	% $NH_4NO_3$	Point	} Courbe  <i>ckls</i>
$-18^{\circ}.7$	15.99	37.30	<i>c</i>	
$0^{\circ}$	22.13	44.87		
$18^{\circ}$	27.07	49.22		
$30^{\circ}$	29.76	52.50		
$\pm 32^{\circ}$	—	—	<i>k</i>	
$40^{\circ}$	32.68	52.22		
$55^{\circ}$	36.60	52.38		
$85^{\circ}.4$	—	—	<i>l</i>	
$101^{\circ}.5$	47.5	52.5	<i>s</i>	

L'un de nous a déjà déterminé antérieurement <sup>1)</sup> l'isotherme de  $30^{\circ}$  de ce système; on en trouve encore une fois les déterminations dans le tableau 2, où sont indiquées en outre les compositions de quelques restes, de sorte qu'on peut en déduire les solides, qui saturent les liquides.

Tableau 2.

 Compositions en poids à  $30^{\circ}$ 

de la solution		du reste		Phase solide.
% $AgNO_3$	% $NH_4NO_3$	% $AgNO_3$	% $NH_4NO_3$	
73.0	0	—	—	$AgNO_3$
69.08	6.59	95.61	0.98	"
63.27	15.62	94.29	3.14	"
58.84	23.40	84.27	11.37	$AgNO_3 + D$
58.93	23.45	63.98	24.85	$AgNO_3 + D$
57.93	24.23	64.4	28.95	<i>D</i>
55.32	26.22	64.21	30.51	"
52.45	28.86	—	—	"
45.85	34.47	—	—	"
41.09	39.60	62.23	33.74	"
35.62	45.44	—	—	"
29.77	52.49	26.57	68.95	$NH_4NO_3 + D$
29.86	52.11	—	—	$NH_4NO_3 + D$
29.66	52.89	40.31	50.12	$NH_4NO_3 + D$
27.75	54.12	9.43	85.89	$NH_4NO_3$
21.31	58.64	7.10	85.10	"
12.51	63.59	4.35	87.60	"
0	70.1	—	—	"

<sup>1)</sup> F. A. H. SCHREINEMAKERS, ces *Archives*, (2), 14, 373, 1909.

Si l'on considère de plus près le domaine d'existence *cedrslk* du sel double, on remarque, que pour des solutions qui contiennent un excès de  $AgNO_3$  il s'étend de  $T_d$  à  $T_a$ , c. à d. de  $-14^{\circ},9$  à  $109^{\circ},6$ , et dans des solutions, qui contiennent un excès de  $NH_4NO_3$ , de  $T_c$  à  $T_s$ , c. à d. de  $-18^{\circ},7$  à  $101^{\circ},5$ . Le sel double lui-même se dissout sans décomposition dans l'eau; entre  $T_c$  et  $T_d$ , c. à d. de  $-14^{\circ},8$  à  $109^{\circ},6$ , il forme des solutions aqueuses saturées.

*Leyde*, laboratoire de chimie inorganique.

SUR L'EXPLICATION DES SPECTROHÉLIOGRAMMES ET  
DES DÉPLACEMENTS DES RAIES SPECTRALES, ET SUR LA DIFFUSION  
ANOMALE DE LA LUMIÈRE

PAR

W. H. JULIUS.

L'embarras dans lequel on se trouve encore toujours vis-à-vis des questions relatives au soleil se traduit nettement par le fait, que les images obtenues au moyen du spectrohéliographe ont donné lieu aux interprétations les plus différentes, de sorte que pour le moment il semble impossible même de répondre d'une façon satisfaisante à cette question fondamentale : quelle est la cause principale de la répartition excessivement irrégulière des diverses espèces de lumière sur le disque solaire ?

Dans leur travail sur la nature des flocculi d'hydrogène et leur structure à divers niveaux de l'atmosphère solaire <sup>1)</sup>, HALE et ELLERMAN repoussent l'hypothèse de W. J. S. LOCKYER, en vertu de laquelle les flocculi sombres de l'hydrogène indiqueraient des endroits, où l'hydrogène serait présent en moindre quantité. Ils réfutent aussi le raisonnement de DESLANDRES, d'après lequel ces flocculi sombres ne sont pas essentiellement attribuables à une distribution particulière des pouvoirs émissif et absorbant de l'hydrogène, mais à une cause instrumentale. un défaut inhérent au spectrohéliographe. A leur avis, le meilleur moyen de comprendre les phénomènes observés consiste à supposer, que les flocculi sombres sont produits par une plus forte absorption (résultant probablement d'une plus grande profondeur et d'une température plus basse des masses d'hydrogène dans ces parties de l'atmosphère solaire), tandis que les flocculi clairs indiqueraient des endroits où le pouvoir rayonnant est plus fort. Enfin, HALE et ELLERMAN déclarent, que les résultats qu'ils ont obtenus avec les raies de l'hydrogène, en employant une forte dispersion, sont d'accord avec quelques conséquences que j'ai

<sup>1)</sup> HALE et ELLERMAN, *Proc. Roy. Soc.*, 83, 177, janvier 1910.

déduites <sup>1)</sup> de l'hypothèse, émise pour la première fois en 1904 <sup>2)</sup>, que la distribution de la lumière dans les photographies, faites à l'aide du spectrohéliographe, est due surtout au phénomène de la dispersion anormale. Ils préfèrent remettre à plus tard, lorsqu'on disposera de beaucoup plus d'observations, un examen général de l'effet d'une réfraction anormale de la lumière dans l'atmosphère solaire; mais un aperçu préliminaire des résultats déjà obtenus les porte à penser, que les principaux phénomènes des flocculi sombres de l'hydrogène s'expliquent d'une façon plus satisfaisante, si on les considère comme conséquences d'une absorption, et qu'il serait difficile de considérer l'ensemble des données comme favorable à ma théorie.

Dans la note que voici je n'ai pas l'intention de combattre l'hypothèse de l'absorption, proposée par HALE et ELLERMAN; je désire uniquement prouver que leurs objections contre l'explication, basée sur les lois de la dispersion anormale, ne sont pas bien fondées, et que les résultats obtenus jusqu'ici ne sont en aucune façon moins favorables à la théorie, qui attribue les flocculi essentiellement à une dispersion anormale, qu'à celle, qui n'y voit que des effets d'absorption.

L'intensité et la largeur des raies de l'hydrogène, surtout de  $H_{\alpha}$ , varient considérablement d'un endroit du soleil à un autre. Si l'élargissement de ces raies est la conséquence d'une absorption plus forte, sans plus, il n'y a aucune raison pour laquelle il serait asymétrique (sauf peut-être des déplacements locaux, par suite d'un mouvement suivant la ligne de visée). Par contre, si nous avons affaire principalement à des bandes de dispersion <sup>3)</sup>, qui enveloppent les raies d'absorption proprement dites, de sorte que l'élargissement provient, de ce que les ondes fortement réfractées du voisinage immédiat des raies centrales proviennent en moyenne de régions moins lumineuses, il semble à première vue que l'on doit observer en général une asymétrie nette et variable.

En effet, si nous comparons entr'elles les trajectoires, parcourues par des ondes qui sont situées à des distances égales de la raie centrale, du côté du rouge et du côté du violet, nous trouvons que les mêmes gradients de densité dans l'atmosphère solaire font dévier ces rayons dans

<sup>1)</sup> W. H. JULIUS, Etude spectrohéliographique des phénomènes de réfraction anormale; ces *Archives*, (2), 14, 466, 1909.

<sup>2)</sup> W. H. JULIUS, Les images spectrohéliographiques et leur interprétation par la dispersion anormale; ces *Archives*, (2), 10, 97, 1905.

<sup>3)</sup> Voir ces *Archives*, (2), 10, 90, 1905 et 12, 459, 1907.

des sens opposés. HALE et ELLERMAN tiennent pour peu probable, que dans les deux cas l'observateur soit frappé par la même quantité de lumière, et pour cette raison ils concluent que, si la dispersion anormale était la cause principale, le spectrohéliographe devrait donner en général des images fort différentes, suivant que la fente de la chambre noire est installée sur l'un ou l'autre côté d'une même raie.

Or, ils ont photographié les flocculi avec de la lumière des deux côtés de la raie  $H_{\alpha}$ , à égale distance du milieu. Ils ont trouvé que dans leurs principaux traits les deux images sont pour ainsi dire identiques, mais qu'il y a de petites différences de détail. Dans les cas qu'ils qualifient de „phénomènes éruptifs,” les images étaient fort différentes, ainsi que les déformations de la raie  $H_{\alpha}$  le faisaient d'ailleurs prévoir. Il va de soi que, si de pareilles déformations peuvent s'expliquer convenablement par le principe de DOPPLER, on peut aussi donner une explication correspondante des inégalités entre les deux images.

Telles sont à peu près les réflexions que HALE et ELLERMAN apportent à l'appui de leur thèse, que les résultats obtenus jusqu'à ce moment sont défavorables à la théorie de la dispersion anormale.

Mais, si l'on y regarde d'un peu plus près, on voit que les conséquences déduites du principe de la dispersion anormale sont pleinement d'accord avec les phénomènes observés. Il est en effet très probable précisément que des lumières R et V <sup>1)</sup>, choisies à des distances égales de  $H_{\alpha}$ , fournissent, malgré la courbure opposée que leurs rayons subissent, des images qui en grands traits sont généralement à peine différentes, et que des écarts de détail se manifestent surtout là, où se présentent de fortes perturbations, à gradients de densité rapides.

Dans une note sur les conséquences régulières d'une réfraction irrégulière sur le soleil <sup>2)</sup>, j'ai tâché de donner une idée générale de l'effet optique, que doivent produire les condensations et raréfactions locales de l'atmosphère solaire, uniquement par suite de la courbure des rayons lumineux <sup>3)</sup>. Cette étude apprend ce qui suit.

<sup>1)</sup> Par lumières R et V nous entendons des ondes des côtés rouge et violet des raies d'absorption, entre les limites où l'on observe encore la dispersion anormale.

<sup>2)</sup> Ces *Archives*, (2), 15, 57, 1910.

<sup>3)</sup> Il est évident que ni dans mon travail cité en dernier lieu, ni dans des publications antérieures sur la dispersion anormale, je n'ai jamais eu l'intention de contester, que le rayonnement sélectif, l'absorption, la diffusion, le mouvement dans la ligne de visée, la pression, le magnétisme, la radio-activité

Considérons d'abord une espèce de lumière, pour laquelle le pouvoir réfringent ( $R \Delta = n - 1$ ) de l'atmosphère solaire a une certaine valeur *positive*. Imaginons quelque part sur la portion centrale du disque, dans l'enveloppe gazeuse du soleil, une région de forme quelconque, satisfaisant uniquement à la condition, que la densité des gaz y croît, ou décroît, continûment du bord vers l'intérieur, de sorte que la région contient soit un minimum, soit un maximum de densité. Dans les deux cas le domaine sera limité par une zone sombre. Si dans ces deux cas les gradients de densité étaient de même grandeur, malgré leur différence de signe, l'effet optique, produit par la raréfaction et par la condensation, serait en grands traits sensiblement le même. Cela provient de ce que la lumière, qui a traversé le domaine considéré, émanait d'une source qui pouvait être considérée comme à peu près symétrique autour de la ligne de visée. (Dès que la dernière condition n'est pas remplie, et si par exemple certains rayons, avant de pénétrer dans cette région, ont déjà subi une forte déviation dans un gradient de densité voisin, la symétrie de la source apparente est troublée, et l'aspect d'une raréfaction peut différer notablement de celui d'une condensation de mêmes dimensions. C'est ce qui arrive aux endroits où il y a de fortes perturbations).

Considérons en second lieu une espèce de lumière pour laquelle le pouvoir réfringent de l'atmosphère solaire est tout aussi grand, mais *négalif*. Dans une raréfaction de pareilles ondes se comportent exactement, comme celles que nous venons de considérer se comporteraient dans la condensation, que l'on obtient en renversant les gradients. L'effet optique est le même dans ses traits principaux.

Si donc nous portons spécialement notre attention sur la partie centrale du disque et que nous laissons de côté les régions fortement troublées, nous devons nous attendre à trouver peu de différence entre les images spectrohéliographiques, obtenues au moyen de lumières R et V, choisies à des distances convenables de part et d'autre d'une raie d'absorption.

---

contribuent à produire plusieurs phénomènes solaires. Mais dans la bibliographie relative au soleil la plupart de ces facteurs ont d'ordinaire été suffisamment considérés, tandis qu'on a accordé bien moins d'attention à la réfraction et la dispersion anormale; voilà pourquoi j'ai voulu traiter spécialement ces dernières influences et mettre leur grande importance en lumière. Mon but n'était donc pas de construire une nouvelle théorie du soleil, mais d'étudier les conséquences cosmiques de la dispersion anormale.

HALE et ELLERMAN accordent que les petites différences, que l'on observe souvent dans la comparaison d'images, données par des côtés opposés de  $H_{\alpha}$ , pourraient être dues à la dispersion anormale; je ne vois pas pourquoi le même facteur serait sans action dans les autres parties du soleil, dont les deux images sont à peu près identiques.

Mais, à mesure que nous nous rapprochons du bord du soleil, les conditions de la réfraction changent.

Si l'on observe, à une distance suffisante du centre du disque, une région à minimum et une autre à maximum de densité, on trouve qu'elles se présentent d'une façon différente. Dans la lumière R la raréfaction est *sombre* du côté qui est *opposé* au centre, et elle peut être plus *claire* que l'entourage du côté qui est *tourné vers* le centre; par contre, une condensation est *sombre* du côté *tourné vers* le centre et peut être *claire* du côté *opposé*. Dans la lumière V les circonstances sont précisément le contraire <sup>1)</sup>. Il y a donc lieu de s'attendre à ce qu'entre les spectrohéliogrammes, faits avec des lumières du côté rouge et du côté violet d'une raie, on constate certaines différences systématiques dans les détails, qui augmentent à mesure que l'on se rapproche du bord du soleil et qui affectent plus la répartition de la clarté, que l'aspect moyen de la structure.

Mais nous verrons que cette dernière prévision doit être un peu modifiée, parce qu'il y a une loi physique, dont nous n'avons pas tenu compte jusqu'ici, et qui efface en partie les différences dont il vient d'être question, de sorte que l'identité des images R et V sur tout le disque solaire est favorisée. Je veux parler du fait, découvert par RAYLEIGH, que la lumière est *diffusée* par les molécules d'un milieu transparent.

La façon dont la nature du rayonnement total, qui a traversé une atmosphère stellaire, dépend de la diffusion a été examinée pour la première fois par SCHUSTER, dans un important travail: „Radiation through a foggy atmosphere”. <sup>2)</sup> Ce serait nous engager trop loin, que de mettre les remarquables résultats, qui y sont mentionnés, en rapport avec les conclusions tirées de notre théorie de la dispersion anormale; mais il y a un point auquel nous devons accorder une attention particulière, parce qu'il peut avoir une grande importance pour l'explication des

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 15, 69, 1910.

<sup>2)</sup> SCHUSTER, *Astroph. Journ.*, 21, 1—22, 1905.

spectrohéliogrammes, savoir le fait, que la diffusion est un processus *sélectif*. SCHUSTER fait en passant allusion à cette particularité (p. 17 de son travail), mais il n'en déduit pas de conséquences.

D'après la formule de RAYLEIGH le coefficient de diffusion (nommé  $s$  dans le travail de SCHUSTER) ne dépend pas seulement du nombre  $N$  des particules diffusantes par unité de volume et de la longueur d'onde  $\lambda$  de l'espèce de lumière considérée, mais aussi de l'indice de réfraction  $n$  du milieu :

$$s = \frac{32 \pi^3 (n - 1)^2}{3 N \lambda^4}. \quad (1)$$

Dans mes notes antérieures j'ai souvent employé indifféremment l'une ou l'autre des expressions „dispersion anormale” et „réfraction anormale”. Dans la suite je ferai une distinction entre les deux expressions. Nous entendrons par dispersion anormale la propriété générale, que présente toute substance, d'avoir un pouvoir réfringent  $\pm (n - 1)$ , qui varie très rapidement dans le voisinage d'une raie d'absorption. Cette propriété existe évidemment encore dans le milieu, lorsque sa densité est partout la même, de sorte que la lumière s'y propage en ligne droite. Mais, si la densité varie d'un point à un autre, la dispersion anormale peut avoir pour conséquence, que des ondes voisines dans le spectre se propagent dans des directions fort différentes. Cette conséquence, la seule que j'aie étudiée dans mes notes antérieures sur ce sujet <sup>1)</sup>, nous l'appellerons dorénavant *réfraction anormale*. Une autre manifestation de la même propriété, que nous considérons maintenant pour la première fois, c'est la *diffusion anormale*.

L'équation (1) apprend que le coefficient de diffusion passe par un maximum bien prononcé dans le voisinage de chaque valeur de  $\lambda$ , correspondant à une raie d'absorption, parce que le facteur  $(n - 1)^2$  aug-

<sup>1)</sup> Je dois bien des remerciements à mon collègue M. le Prof. LORENTZ, qui eut l'obligeance de soumettre à une critique sévère tout ce que j'ai publié jusqu'ici sur les conséquences d'une dispersion anormale. A son avis le point faible de mon argumentation réside dans le fait, que je n'ai pas accordé toute l'attention voulue à l'affaiblissement que la lumière subit par diffusion. J'espère tirer bon parti de cette importante remarque dans mes études suivantes. La nouvelle lumière, que cet examen jettera sur la question de la dispersion anormale, nécessitera quelques modifications de mes conclusions antérieures (entre autres de celles qui se rapportent à l'explication des protubérances), et pourra peut-être conduire à un rapprochement d'opinions opposées sur ce sujet.

mente rapidement, lorsque l'on s'approche de la raie de l'un ou de l'autre côté. *Tout* près d'une raie d'absorption d'un mélange gazeux la formule de RAYLEIGH n'est peut-être pas strictement applicable, mais nous pouvons certainement la considérer comme une première approximation.

Même une absorption absolument monochromatique devrait donc, dans une atmosphère étendue, produire par diffusion une raie de largeur finie. Si donc un groupe d'ondes voisines est absorbé, la raie sombre sera toujours plus large que le domaine spectral, où il y a réellement absorption. Chaque raie d'absorption d'une atmosphère stellaire est donc enveloppée d'une bande obscure, que nous pouvons appeler une *bande de dispersion*, parce que c'est la dispersion anormale qui est la cause du phénomène. Dans une atmosphère ayant partout la même densité, la bande de dispersion serait exclusivement due à une *diffusion* anormale; mais, lorsqu'il y a des gradients de densité irréguliers, la *réfraction* anormale contribue au phénomène, et cela de deux façons: 1°. en faisant retourner vers la surface rayonnante quelques-uns des rayons fortement réfractés <sup>1)</sup>, 2°. en allongeant les chemins suivant lesquels les rayons perdent de leur intensité par suite du processus de diffusion.

Ces représentations gagnent encore en clarté, si nous nous figurons que nous sommes nous-mêmes placés quelque part dans l'atmosphère solaire et que nous y observions le firmament. Le spectroscopie nous ferait voir alors un spectre continu relativement faible, sur lequel les raies de Fraunhofer se détachent comme des raies brillantes, non seulement par suite d'une luminescence ou d'un rayonnement thermique sélectif, mais encore parce que la *diffusion* est plus énergique pour des espèces de lumière du voisinage des raies d'absorption, que pour de la lumière provenant des parties continues du spectre. L'énergie qui retourne ainsi vers le soleil en vertu d'un processus de diffusion, fait défaut dans le spectre de Fraunhofer, tel qu'on le voit de la terre. En outre les gradients de densité irréguliers de l'atmosphère solaire donneraient naissance à de vastes phénomènes de mirage, de nature sélective également. Il se montrerait au firmament des images déformées de parties de la photosphère, différentes de forme et de dimensions pour des espèces de lumière réfractées dans des mesures différentes. C'est là la portion que la *réfraction* anormale contribue à l'énergie rayonnante

---

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 15, 74, 1910

restituée au soleil, et enlève donc au rayonnement total qui quitte le soleil.

Si nous voulons appliquer nos idées concernant les actions de la diffusion et de la réfraction anormales à l'explication des résultats fournis par l'observation spectro-héliographique, nous ne devons pas perdre de vue :

1°. que la diffusion anormale produit un affaiblissement de lumière, qui est à peu près le même de part et d'autre d'une forte raie d'absorption<sup>1)</sup>, et qui par là fait paraître les différences entre les images solaires, obtenues avec des lumières R et V de même réfrangibilité, plus faibles qu'elles ne le paraîtraient si la réfraction anormale agissait seule;

2°. que la largeur d'une raie de Fraunhofer déterminée serait la plus faible possible aux endroits de l'image solaire correspondant à des régions où l'atmosphère solaire a une densité et une composition uniformes, parce que là la diffusion anormale serait la seule cause de l'existence d'une bande de dispersion;

3°. qu'une même raie sera plus large, et en général plus sombre, dans le spectre de régions, où des gradients irréguliers troublent la propagation rectiligne de la lumière. (Nous y voyons la cause de la largeur variable de  $H_{\gamma}$ , telle que la montre la fig. 2 de la planche I des *Proc. Roy. Soc.*, vol. 83, p. 189. Si donc la fente de la chambre noire du spectrohéliographe vise par exemple quelque part entre le milieu et le bord de  $H_{\alpha}$ , mais plus près du bord que du milieu, les flocculi sombres indiquent des endroits, où il y a beaucoup de gradients de densité à grandes composantes perpendiculaires à la ligne de visée. On doit observer à peu près la même structure en installant la fente sur  $H_{\beta}$  ou  $H_{\gamma}$ , à condition que la distance au milieu de ces raies soit prise plus petite que pour  $H_{\alpha}$ , afin de recevoir des ondes, réfractées dans la même mesure que dans le premier cas. J'ai prédit cette relation entre des images, obtenues avec des raies différentes de l'hydrogène, dans ces *Archives*, (2), 14, 475, 1909; HALE et ELLERMAN l'ont en effet rencontrée plus tard<sup>2)</sup>);

<sup>1)</sup> Nous verrons tantôt, que ce sont surtout les faibles raies de Fraunhofer qui sont rendues asymétriques par la dispersion anormale. Aussi longtemps qu'on ne fait les spectrohéliogrammes qu'avec de la lumière des régions des fortes raies, nous n'avons pas à tenir compte de cette asymétrie dans l'interprétation de ces images du soleil.

<sup>2)</sup> L'effet optique, produit par les gradients de densité systématiquement ordonnés dans le voisinage de tourbillons, demande à être traité séparément.

4°. que des gradients de grandeur et d'étendue extraordinairement grandes peuvent produire des irrégularités très marquées dans la distribution de la lumière dans les limites d'une bande de dispersion ;

5°. que la composition de l'atmosphère solaire varie selon toute probabilité avec le niveau, mais que des courants de convection tendent continuellement à aplanir les différences locales de composition aussi bien que de température.

Si nous réfléchissons bien à tout cela, nous reconnaissons qu'il est possible d'expliquer par la dispersion anormale au moins autant de particularités des spectrohéliogrammes, que HALE et ELLERMAN en ont expliqué en partant de leur hypothèse concernant la température et l'absorption. Nous ne désirons pas soupeser en ce moment les avantages des deux manières de voir, puisque notre but principal est uniquement d'empêcher un jugement prématuré sur la valeur d'un des deux principes explicatifs.

Dans ce même but nous allons parler d'un autre phénomène solaire, également important, consistant en certains déplacements systématiques des raies de Fraunhofer, dont on a également donné des explications basées sur deux principes entièrement différents.

J'ai prouvé à une autre occasion <sup>1)</sup>, que la réfraction anormale dans des gradients de densité irréguliers rend asymétriques les raies de Fraunhofer (en général les raies étroites le sont plus que les larges raies), de sorte que ces raies semblent déplacées vers le rouge. Ce déplacement doit augmenter du centre du disque solaire vers le bord. L'effet provient de ce que le pouvoir réfringent du mélange gazeux qui constitue l'atmosphère du soleil est plus grand en moyenne du côté rouge que du côté violet d'une raie d'absorption. Et comme la *diffusion* anormale (pour autant que la formule de RAYLEIGH soit applicable) est également déterminée par les valeurs du pouvoir réfringent des deux côtés des raies d'absorption, elle a pour effet, tout comme la réfraction, de produire ces déplacements systématiques.

Il résulte d'une belle étude de W. S. ADAMS, récemment publiée, sur les déplacements de raies spectrales au bord du soleil, que sur 470 raies mesurées, deux seulement étaient manifestement déplacées vers le violet; toutes les autres raies offrent des déplacements vers le rouge,

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 15, 75, 1910.

variant entre 0,000 et 0,014 u. A. Les relations caractéristiques, contenues dans la liste de ces raies, devront être examinées de plus près au point de vue de la dispersion anormale. Je dois remettre cette étude à plus tard, et me borner en ce moment à quelques remarques sur des conclusions générales, exprimées dans le travail de ADAMS.

ADAMS arrive à cette conclusion, que les déplacements observés résultent de pressions. Il n'a évidemment pas songé sérieusement à la possibilité d'expliquer ces phénomènes par la dispersion anormale, car, bien qu'il renvoie à ma note publiée récemment dans les *Memorie d. Soc. d. Spettroscopisti ital.*, et rejette l'explication qui y est donnée, il n'a pas compris le raisonnement que j'ai suivi. Il écrit en effet:

„D'après JULIUS la lumière photosphérique est réfractée anormalement dans le voisinage des raies d'absorption, produites par les vapeurs métalliques, et, comme en général le gradient de densité décroît vers l'extérieur, l'élargissement se produira du côté rouge des raies, produisant ainsi les déplacements observés. Le fait que les raies du sodium  $D_1$  et  $D_2$  ne sont pas déplacées, bien que de toutes les raies examinées au point de vue de la dispersion anormale ce soient celles qui présentent cet effet au plus haut degré, contredit assez fort cette manière de voir.”

D'abord je ne comprends pas fort bien pourquoi ADAMS parle ici d'un décroissement du *gradient* de densité. Je suppose qu'il y a là une erreur et qu'il a voulu dire: „comme en général la densité décroît vers l'extérieur.” Mais alors l'assertion exprimée dans toute la phrase est inexacte. Il suffit en effet d'un moment de réflexion, pour comprendre que dans le voisinage du bord du soleil le gradient radial régulier favorise une courbure de la lumière R de la photosphère vers la terre, mais s'oppose à une telle courbure de la lumière V. Il en résulterait un déplacement apparent de la raie sombre vers le *violet* et non vers le rouge. Pour autant donc que le gradient radial ait une influence sur notre phénomène, elle est contraire à la cause effective des déplacements observés.

Le point principal, auquel ADAMS n'a pas fait attention, c'est que d'après mon explication la cause réelle du phénomène réside dans l'asymétrie générale des bandes de dispersion, qui enveloppent les raies d'absorption du spectre solaire. Elle ne repose pas sur la courbure, que les rayons subissent dans le gradient de densité radial régulier de l'atmosphère.

<sup>1)</sup> ADAMS, *Contrib. from the Mount Wilson Solar Obs.*, n°. 43; *Astroph. Journ.*, 31, 30—61, 1910.

phère solaire, mais sur la diffusion anormale et la réfraction dans des gradients irréguliers, combinée au fait que le pouvoir réfringent du mélange gazeux est plus grand en moyenne pour la lumière R que pour la lumière V.

Songéant à cela, nous avons une base utile pour l'examen de la relation entre la dispersion anormale et les résultats des mesures de ADAMS. Il est clair qu'une pareille relation ne pouvait pas être trouvée par une simple juxtaposition dans un tableau <sup>1)</sup> des résultats des observations de GEISLER sur la dispersion anormale dans les vapeurs métalliques et de la grandeur des déplacements de raies observés au bord solaire. En effet, la partie du déplacement qui est attribuable à la dispersion anormale est déterminée par le degré d'asymétrie de la raie considérée; et ce degré d'asymétrie n'est pas une simple propriété de l'élément correspondant, que l'on pourrait observer par des expériences de laboratoire, mais elle dépend de la concentration dans laquelle l'élément est représenté dans l'atmosphère solaire. On ne pouvait attendre aucune trace de proportionnalité entre les résultats des deux séries d'observations. Aussi n'y a-t-il aucune contradiction avec notre manière de voir, lorsque ADAMS constate, que les raies fortement élargies du sodium et du calcium ne sont pas ou presque pas déplacées au bord, malgré l'intensité avec laquelle elles manifestent la dispersion anormale. Au contraire, nous pouvions prévoir le résultat; car si les larges „ailes" de ces raies proviennent réellement d'une dispersion anormale, la longueur d'onde qui correspond au zéro du pouvoir réfringent du mélange gazeux, que l'on trouve toujours du côté violet d'une raie de Fraunhofer, doit être située à une assez grande distance des ondes absorbées <sup>2)</sup>; et ceci fait que l'asymétrie de la bande de dispersion devient insensible. La portion centrale de la raie, la véritable raie d'absorption, ne peut pas être déplacée par dispersion anormale.

Une particularité de notre explication, c'est qu'elle conduit à cette conclusion, qu'une dispersion anormale très forte, tout comme une dispersion très faible, ne donne lieu qu'à des déplacements très petits, alors que pour des valeurs intermédiaires de la dispersion le déplacement est plus grand. Cela provient de ce qu'une diminution de la largeur d'une bande de dispersion va de pair avec une augmentation de

<sup>1)</sup> ADAMS, *loc. cit.*, p. 28.

<sup>2)</sup> Voir la fig. 8 de la pl. IV de ces *Archives*, (2), 15, 1910.

son asymétrie, alors que cependant le déplacement apparent qui en résulte ne peut jamais être plus grand que la demi largeur de la raie. (Dans tous les cas où l'on a observé des déplacements plus grands, des effets de pression ou de magnétisme ou l'effet Doppler ont certainement dû se faire sentir).

Les plus grands déplacements ont été trouvés par ADAMS pour un grand nombre de raies du fer et du nickel. Il semble donc, — si l'on considère la chose au point de vue de notre hypothèse —, que dans le voisinage de ces raies la dispersion anormale du mélange ait la valeur la plus favorable pour le phénomène considéré, c'est à dire ne soit ni trop grande ni trop petite. Pour le titane, le vanadium et le scandium les déplacements étaient beaucoup plus petits, — probablement parce que ces éléments sont moins bien représentés dans le mélange gazeux. Aussi le fait, que ces raies du fer, qui sont surtout renforcées au bord solaire, offrent des déplacements plus faibles que les raies du fer ne le font en moyenne, est-il en pleine conformité avec notre manière de voir; en effet, par suite de leur plus grande largeur, leur asymétrie est moins apparente. Que les raies des éléments à poids atomique très élevé, comme le lanthane et le cérium, ne manifestent que des déplacements très faibles, cela se comprend aisément, si l'on admet que leurs vapeurs n'ont qu'une très faible pression dans l'atmosphère solaire. Cette explication n'est certainement pas moins simple que celle, que ADAMS propose aux pages 17 et 18 de son travail, où il doit chercher à sortir de la contradiction, où semble le conduire dans ce cas l'hypothèse de la pression.

Je compte revenir plus tard sur d'autres particularités encore de la liste importante de déplacements, donnée par ADAMS (p. ex. la façon dont se comporte la classe des „enhanced lines”), ainsi que sur ses données, de grande valeur également, relatives au spectre des taches solaires.

SUR LA THÉORIE DE L'EFFET ZEEMAN OBSERVÉ DANS UNE  
DIRECTION QUELCONQUE

PAR

H. A. LORENTZ.

1. Les phénomènes observés par HALE dans les raies spectrales des taches solaires m'ont engagé à examiner théoriquement l'effet ZEEMAN, dans le cas où la direction de l'observation fait un angle quelconque avec les lignes de force magnétiques.

Cette question a déjà été traitée par VOIGT <sup>1)</sup>, mais elle me conduisit à quelques considérations qu'on ne trouve pas dans le travail de cet auteur.

Je vais parler de l'effet ZEEMAN „inverse” et je partirai des équations fondamentales, telles que je les ai déduites dans un article de l'„Encyclopédie Mathématique” <sup>2)</sup>. Je suppose que le corps considéré soit placé dans un champ magnétique homogène, ayant la direction de l'axe  $z$ .

Nous admettrons que les particules du corps, si elles ne sont pas „magnétiquement isotropes” (c. à d. si elles n'ont pas une structure telle que la fréquence des vibrations propres ne change pas lorsque la particule tourne dans le champ), sont dirigées par le champ de telle façon, que leur „axe” coïncide avec une ligne de force. Nous nous figurons ensuite que les électrons, groupés de l'une ou de l'autre façon dans les particules, peuvent vibrer autour de leurs positions d'équilibre sous l'influence de forces „quasi-élastiques”, de résistances et d'actions exercées par le champ extérieur. Par suite de la complexité de la structure

<sup>1)</sup> W. VOIGT, Weiteres zur Theorie der magneto-optischen Wirkungen, *Ann. d. Phys.*, I, 389, 1900.

<sup>2)</sup> H. A. LORENTZ, Theorie der magneto-optischen Phänomene, *Encyklopädie d. math. Wiss.*, V, 22, p. 159.

des particules, leur mode de vibration peut être très compliqué, mais on peut jusqu'à un certain point rendre le traitement mathématique indépendant de cette circonstance, et cela grâce au fait que, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, l'action d'une particule sur une autre, et par conséquent son influence sur la propagation de la lumière, est entièrement déterminée par son moment électrique. Il s'ensuit que, pour ce qui regarde cette action, on peut remplacer la particule par un électron unique, auquel on attribue une charge arbitraire  $e$ , et dont les déplacements  $X, Y, Z$  à partir de la position d'équilibre ont à chaque instant des valeurs telles que les produits  $eX, eY, eZ$  sont égaux aux composantes du moment électrique de la particule. Cet électron fictif peut être appelé l'„électron équivalent”.

Si une particule se trouvait en dehors du champ magnétique (mais avec la direction qu'elle a dans le champ), et qu'elle fût en outre soustraite à l'influence des autres particules et libre de toute résistance, les électrons qu'elle contient pourraient vibrer de certaines façons déterminées. Nous nous figurons qu'il pourrait alors exister certains groupes de „vibrations fondamentales”, telles que toutes les vibrations d'un même groupe aient la même fréquence  $\nu_0$ . À chaque groupe, comme en général à chaque valeur de la fréquence  $\nu$ , il correspond une certaine place dans le spectre, une „raie spectrale” pouvons nous dire. Si c'est nécessaire nous distinguons par les indices  $a, b, c, \dots$  les divers groupes et nous indiquons par  $k$  le nombre des modes de vibration d'un même groupe.

Supposons maintenant que le champ magnétique soit excité, mais négligeons encore toute résistance et toute action réciproque entre les diverses particules. Tandis que d'abord tous les modes vibratoires dans chaque groupe déterminé avaient la même fréquence  $\nu_0$ , nous avons affaire maintenant à  $k$  modes de vibration déterminés, dont les fréquences diffèrent un peu de  $\nu_0$ . Nous distinguerons chacun de ces divers modes de vibration par un indice ( $z$ ), que nous mettrons à droite et au dessus des grandeurs qui se rapportent à ce mode vibratoire.

Ou peut maintenant considérer le mouvement de l'électron équivalent pour chaque vibration fondamentale qui peut ainsi s'effectuer dans le champ magnétique. Il résulte de la théorie générale des systèmes vibrants, qu'en général ce mouvement est une vibration simple elliptique, et l'on peut déduire des états de polarisation observés dans l'effet ZEEMAN, qu'en réalité dans chaque vibration fondamentale la trajec-

toire de l'électron équivalent doit être ou bien une ligne droite dans la direction du champ, ou bien un cercle dans un plan perpendiculaire à cette direction.

Pour indiquer les vibrations fondamentales pour lesquelles le premier cas se présente nous employerons l'indice  $z_1$  et pour les autres l'indice  $z_2$ ; d'ailleurs  $z_{2+}$  se rapportera à un mouvement circulaire de l'électron équivalent dans un sens qui s'accorde avec celui du champ, et  $z_{2-}$  à un mouvement en sens contraire. Pour éviter un trop grand nombre d'indices, nous ne nous en servirons que dans la mesure où cela est nécessaire pour la clarté.

Les états de mouvement  $z_2$  se présentent toujours en nombre pair; en effet, à chaque état  $z_{2+}$  répond un autre état  $z_{2-}$  de telle nature, que les fréquences  $\nu(z_{2+})$  et  $\nu(z_{2-})$  sont à égale distance de part et d'autre de  $\nu_0$ . Les états de mouvement  $z_1$  sont aussi „conjugués” deux à deux, sauf, dans le cas où  $z$  est impair, un d'entr'eux, qui a alors conservé la fréquence  $\nu_0$ .

Si l'on opère de la façon ordinaire avec des expressions complexes, il y a pour chaque mode de vibration des rapports déterminés entre les valeurs que l'on obtient pour les composantes des écarts des divers électrons. Ces relations déterminent ce qu'on peut appeler la „forme” des vibrations, et il mérite d'être remarqué que, tandis que pour une particule isolée, soumise au champ magnétique, les vibrations des  $k$  formes différentes s'effectuent avec des fréquences inégales, la particule peut, lorsqu'elle se trouve sous l'action d'une force électrique extérieure, variant périodiquement, exécuter dans chaque forme des vibrations forcées ayant la même période que la force.

2. C'est précisément à ce dernier cas que l'on a affaire, lorsqu'il se propage à travers la substance un faisceau de lumière homogène d'une fréquence déterminée  $\nu$ , de sorte que, si nous opérons avec des grandeurs complexes, toutes les variables dépendantes contiennent le facteur  $e^{i\nu t}$ . Or, lorsque chaque particule, dans toutes ses formes de vibration, vibre en concordance avec la force électrique  $\mathfrak{E}$  qui existe dans le faisceau lumineux, elle acquiert un moment électrique dont les composantes sont

$$p_x = e\mathbf{x}, p_y = e\mathbf{y}, p_z = e\mathbf{z},$$

et il se produit donc dans le corps une polarisation électrique (moment électrique par unité de volume) pour laquelle on peut écrire

$$\Psi = N \wp.$$

$N$  étant le nombre de particules par unité de volume.

On peut déduire des équations du mouvement d'une particule <sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} \Psi_x &= Q_{2+} (\mathfrak{E}_x + i \mathfrak{E}_y) + Q_{2-} (\mathfrak{E}_x - i \mathfrak{E}_y), \\ \Psi_y &= Q_{2+} (\mathfrak{E}_y - i \mathfrak{E}_x) + Q_{2-} (\mathfrak{E}_y + i \mathfrak{E}_x), \\ \Psi_z &= Q_1 \mathfrak{E}_z, \end{aligned}$$

où les coefficients  $Q_1$ ,  $Q_{2+}$  et  $Q_{2-}$  expriment la mesure dans laquelle les formes de vibration  $z_1$ ,  $z_{2+}$ ,  $z_{2-}$  contribuent à la polarisation  $\Psi$ . Le premier coefficient est donné par

$$Q_1 = \frac{S}{ab..} \sum_{z_1} \frac{B^{(z)}}{\left(n + \frac{n_0^2}{n^{(z_1)}}\right) (n - n^{(z)}) - ing}, \quad (1)$$

tandis que  $Q_{2+}$  et  $Q_{2-}$  sont des expressions de même forme, où entrent des sommes, qui se rapportent aux modes de vibration  $z_{2+}$  et  $z_{2-}$ . Les signes  $\sum_{z_1}$ ,  $\sum_{z_{2+}}$ ,  $\sum_{z_{2-}}$  indiquent que l'on doit sommer, soit pour tous les états

de mouvement  $z_1$ , soit pour tous les états  $z_{2+}$  ou  $z_{2-}$  d'un des groupes  $a, b, \dots$  et le signe  $S$  se rapporte à tous ces groupes. Le coefficient

$g$ , que nous supposons avoir la même grandeur dans tous les termes qui appartiennent à un même groupe, doit être attribué aux résistances et peut être considéré comme une mesure de la largeur des raies d'absorption. Enfin les grandeurs  $B^{(z)}$  sont réelles et positives; leur valeur dépend de la structure des particules et est la même pour deux modes vibratoires conjugués.

Représentons maintenant par  $\mathfrak{D}$  le déplacement diélectrique, de sorte que

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \Psi \quad (2)$$

et posons pour abrégé

$$\begin{aligned} 1 + Q_1 &= S_1, \\ 1 + Q_{2+} + Q_{2-} &= S_2, \\ Q_{2+} - Q_{2-} &= R; \end{aligned}$$

nous trouvons alors

<sup>1)</sup> Voir *Math. Encykl.*, V, 22, § 47.

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D}_x &= S_2 \mathfrak{E}_x + iR \mathfrak{E}_y, \\ \mathfrak{D}_y &= S_2 \mathfrak{E}_y - iR \mathfrak{E}_x, \\ \mathfrak{D}_z &= S_1 \mathfrak{E}_z. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Ces équations sont à combiner avec les relations générales

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{D}}, \quad (4)$$

$$\text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}}. \quad (5)$$

Dans cette dernière  $\mathfrak{H}$  représente la force magnétique appartenant aux vibrations lumineuses, et variant périodiquement avec la fréquence de ces dernières.

3. Considérons la propagation d'ondes planes dans une direction située dans le plan  $xz$  et formant avec l'axe  $z$  l'angle aigu positif  $\vartheta$ ; admettons que toutes les grandeurs variables qui déterminent l'état, ne contiennent les coordonnées et le temps que dans le facteur

$$e^{im \left[ t - \frac{(\mu)}{c} (z \cos \vartheta + x \sin \vartheta) \right]}. \quad (6)$$

La constante  $(\mu)$ , à déterminer ultérieurement, peut être appelée l'indice de réfraction complexe; si

$$(\mu) = \mu - \frac{ic\hbar}{n}, \quad (7)$$

$\mu$  est l'indice réel et  $\hbar$  est le coefficient d'absorption; cela veut dire que, sur un trajet  $l$ , l'amplitude est réduite dans le rapport de 1 à  $e^{-\hbar l}$ .

Il résulte de (5) que

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{H}_x &= -(\mu) \mathfrak{E}_y \cos \vartheta, \\ \mathfrak{H}_y &= (\mu) (\mathfrak{E}_x \cos \vartheta - \mathfrak{E}_z \sin \vartheta), \\ \mathfrak{H}_z &= (\mu) \mathfrak{E}_y \sin \vartheta, \end{aligned} \right\}$$

et puis de (4)

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D}_x &= (\mu)^2 (\mathfrak{E}_x \cos \vartheta - \mathfrak{E}_z \sin \vartheta) \cos \vartheta, \\ \mathfrak{D}_y &= (\mu)^2 \mathfrak{E}_y, \\ \mathfrak{D}_z &= -(\mu)^2 (\mathfrak{E}_x \cos \vartheta - \mathfrak{E}_z \sin \vartheta) \sin \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Introduisant ici les valeurs (3) et posant pour abrégier

$$\frac{(\mu)^2}{S_2} = 1 + \xi, \quad (9)$$

$$\frac{S_1}{S_2} = 1 + \gamma, \quad \frac{R}{S_2} = \zeta, \quad (10)$$

il vient

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_x + i\zeta \mathfrak{E}_y &= (1 + \xi)(\mathfrak{E}_x \cos \vartheta - \mathfrak{E}_z \sin \vartheta) \cos \vartheta, \\ \mathfrak{E}_y - i\zeta \mathfrak{E}_x &= (1 + \xi) \mathfrak{E}_y, \\ (1 + \gamma) \mathfrak{E}_z &= -(1 + \xi)(\mathfrak{E}_x \cos \vartheta - \mathfrak{E}_z \sin \vartheta) \sin \vartheta. \end{aligned}$$

Avant d'aller plus loin, il convient d'introduire, à la place de  $OX$  et  $OZ$ , de nouveaux axes  $OX'$  et  $OZ'$ , qui peuvent se déduire des premiers par une rotation  $\vartheta$  autour de l'axe  $y$ , et dont le dernier coïncide avec la direction de propagation. Si l'on emploie les formules de transformation

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_{x'} \cos \vartheta + \mathfrak{E}_{z'} \sin \vartheta, \quad \mathfrak{E}_z = -\mathfrak{E}_{x'} \sin \vartheta + \mathfrak{E}_{z'} \cos \vartheta,$$

les trois équations précédentes deviennent

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_{z'} \sin \vartheta + i\zeta \mathfrak{E}_y &= \xi \mathfrak{E}_{x'} \cos \vartheta, \\ -i\zeta (\mathfrak{E}_{x'} \cos \vartheta + \mathfrak{E}_{z'} \sin \vartheta) &= \xi \mathfrak{E}_y, \\ (1 + \gamma) \mathfrak{E}_{z'} \cos \vartheta &= (\gamma - \xi) \mathfrak{E}_{x'} \sin \vartheta. \end{aligned}$$

En tirant la valeur de  $\mathfrak{E}_{z'}$  de la dernière équation et la substituant dans les deux autres, on trouve les relations suivantes entre les composantes transversales de la force électrique

$$\left. \begin{aligned} \xi(1 + \gamma \cos^2 \vartheta) - \gamma \sin^2 \vartheta \} \mathfrak{E}_{x'} &= i\zeta(1 + \gamma) \mathfrak{E}_y \cos \vartheta, \\ -i\zeta \{ (\cos^2 \vartheta + \gamma) - \xi \sin^2 \vartheta \} \mathfrak{E}_{x'} &= \xi(1 + \gamma) \mathfrak{E}_y \cos \vartheta, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

et de là par élimination de ces composantes

$$\xi^2(1 + \gamma \cos^2 \vartheta) - \xi(\gamma - \zeta^2) \sin^2 \vartheta - \zeta^2(\cos^2 \vartheta + \gamma) = 0, \quad (12)$$

ou

$$(\xi + \zeta^2)(\xi - \gamma) \sin^2 \vartheta + (\xi^2 - \zeta^2)(1 + \gamma) \cos^2 \vartheta = 0. \quad (13)$$

Si l'on connaît la fréquence primitive  $\nu_0$ , les fréquences  $\nu^{(z)}$  modifiées par le champ magnétique extérieur, les résistances  $g$ , ainsi que les coeffi-

cients  $B^{(*)}$ , et que l'on ait choisi la fréquence  $n$ , on connaît aussi  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $R$ , et par conséquent, en vertu de (10),  $\eta$  et  $\zeta$ . L'équation (12) sert ensuite à déterminer  $\xi$ , d'où l'on peut déduire ensuite à l'aide de (9) l'indice de réfraction complexe ( $\mu$ ), et par conséquent à l'aide de (7) l'indice réel et le coefficient d'absorption  $h$ .

Après avoir trouvé  $\xi$ , on peut déduire des équations (11) le rapport des composantes  $\mathfrak{E}_{x'}$  et  $\mathfrak{E}_y$ . Remarquez bien que le rapport de  $\mathfrak{D}_{x'}$  et  $\mathfrak{D}_y$  est le même; en effet, on tire de (8)

$$\mathfrak{D}_{x'} = (\mu)^2 \mathfrak{E}_{x'}.$$

Le rapport en question est égal à

$$\frac{\mathfrak{D}_y}{\mathfrak{D}_{x'}} = -i \frac{\zeta (\cos^2 \vartheta - \xi \sin^2 \vartheta + \eta)}{\xi (1 + \eta) \cos \vartheta}; \quad (14)$$

ce rapport détermine l'état de polarisation de chaque faisceau qui peut se propager de la façon exprimée par (6), et que nous appellerons un „faisceau principal”.

Comme en vertu de (8),  $\mathfrak{D}_z = 0$  (tandis que  $\mathfrak{E}_z$  peut fort bien être différent de 0), ainsi qu'on aurait pu d'ailleurs l'affirmer a priori, l'extrémité du vecteur  $\mathfrak{D}$  décrit en chaque point du milieu une ellipse dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation. Cette ligne, qui caractérise l'état de polarisation du faisceau principal, peut être appelée „l'ellipse de vibration”. Sa forme et sa situation, ainsi que le sens dans lequel elle est décrite, sont déterminés par (14).

Remarquons encore qu'en vertu de la relation (2) le rapport  $\frac{\mathfrak{P}_y}{\mathfrak{P}_{x'}}$  a la même valeur que les rapports  $\frac{\mathfrak{D}_y}{\mathfrak{D}_{x'}}$  et  $\frac{\mathfrak{E}_y}{\mathfrak{E}_{x'}}$ , déjà égaux entr'eux.

Si l'on songe maintenant que les composantes de  $\mathfrak{P}$  sont proportionnelles aux composantes du déplacement de l'électron équivalent dans une des particules, on reconnaît aisément que dans le mouvement compliqué d'une particule, qui se compose (de la manière déterminée par les sommes dans  $(Q_1, (Q_{2+}$  et  $Q_{2-})$  des diverses formes de vibration, la projection de l'électron équivalent sur le plan de l'onde décrit une ellipse, qui correspond par la forme et la position à l'ellipse de vibration dont nous venons de parler, et qui est parcourue dans le même sens que cette ellipse.

Comme (12) fournit deux valeurs pour  $\xi$ , il y a deux faisceaux prin-

cipaux, dont les états de polarisation sont différents, qui se propagent avec des vitesses différentes et qui ont aussi des coefficients d'absorption différents. Ces grandeurs dépendent de l'angle  $\mathfrak{S}$  et en général, pour une valeur donnée de  $\mathfrak{S}$ , de la fréquence  $n$ .

4. Les composantes magnétiques des raies d'absorption, qui appartiennent à un groupe déterminé  $a$ ,  $b$ , ou  $c$  etc., sont comprises dans une région étroite du spectre, que nous indiquerons aussi par la lettre  $a$ ,  $b$ , ou  $c$  etc. Nous nous bornerons à considérer la propagation d'une lumière comprise dans une de ces parties étroites, p. ex.  $a$ , et nous admettrons que les distances de cette région aux parties  $b$ ,  $c$  etc. sont très grandes par rapport aux largeurs de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  etc. Dans ces conditions, dans la partie

$$-\sum_{z_1} \frac{B^{(z)}}{\left(n + \frac{n_0^2}{n^{(z)}}\right)(n - n^{(z)}) - i\eta g}$$

de l'expression (1), qui se rapporte au groupe  $b$ , nous pouvons remplacer  $n$  par  $n_{0b}$ , et chaque  $n^{(z)}$  par  $n_{0b}$ . Nous pouvons aussi négliger le terme  $i\eta g$ , de sorte que chaque dénominateur prend la forme

$$n_{0a}^2 - n_{0b}^2.$$

Cette partie devient donc

$$\frac{1}{n_{0b}^2 - n_{0a}^2} \sum_{z_1} B^{(z)}.$$

Nous agissons de même pour  $Q_{2+}$  et  $Q_{2-}$ , et aussi pour les autres groupes  $c$ ,  $d$ , etc. Si l'on admet maintenant que pour chaque groupe <sup>1)</sup>

$$\sum_{z_1} B^{(z)} = \sum_{z_{2+}} B^{(z)} + \sum_{z_{2-}} B^{(z)} = 2 \sum_{z_{2+}} B^{(z)}, \quad (15)$$

on peut écrire pour les termes que les groupes  $b$ ,  $c$  etc. fournissent aux grandeurs  $Q_1$ ,  $Q_{2+}$ ,  $Q_{2-}$ :  $s$ ,  $\frac{1}{2}s$ ,  $\frac{1}{2}s$ , où  $s$  est une grandeur réelle, constante dans toute l'étendue de  $u$ . Quant aux termes qui proviennent du groupe  $a$ , on y peut remplacer chaque dénominateur par

<sup>1)</sup> Voir l'article mentionné de la *Math. Encykl.*, § 51.

$$2n_0(n - n^{(z)}) = in_0g,$$

où nous avons écrit  $n_0$  au lieu de  $n_{0m}$ . Nous admettons en outre que le groupe  $a$  est un triplet magnétique. Il y a alors une seule forme de vibration  $z_1$ , et de même un seul  $z_{2+}$  et un seul  $z_{2-}$ . Les fréquences correspondantes des vibrations libres sont

$$n_1 = n_0, \quad n_{2+} = n_0 + \nu, \quad n_{2-} = n_0 - \nu, \quad (16)$$

où  $\nu$  a une valeur proportionnelle à l'intensité du champ, et si nous admettons que la relation (15) s'applique aussi au groupe  $a$ , nous pouvons poser

$$B^{(z_{2+})} = B^{(z_{2-})} = zn_0, \quad B^{(z_1)} = 2zn_0,$$

où  $z$  est une constante positive. Il vient enfin

$$Q_1 = s - \frac{2z}{2(n - n_1) - ig},$$

$$Q_{2+} = \frac{1}{2}s - \frac{z}{2(n - n_{2+}) - ig},$$

$$Q_{2-} = \frac{1}{2}s - \frac{z}{2(n - n_{2-}) - ig}.$$

Par là  $S_1, S_2, R, \gamma$  et  $\zeta$  sont également donnés. On reconnaît aisément que  $1 + s = \mu_0^2$ ,  $\mu_0$  étant l'indice de réfraction réel que l'on trouverait pour  $n = n_0$ , s'il n'y avait pas les formes de vibration du groupe  $a$ , mais uniquement celles des groupes  $b, c$  etc. Posons encore

$$z = \mu_0^2 \beta,$$

$$u_1 = \frac{\beta}{2(n - n_1) - ig} = \beta \frac{2(n - n_1) + ig}{4(n - n_1)^2 + g^2}, \quad (17)$$

$$u_{2+} = \beta \frac{2(n - n_{2+}) + ig}{4(n - n_{2+})^2 + g^2}, \quad u_{2-} = \beta \frac{2(n - n_{2-}) + ig}{4(n - n_{2-})^2 + g^2}; \quad (18)$$

alors

$$\gamma = \frac{u_{2+} + u_{2-} - 2u_1}{1 - (u_{2+} + u_{2-})}, \quad (19)$$

$$\zeta = \frac{u_{2-} - u_{2+}}{1 - (u_{2+} + u_{2-})}, \quad (20)$$

et, après avoir calculé  $\xi$  au moyen de (12),

$$(\mu)^2 = \mu_0^2 \left\{ 1 - (u_{2+} + u_{2-}) \right\} (1 + \xi). \quad (21)$$

Aussi longtemps que l'absorption, même là où elle est la plus forte, est très faible sur un trajet d'une longueur d'onde (il en est ainsi dans la grande majorité des cas), les grandeurs  $u$  sont très petites par rapport à l'unité. Alors, en vertu de (19) et (20),  $\gamma$  et  $\zeta$ , et en vertu de (12)  $\xi$ , sont également très petits, et l'on peut remplacer (19), (20) et (21) par <sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} \gamma &= u_{2+} + u_{2-} - 2u_1, \\ \zeta &= u_{2-} - u_{2+}, \\ (\mu) &= \mu_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2}(u_{2+} + u_{2-}) + \frac{1}{2}\xi \right\}. \end{aligned} \quad (22)$$

5. Si l'on pose  $\mathfrak{S} = 0$  ou  $\frac{1}{2}\pi$ , on retrouve la théorie bien connue de l'effet ZEEMAN, dans les cas où l'on observe dans la direction des lignes de force ou dans une direction perpendiculaire; dans le premier cas on déduit de (13)

$$\xi = \pm \zeta \quad (23)$$

et dans le second

$$\xi = -\zeta^2 \text{ ou } \xi = \gamma.$$

Ensuite, pour  $\mathfrak{S} = 0$ , l'équation (14) donne

$$\frac{\mathfrak{D}_y}{\mathfrak{D}_{x'}} = \mp i,$$

de sorte que pour chaque valeur de  $n$  l'un des faisceaux principaux, correspondant au signe supérieur, est polarisé circulairement à gauche, et l'autre à droite. Nous n'avons plus à insister là dessus. Nous rappellerons seulement la rotation du plan de polarisation dans le cas où la propagation se fait suivant les lignes de forces, en particulier sa grandeur pour  $n = n_0$ . Dans ce cas

$$u_1 = i\frac{\beta}{g}, \quad u_{2+} = \beta \frac{-2\nu + ig}{4\nu^2 + g^2}, \quad u_{2-} = \beta \frac{2\nu + ig}{4\nu^2 + g^2}, \quad (24)$$

$$\zeta = \frac{4\beta\nu}{4\nu^2 + g^2}. \quad (25)$$

<sup>1)</sup> Dans plusieurs de ses équations, VOIGT pousse la précision plus loin. Voir aussi plus loin au § 11.

D'après (23) et (22) l'indice de réfraction complexe est égal, pour le rayon polarisé circulairement à gauche, à

$$(\mu_+) = \mu_0 \left\{ 1 - i \frac{\beta g}{4\nu^2 + g^2} + \frac{2\beta\nu}{4\nu^2 + g^2} \right\}$$

et pour le rayon polarisé circulairement à droite à

$$(\mu_-) = \mu_0 \left\{ 1 - i \frac{\beta g}{4\nu^2 + g^2} - \frac{2\beta\nu}{4\nu^2 + g^2} \right\}.$$

En comparant avec (7) on reconnaît que les deux rayons sont absorbés dans la même mesure; on a pour tous deux

$$h = \frac{n_0 \mu_0 \beta g}{c(4\nu^2 + g^2)}. \quad (26)$$

Mais entre leurs indices de réfraction réels il y a une différence

$$\mu_+ - \mu_- = \mu_0 \frac{4\beta\nu}{4\nu^2 + g^2}.$$

A cette différence correspond une rotation du plan de polarisation, qui est de

$$\psi = \frac{n_0}{2c} (\mu_- - \mu_+) = - \frac{n_0 \mu_0}{c} \frac{2\beta\nu}{4\nu^2 + g^2} \quad (27)$$

par unité de longueur.

Dans le cas où  $\mathfrak{F} = \frac{1}{2}\pi$ , nous rappellerons simplement qu'un des faisceaux principaux est polarisé en ligne droite, les vibrations s'effectuant suivant les lignes de force, et que, pour ce faisceau, l'absorption maxima, correspondant à  $n = n_0$ , est déterminée par

$$h_I = \frac{n_0 \mu_0 \beta}{cg}. \quad (28)$$

A la même fréquence  $n_0$  on a pour l'autre faisceau principal, dont les vibrations sont perpendiculaires aux lignes de force, une absorption

$$h_{II} = \frac{n_0 \mu_0 \beta g}{c(4\nu^2 + g^2)}. \quad (29)$$

6. Nous passons maintenant à l'examen de la propagation dans une

direction quelconque, mais nous excluons le cas où  $\mathcal{S}$  est très rapproché de 0 ou  $\frac{1}{2}\pi$ , parce qu'alors on doit être un peu prudent dans la suppression de certains termes <sup>1)</sup>).

Lorsque  $\sin \mathcal{S}$  et  $\cos \mathcal{S}$  ont des valeurs qui sont grandes par rapport aux petites grandeurs entrant dans nos calculs, nous pouvons remplacer (12) par

$$\xi^2 - \xi \gamma \sin^2 \mathcal{S} - \zeta^2 \cos^2 \mathcal{S} = 0, \quad (30)$$

de sorte que

$$\xi = \frac{1}{2} \gamma \sin^2 \mathcal{S} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \gamma^2 \sin^4 \mathcal{S} + \zeta^2 \cos^2 \mathcal{S}}. \quad (31)$$

En même temps (14) devient

$$\frac{\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_{x'}} = -i \frac{\zeta \cos \mathcal{S}}{\xi}, \quad (32)$$

de sorte que, si l'on distingue par les indices I et II les grandeurs qui se rapportent aux deux faisceaux principaux,

$$\left(\frac{\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_{x'}}\right)_I \left(\frac{\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_{x'}}\right)_{II} = -\frac{\zeta^2 \cos^2 \mathcal{S}}{\xi_I \xi_{II}},$$

ou bien, en vertu de (30),

$$\left(\frac{\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_{x'}}\right)_I \left(\frac{\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_{x'}}\right)_{II} = 1.$$

Cela signifie que, si l'on choisit convenablement les amplitudes, une des ellipses de vibration est, tant au point de vue de la forme que du sens du mouvement, la symétrique de l'autre par rapport à une droite, qui est bissectrice de l'angle formé par  $OM'$  et  $OI'$ .

Les parties imaginaires des expressions  $u_1$ ,  $u_{2+}$ ,  $u_{2-}$ , dont dépend en somme l'absorption, sont maxima pour  $u = u_1$ ,  $u_{2+}$ ,  $u_{2-}$  et ont considérablement diminué de valeur à partir de ce maximum dès que

<sup>1)</sup> Nous verrons cependant que malgré cela, en faisant  $\mathcal{S} = 0$  ou  $\frac{1}{2}\pi$ , certains résultats passent dans ceux que l'on trouve directement dans le cas où la propagation se fait suivant les lignes de force ou perpendiculairement à ces lignes.

$|n - n_1|$ ,  $|n - n_{2+}|$  ou  $|n - n_{2-}|$  surpassent notablement le coefficient  $g$ .

On peut déduire de là que, si  $\nu$  est suffisamment grand par rapport à  $g$ , on doit observer trois bandes d'absorption, dont les maxima sont situés aux endroits déterminés par (16); ces bandes sont complètement séparées les unes des autres, en laissant entr'elles un espace sensiblement clair, lorsque  $\nu$  est beaucoup plus grand que  $g$ . Cette dernière circonstance a pour conséquence, qu'à l'endroit où la partie imaginaire d'une des grandeurs  $u_1$ ,  $u_{2+}$ ,  $u_{2-}$  atteint sa valeur maxima, la partie réelle aussi bien que la partie imaginaire des deux autres grandeurs peuvent être négligées vis à vis de cette valeur maxima. Pour  $n = n_{2+}$  p. ex. on a alors

$$u_1 = 0 \quad , \quad u_{2+} = i \frac{\beta}{g} \quad , \quad u_{2-} = 0,$$

$$\eta = i \frac{\beta}{g} \quad , \quad \zeta = -i \frac{\beta}{g},$$

de sorte que les racines de l'équation (30) sont

$$\xi = -\eta \cos^2 \mathcal{S} \quad \text{et} \quad \xi = \eta.$$

A la première racine correspond

$$\frac{\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_{x'}} = -\frac{i}{\cos \mathcal{S}},$$

$$(\mu) = \mu_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2} i \frac{\beta}{g} (1 + \cos^2 \mathcal{S}) \right\},$$

et à la seconde

$$\frac{\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_{x'}} = i \cos \mathcal{S},$$

$$(\mu) = \mu_0.$$

Des deux faisceaux principaux le premier seul est donc absorbé, et les axes de son ellipse de vibration sont dirigés suivant  $OY$  et  $OX'$  et sont entr'eux comme 1 et  $\cos \mathcal{S}$ ; l'ellipse peut donc être considérée comme la projection sur le plan de l'onde d'un cercle dans un plan perpendiculaire aux lignes de force. Si l'on se figure que sur ce cercle un point circule dans le sens de l'électron équivalent pour la forme de vibration  $n_{2+}$ , on obtient, en projetant ce point sur le plan de l'onde, le sens dans lequel l'ellipse de vibration est parcourue.

Tout ceci est d'accord avec la théorie élémentaire de l'effet ZEEMAN, et s'applique aussi mutatis mutandis à l'autre composante extérieure du triplet.

7. Nous allons examiner un peu plus en détail la propagation de lumière de fréquence  $\nu_0$ , correspondant au milieu du triplet, mais en n'admettant pas que  $\nu$  soit très grand par rapport à  $g$ , afin de ne pas exclure le cas, où les composantes du triplet ne sont pas séparées ou le sont à peine.

Pour  $n=n_0$  nous avons les relations (24) et (25), et

$$\eta = -\frac{2i\nu}{g} \xi. \quad (33)$$

En posant pour abrégé

$$\frac{\nu \sin^2 \mathcal{S}}{g \cos \mathcal{S}} = q, \quad (34)$$

il résulte alors de (31) et (32) que

$$\frac{\mathcal{D}_{x'}}{\mathcal{D}_y} = q \pm i\sqrt{1-q^2}, \quad (35)$$

et

$$\xi = -i \frac{\mathcal{D}_{x'}}{\mathcal{D}_y} \cdot \frac{4\beta\nu \cos \mathcal{S}}{4\nu^2 + g^2}. \quad (36)$$

Dans la discussion de ces résultats nous supposons que  $\nu$  est positif<sup>1)</sup>; d'après (34)  $q$  l'est alors également.

Remarquez maintenant que les phénomènes diffèrent suivant que  $q >$  ou  $< 1$ , cas qui peuvent se présenter tous deux. En effet, quelle que soit la valeur de  $\nu$ , nous pouvons toujours trouver entre 0 et  $\frac{1}{2}\pi$  un angle  $\mathcal{S}_1$  tel, que

$$\frac{\nu \sin^2 \mathcal{S}_1}{g \cos \mathcal{S}_1} = 1, \quad (37)$$

et l'on voit que  $q > 1$  si  $\mathcal{S} > \mathcal{S}_1$ , et  $< 1$  pour  $\mathcal{S} < \mathcal{S}_1$ .

<sup>1)</sup> Tel est le cas lorsque le champ magnétique a la direction de l'axe  $z$  positif (de sorte que la direction de propagation forme un angle aigu avec les lignes de force), et qu'en outre les composantes de la raie spectrale considérée, polarisées circulairement à droite et à gauche, aient les situations relatives ordinaires. Le signe de  $\nu$  change aussi bien lorsqu'à ce point de vue l'effet se renverse que lorsqu'on intervertit le champ.

Dans le premier cas, qui se présente donc lorsque la direction de propagation ne s'écarte pas trop de la perpendiculaire aux lignes de force, le rapport (35) a la valeur réelle

$$\frac{\mathfrak{D}_{x'}}{\mathfrak{D}_y} = q \mp \sqrt{q^2 - 1}; \quad (38)$$

les deux faisceaux principaux sont donc linéairement polarisés et leurs directions de vibration font avec l'axe  $OX'$  des angles  $\chi_I$  et  $\chi_{II}$  (le sens de rotation étant pris positivement de  $OX'$  vers  $OY'$ ), déterminés par

$$\sin 2\chi_I = \sin 2\chi_{II} = \frac{1}{q}. \quad (39)$$

Les deux angles sont compris entre 0 et  $\frac{1}{2}\pi$  et, si  $\chi_I$  est le plus petit des deux, c'est à lui que se rapporte le signe inférieur de (38), de sorte que nous pouvons écrire:

$$\left(\frac{\mathfrak{D}_{x'}}{\mathfrak{D}_y}\right)_I = q + \sqrt{q^2 - 1},$$

$$\left(\frac{\mathfrak{D}_{x'}}{\mathfrak{D}_y}\right)_{II} = q - \sqrt{q^2 - 1}.$$

Ensuite, en vertu de (36),  $\xi$  est imaginaire pour les deux faisceaux principaux, et, comme il en est de même de  $u_{2+}$  et  $u_{2-}$ , il résulte de (22) et (7) que les deux faisceaux ont le même indice de réfraction réel (donc la même vitesse de propagation); mais les coefficients d'absorption sont différents, savoir

$$h_I = \frac{n_0 \mu_0 \beta}{c(4\nu^2 + g^2)} \left\{ g + 2(q + \sqrt{q^2 - 1}) \nu \cos \mathfrak{S} \right\}, \quad (40)$$

$$h_{II} = \frac{n_0 \mu_0 \beta}{c(4\nu^2 + g^2)} \left\{ g + 2(q - \sqrt{q^2 - 1}) \nu \cos \mathfrak{S} \right\}. \quad (41)$$

Ainsi qu'on pouvait le prévoir d'après la théorie élémentaire de l'effet ZEEMAN, c'est donc le faisceau dont les vibrations forment le plus petit angle avec les lignes de force, qui est le plus fortement absorbé.

La différence entre les expressions  $q + \sqrt{q^2 - 1}$  et  $q - \sqrt{q^2 - 1}$ , qui entrent dans  $h_I$  et  $h_{II}$ , est d'autant plus grande que  $q$  est plus grand.

Si, sans rien changer à la valeur de  $\frac{\nu}{g}$ , nous faisons tendre  $\mathfrak{S}$  vers  $\frac{1}{2}\pi$ , nous faisons augmenter  $q$  en vertu de (34). Finalement on peut remplacer  $q + \sqrt{q^2 - 1}$  par  $2q$  et, comme (34) indique que  $q \cos \mathfrak{S}$  tend vers  $\frac{\nu}{g}$ , on a

$$h_I = \frac{n_0 \mu_0 \beta}{c g},$$

ce qui est d'accord avec la valeur (28), que nous avons trouvée pour un rayon perpendiculaire aux lignes de force, vibrant parallèlement à ces lignes. D'autre part, on peut remplacer  $q - \sqrt{q^2 - 1}$  par  $\frac{1}{2q}$ , de sorte que  $h_{II}$  tend vers la valeur (29).

Si au contraire nous diminuons  $\mathfrak{S}$  en le faisant tendre vers  $\mathfrak{S}_1$ ,  $q$  devient  $= 1$  et  $h_I$  aussi bien que  $h_{II}$  se rapprochent de la valeur

$$h = \frac{n_0 \mu_0 \beta}{c} \frac{2\nu \cos \mathfrak{S}_1 + g}{4\nu^2 + g^2}, \quad (42)$$

qu'en vertu de (37) on peut encore écrire

$$h = \frac{n_0 \mu_0 \beta}{c g} \frac{2\nu^2 \sin^2 \mathfrak{S}_1 + g^2}{4\nu^2 + g^2};$$

cette valeur est intermédiaire entre (28) et (29).

Quant aux directions de vibration des faisceaux principaux, aux limites  $\mathfrak{S} = \frac{1}{2}\pi$  et  $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1$  elles sont déterminées par  $\mathfrak{X}_I = 0$  et  $\mathfrak{X}_{II} = \frac{1}{4}\pi$ . Le premier résultat était à prévoir; quant au second, il nous apprend que pour  $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1$  les deux directions de vibration coïncident avec la bissectrice de l'angle  $N'OY$ , que nous indiquerons par  $OL$ .

5. Il résulte de ce qui précède que pour  $\mathfrak{S} > \mathfrak{S}_1$  l'état est totalement différent de ce qu'il est pour  $\mathfrak{S} = 0$ , où les deux faisceaux principaux sont polarisés circulairement à droite et à gauche. On passe de l'un à l'autre cas en considérant ce qui se présente lorsque  $\mathfrak{S} < \mathfrak{S}_1$ .

On a alors  $q < 1$ , de sorte que l'on peut poser alors

$$\eta = \frac{\nu \sin^2 \mathfrak{S}}{g \cos \mathfrak{S}} = \cos \omega,$$

ce qui simplifie quelques formules. D'après (35) le mode de vibration des faisceaux principaux est déterminé par

$$\frac{\mathfrak{D}_{x'}}{\mathfrak{D}_y} = e^{\pm i\omega}, \tag{43}$$

de sorte que, si en un certain point

$$\mathfrak{D}_y = a e^{i(ut + p)}$$

( $a$  et  $p$  étant réels), on a en ce même point

$$\mathfrak{D}_{x'} = a e^{i(ut + p \pm \omega)}.$$

Les parties réelles de ces expressions sont

$$\mathfrak{D}_{x'} = a \cos(ut + p \pm \omega) \quad , \quad \mathfrak{D}_y = a \cos(ut + p),$$

d'où l'on déduit aisément que les deux faisceaux principaux sont elliptiquement polarisés. Les ellipses de vibration coïncident et un de leurs axes a la direction de la ligne  $OL$  mentionnée ci-dessus. Les ellipses sont parcourues en des sens opposés pour les deux faisceaux; cela résulte e. a. de ceci, que,  $z$  étant l'angle que  $\mathfrak{D}$  fait avec l'axe  $x'$ ,

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} z &= \frac{\cos(ut + p)}{\cos(ut + p \pm \omega)}, \\ \frac{1}{\cos^2 z} \frac{dz}{dt} &= \pm \frac{u \sin \omega}{\cos^2(ut + p \pm \omega)}. \end{aligned}$$

Dans le faisceau auquel se rapportent les signes supérieurs le sens du parcours s'accorde donc avec la direction de propagation. C'est pourquoi nous affecterons d'un indice  $+$  les grandeurs qui se rapportent à ce faisceau, tandis que celles qui se rapportent à l'autre seront affectées de l'indice  $-$ .

Il est presque inutile de dire que pour  $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1$  ( $\omega = 0$ ) les deux ellipses se transforment en une droite dirigée suivant  $OL$  et pour  $\mathfrak{S} = 0$  ( $\omega = \frac{1}{2} \pi$ ) en des cercles.

De (43), (36) et (22) on déduit encore

$$\left. \begin{aligned} \mu_+ &= \mu_0 \left( 1 + \frac{2\beta\nu \cos \mathfrak{S}}{4\nu^2 + g^2} \sin \omega \right), \\ \mu_- &= \mu_0 \left( 1 - \frac{2\beta\nu \cos \mathfrak{S}}{4\nu^2 + g^2} \sin \omega \right), \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

$$h_+ = h_- = \frac{n_0 \mu_0 \beta}{c(4\nu^2 + g^2)} (g + 2\nu \cos \mathfrak{S} \cos \omega)$$

Entre  $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1$  et  $\mathfrak{S} = 0$  l'absorption des deux faisceaux principaux est donc la même pour  $n = n_0$ , tout comme nous l'avons fait remarquer plus haut au sujet des faisceaux principaux pour  $\mathfrak{S} = 0$ , dont la polarisation était circulaire. Le coefficient d'absorption commun, que nous représenterons par  $h$ , diminue avec  $\mathfrak{S}$ ; pour  $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1$  ( $\omega = 0$ ) il prend la valeur (42) et pour  $\mathfrak{S} = 0$  ( $\omega = \frac{1}{2}\pi$ ) la valeur (26). L'écart entre ces deux valeurs extrêmes dépend de la grandeur relative de  $\nu$  et  $g$ .

9. Tout comme, dans le cas où la propagation s'effectue parallèlement aux lignes de force, la différence de vitesse de propagation des rayons polarisés circulairement à droite et à gauche a pour conséquence une rotation du plan de polarisation, il y a une rotation de ce plan entre  $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1$  et  $\mathfrak{S} = 0$  à cause de la différence de vitesse exprimée par (44). Mais maintenant le phénomène est un peu plus compliqué, parce que la polarisation des deux faisceaux principaux n'est plus circulaire, mais elliptique.

Si l'on écrit pour l'un des faisceaux principaux

$$\mathfrak{D}_{x'} = a e^{-hz' + i \left[ n_0 \left( t - \frac{\mu + z'}{c} \right) + p + \omega \right]},$$

$$\mathfrak{D}_y = a e^{-hz' + i \left[ n_0 \left( t - \frac{\mu + z'}{c} \right) + p \right]},$$

et pour l'autre des expressions analogues avec  $\mu_-$  à la place de  $\mu_+$  et  $-\omega$  au lieu de  $+\omega$ , de sorte que les valeurs réelles sont, pour le premier faisceau principal

$$\mathfrak{D}_{x'} = a e^{-hz'} \cos \left[ n_0 \left( t - \frac{\mu + z'}{c} \right) + p + \omega \right],$$

$$\mathfrak{D}_y = a e^{-hz'} \cos \left[ n_0 \left( t - \frac{\mu + z'}{c} \right) + p \right],$$

et pour le second

$$\mathfrak{D}_{x'} = a e^{-hz'} \cos \left[ n_0 \left( t - \frac{\mu_- z'}{c} \right) + p - \omega \right],$$

$$\mathfrak{D}_y = a e^{-hz'} \cos \left[ n_0 \left( t - \frac{\mu_+ z'}{c} \right) + p \right],$$

on obtient par composition, en posant

$$\psi = \frac{n_0}{2c} (\mu_+ - \mu_-),$$

les valeurs

$$\mathfrak{D}_{x'} = 2a e^{-hz'} \cos(\psi z' + \omega) \cos \left[ n_0 t - \frac{n_0}{2c} (\mu_+ + \mu_-) z' + p \right],$$

$$\mathfrak{D}_y = 2a e^{-hz'} \cos \psi z' \cos \left[ n_0 t - \frac{n_0}{2c} (\mu_+ + \mu_-) z' + p \right].$$

La vibration qui en résulte est rectiligne en chaque point  $z'$  et a une amplitude qui, considérée comme vecteur, peut être représentée par

$$2a e^{-hz'} \mathfrak{A},$$

où  $\mathfrak{A}$  est un vecteur contenu dans le plan de l'onde et dont les composantes sont

$$\mathfrak{A}_{x'} = \cos(\psi z' + \omega) \quad , \quad \mathfrak{A}_y = \cos \psi z'.$$

Si nous menons ce vecteur à partir d'un point fixe, son extrémité parcourt une ellipse, lorsque  $z'$  croît continuellement. Il y a donc une rotation du plan de polarisation, qui a lieu toujours dans le même sens, mais la vitesse de cette rotation,  $z'$  croissant régulièrement, n'est pas uniforme. La variation de cette vitesse de rotation est déterminée par le fait, que le vecteur  $\mathfrak{A}$  décrit des secteurs égaux en des temps égaux; la vitesse de rotation est donc la plus grande, lorsque la vibration s'effectue précisément suivant le petit axe de l'ellipse.

Si l'on représente par  $z$  l'angle que le vecteur  $\mathfrak{A}$  fait avec l'axe  $x'$ , on tire des formules précédentes que la rotation par unité de longueur, déduite de la rotation sur un trajet infiniment petit  $dz'$ , est

$$\frac{dz}{dz'} = \frac{\psi \sin \omega}{1 + \cos \omega \cos(2\psi z' + \omega)}, \quad (45)$$

ce qui n'est indépendant de  $z'$  que pour  $\mathcal{S} = 0$  ( $\omega = \frac{1}{2}\pi$ ). Comme d'ailleurs l'ellipse est parcourue une fois, c'est à dire que  $z$  augmente de  $2\pi$ , lorsque  $z'$  augmente de  $\frac{2\pi}{\psi}$ , on peut appeler

$$\psi = \frac{n_0}{2c} (\mu_0 - \mu_+) = -\frac{n_0 \mu_0}{c} \cdot \frac{2\beta \nu \cos \mathcal{S} \sin \omega}{4\nu^2 + g^2}$$

la rotation moyenne par unité de longueur. Elle a pour  $\mathcal{S} = 0$  ( $\omega = \frac{1}{2}\pi$ ) la valeur (27) et s'annule pour  $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1$  ( $\omega = 0$ ).

Il mérite d'être remarqué que, tandis que dans le voisinage de  $\mathcal{S}_1$  la rotation moyenne par unité de longueur est très petite, la rotation vraie par unité de longueur  $\frac{dz}{dz'}$  conserve une grandeur sensible, lorsque la vibration a la direction la plus favorable. D'après (45), en effet, le maximum de  $\frac{dz}{dz'}$  est

$$\frac{\psi \sin \omega}{1 - \cos \omega} = \psi \cotg \frac{1}{2} \omega = -\frac{n_0 \mu_0}{c} \cdot \frac{4\beta \nu \cos \mathcal{S} \cos^2 \frac{1}{2} \omega}{4\nu^2 + g^2},$$

et, dans le voisinage de  $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1$  ( $\omega = 0$ ), cette expression peut fort bien avoir une valeur comparable à (27).

Remarquons encore que l'ellipse décrite par l'extrémité du vecteur  $\mathfrak{A}$ , a la même forme et la même position que l'ellipse de vibration dont il a été question au § 8.

10. Résumant ce qui précède nous pouvons dire, toujours pour la fréquence déterminée  $n_0$ , qu'entre  $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1$  et  $\mathcal{S} = \frac{1}{2}\pi$  les phénomènes sont essentiellement de même nature que dans l'effet ZEEMAN transversal pur, que l'on observe perpendiculairement aux lignes de force; les faisceaux principaux sont polarisés linéairement et se distinguent l'un de l'autre par des coefficients d'absorption différents, tandis qu'ils ont la même vitesse de propagation. Par contre, pour toutes les valeurs de  $\mathcal{S}$  plus petites que  $\mathcal{S}_1$ , on a quelque chose de semblable à l'effet longitudinal pur; les faisceaux principaux sont polarisés elliptiquement en sens contraires et ont des vitesses de propagation différentes, tandis qu'ils sont absorbés dans la même mesure.

Comme  $\mathcal{S}_1$  est d'autant plus petit que la valeur de  $\nu$  est plus grande,

en renforçant le champ magnétique on étend de plus en plus le domaine de l'effet transversal; lorsque  $\frac{\nu}{g}$  est très grand, c. à d. si la distance mutuelle des composantes magnétiques est devenue beaucoup plus grande que leur largeur, le domaine de l'effet longitudinal est devenu très petit.

Ajoutons à cela que, si l'on considère une direction de propagation déterminée, non seulement cette direction pénètre de plus en plus loin dans le domaine de l'effet transversal, à mesure que le champ augmente d'intensité, mais les phénomènes ressemblent de plus en plus à ceux, que l'on observe dans une direction perpendiculaire aux lignes de force. En effet, lorsque  $\nu$  augmente,  $g$  devient aussi de plus en plus grand, d'après (34). L'angle  $\mathcal{S}$ , déterminé par (39), tend vers 0, de sorte que les deux directions de vibration principales  $I$  et  $II$  finissent par être perpendiculaires entr'elles, la seconde étant en outre perpendiculaire au champ. Le coefficient d'absorption du second faisceau tend vers 0, comme le montre (41), et l'équation (40) peut être remplacée par

$$h_I = \frac{n_0 \mu_0 \beta}{c(4\nu^2 + g^2)} (g + 4q\nu \cos \mathcal{S}),$$

ou bien, tenant compte de (34), et songeant que  $\nu$  devient très grand en comparaison de  $g$ , par

$$h_I = \frac{n_0 \mu_0 \beta}{cg} \sin^2 \mathcal{S}$$

(voir formule 28).

Tout ceci est d'accord avec la théorie élémentaire de l'effet ZEEMAN dans la lumière émise. Celle-ci exige que la direction des vibrations soit située dans le plan formé par le rayon et la ligne de force, et que l'amplitude soit proportionnelle à  $\sin \mathcal{S}$ .

11. A un point de vue théorique il est important d'examiner de plus près le cas particulier où les rayons ont la direction déterminée par l'angle  $\mathcal{S}_1$ ; dans ce cas, les considérations précédentes conduisent au résultat que les deux faisceaux principaux sont polarisés linéairement de la même façon et qu'il ne peut donc se propager que des vibrations ayant une seule direction déterminée. Évidemment, cela ne saurait être exact. On résout la difficulté en poussant l'approximation plus loin que

dans les calculs précédents, où nous avons négligé tous les termes qui sont d'ordre supérieur au premier par rapport à  $u_1$ ,  $u_2+$  et  $u_2-$ .

Remarquons d'abord que, si nous appliquons à  $\eta$  et  $\zeta$  les formules plus exactes (19) et (20), le rapport  $\frac{\zeta}{\eta}$  reste imaginaire avec le signe +, pour  $n = n_0$ , ce qui est encore le cas que nous nous bornons à considérer. L'équation

$$\frac{\sin^2 \mathfrak{S}_1}{\cos \mathfrak{S}_1} = -2i \frac{\zeta}{\eta} \quad (46)$$

détermine donc un angle réel dans le premier quadrant positif, et c'est pour la direction de propagation *ainsi* déterminée que nous allons effectuer nos calculs. Nous remarquerons que, comme on le voit par (33), si l'on prend pour  $\eta$  et  $\zeta$  les valeurs employées ci-devant, l'angle qui est maintenant indiqué par  $\mathfrak{S}_1$  est égal à celui, qui est déterminé par (37). Comme les valeurs que nous devons maintenant attribuer à  $\eta$  et  $\zeta$ , sont un peu différentes de celles que nous avons employées plus haut, la direction de propagation à laquelle s'appliquent les résultats suivants ne coïncide pas exactement avec celle qui fut considérée dans le § précédent comme la limite entre le domaine de l'effet longitudinal et celui de l'effet transversal; mais l'écart est fort peu considérable; nous verrons même qu'il est très petit par rapport aux grandeurs qui nous importent dans les considérations suivantes.

Commençons de nouveau par déterminer  $\xi$ . En vertu de (46) nous pouvons mettre l'équation (12), qui sert à déterminer cette grandeur, sous la forme

$$\xi^2 + 2i \xi \zeta \cos \mathfrak{S}_1 - \zeta^2 \cos^2 \mathfrak{S}_1 = -\xi^2 \eta \cos^2 \mathfrak{S}_1 - \xi \zeta^2 \sin^2 \mathfrak{S}_1 + \eta \zeta^2,$$

et cette forme présente ceci de particulier, que les termes du premier membre, les seuls que nous avons conservés plus hauts, forment un carré parfait. C'est d'ailleurs là la raison pour laquelle nous avons trouvé au § 7 deux faisceaux non distincts.

Nous devons maintenant tenir également compte des termes du second membre, mais il suffira d'y substituer pour  $\xi$ ,  $\eta$  et  $\zeta$  les valeurs, qui satisfaisaient à l'équation avec le degré d'approximation antérieurement atteint et que nous distinguerons par l'indice 0. Nous avons donc, pour déterminer  $\xi$ ,

$$\xi + i\zeta \cos \mathcal{S}_1 = \pm \sqrt{-\xi_0^2 \eta_0 \cos^2 \mathcal{S}_1 - \xi_0 \zeta_0^2 \sin^2 \mathcal{S}_1 + \eta_0 \zeta_0^2}. \quad (47)$$

Tandis que la valeur de  $\zeta_0$  est donnée par (25), nous pouvons écrire, en vertu de (46),

$$\eta_0 = -2 i \zeta_0 \frac{\cos \mathcal{S}_1}{\sin^2 \mathcal{S}_1},$$

et comme  $\frac{\mathcal{D}_{x'}}{\mathcal{D}_y}$  avait la valeur 1, nous avons en vertu de (36)

$$\xi_0 = -i \frac{4\beta g \cos \mathcal{S}_1}{4\nu^2 + g^2} = -i \zeta_0 \cos \mathcal{S}_1.$$

Substituant ces valeurs dans (47), nous trouvons

$$\xi = -i \zeta \cos \mathcal{S}_1 \pm (1 - i) \zeta_0 \delta, \quad (48)$$

où

$$\delta = \frac{1 + \cos^2 \mathcal{S}_1}{\sin \mathcal{S}_1} \pm \frac{1}{2} \zeta_0 \cos \mathcal{S}_1.$$

Comme le dernier terme de (48) est de l'ordre  $\zeta_0^{3/2}$  (alors que nous ne conservions précédemment que des grandeurs de l'ordre  $\zeta_0$ ), nous négligerons les termes de l'ordre  $\zeta_0^2$ . Or, de cet ordre sera tout d'abord la différence entre les anciennes et nouvelles valeurs accordées à l'angle  $\mathcal{S}_1$ , et ensuite l'influence que l'on trouverait en voulant tenir compte de la différence entre  $\eta$ ,  $\zeta$  et  $\eta_0$ ,  $\zeta_0$ . Nous pouvons d'ailleurs faire abstraction des produits  $\xi\zeta$ ,  $\eta\zeta$  et  $\xi\eta$  dans la formule (14), et pour l'indice de réfraction complexe nous pouvons de nouveau employer l'équation (22), en remarquant à ce propos que, en vertu de (24) et (25),

$$\frac{1}{2} (u_{2+} + u_{2-}) = \frac{i\beta g}{4\nu^2 + g^2} = \frac{ig}{4\nu} \zeta_0 = \frac{1}{4} i \zeta_0 \frac{\sin^2 \mathcal{S}_1}{\cos \mathcal{S}_1}.$$

On tire finalement de (48)

$$\xi = -i \zeta_0 \cos \mathcal{S}_1 \pm (1 - i) \zeta_0 \delta,$$

de (14)

$$\frac{\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_{x'}} = 1 \mp (1 + i) \frac{\delta}{\cos \mathcal{S}_1},$$

et de (22)

$$(\mu) = \mu_0 \left\{ 1 - \frac{1}{4} i \zeta_0 \frac{1 + \cos^2 \mathfrak{S}_1}{\cos \mathfrak{S}_1} \pm \frac{1}{2} (1 - i) \zeta_0 \delta \right\}.$$

Nous retrouvons donc deux faisceaux principaux différents, avec des ellipses de vibration différentes, qui d'ailleurs diffèrent toutes deux très peu de la ligne droite  $OL$ , considérée plus haut. Entre les deux faisceaux il existe une différence, très petite il est vrai, de la vitesse de propagation et du coefficient d'absorption.

On peut exprimer ce résultat en disant que les domaines des effets ZEEMAN longitudinal et transversal ne sont pas nettement séparés, comme nous l'avons dit au § 10, mais empiètent un peu l'un sur l'autre. Remarquons d'ailleurs qu'à la rigueur ce n'est pas seulement pour  $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1$  que l'on devrait tenir compte des termes que nous avons introduits maintenant, mais on devrait encore le faire pour des valeurs de  $\mathfrak{S}$  peu différentes de cette valeur particulière.

LA DÉCOMPOSITION MAGNÉTIQUE DES RAIES D'ABSORPTION ET SON  
RAPPORT AVEC LE SPECTRE DES TACHES SOLAIRES

PAR

P. ZEEMAN et B. WINAWER.

I. L'étroite relation qui existe entre l'émission et l'absorption a pour conséquence, qu'il correspond à la décomposition magnétique des raies d'émission une modification analogue dans les raies d'absorption. Les raies sombres, que l'on observe dans un spectre continu, lorsqu'un faisceau de lumière blanche traverse une flamme absorbante, sont décomposées par un champ magnétique et polarisées de la même façon, qu'on l'a montré pour les raies d'émission.

Les premières expériences, entreprises par l'un de nous, permirent déjà d'établir cette correspondance entre l'émission et l'absorption sous l'influence de forces magnétiques. Mais, tandis que notre connaissance des spectres d'émission dans un champ magnétique s'est considérablement étendue depuis, l'étude de l'effet inverse, c. à d. de la décomposition magnétique des raies d'absorption a beaucoup moins avancé.

Après ces premières expériences de ZEEMAN, le changement des raies d'absorption dans un champ magnétique a été étudié par KÖNIG <sup>1)</sup> et COTTON <sup>2)</sup>, et nous devons à RIGHI <sup>3)</sup> une étude détaillée, sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir plus tard. Le travail de RIGHI, en effet, contient les premières recherches expérimentales sur l'effet magnétique, observé dans une direction oblique par rapport au champ. D'autres observations, faites par LODGE et DAVIES <sup>4)</sup>, sur l'influence

<sup>1)</sup> KÖNIG, *Ann. d. Phys.*, **62**, 240, 1897.

<sup>2)</sup> COTTON, *Éclairage Electrique*, 5 et 26 mars, 1898.

<sup>3)</sup> RIGHI, Sul fenomeno di ZEEMAN nel caso generale d'un raggio luminoso comunque inclinato sulla direzione della forza magnetica. *Mem. di Bologna*, 17 Dicembre 1899.

<sup>4)</sup> LODGE and DAVIES, *Proc. R. Soc.*, **61**, 413, 1897.

que le champ exerce sur des flammes, qui elles-mêmes donnent des raies „renversées”, sont en relation étroite avec notre sujet.

La considération de l'effet inverse forme la base des théories magnéto-optiques de VOIGT <sup>1)</sup>; d'ailleurs, les recherches de LORENTZ <sup>2)</sup>, sur la décomposition magnétique dans le cas où la direction d'observation fait un angle quelconque avec les lignes de force magnétiques, traitent également de cet effet. La théorie indique divers points susceptibles de contrôle expérimental. Pour la physique du soleil l'effet inverse a pris un intérêt tout particulier, depuis que HALE <sup>3)</sup> a découvert, que les raies sombres dans le spectre des taches solaires présentent les phénomènes caractéristiques de la décomposition magnétique.

Dans le travail suivant nous allons communiquer des résultats, qui se rapportent à la décomposition des deux raies du sodium. Quelques-uns de nos résultats se rencontrent déjà dans les travaux des savants cités ci-dessus; nous les mentionnerons cependant, pour ne pas interrompre la suite des idées.

Les faits que nous avons observés, comme des résultats antérieurement obtenus d'ailleurs, permettent d'expliquer certaines particularités dans le spectre des taches solaires. Nous en parlerons çà et là.

2. La figure suivante représente le type et la grandeur de la décomposition des raies d'émission du sodium, ordinairement indiquées par

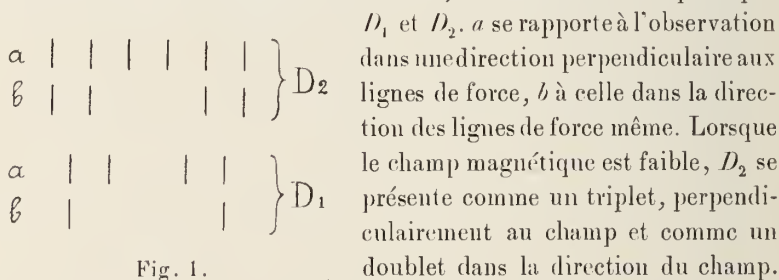


Fig. 1.

Les faibles champs semblent décomposer  $D_1$  en doublets dans les deux directions principales.

Les raies de FRAUNHOFER, que HALE a examinées dans les taches

<sup>1)</sup> W. VOIGT, Magneto- und Elektrooptik. Chapitre IV et les travaux y mentionnés.

<sup>2)</sup> H. A. LORENTZ, Ces Archives, (2), 15, 429, 1910.

<sup>3)</sup> G. E. HALE, On the probable existence of a magnetic field in sunspots. Contr. fr. the Mount Wilson Solar Observ., n°. 30, 1908.

solaires, sont élargies ou changées en doublets (parfois des quadruplets incomplètement résolus), ou en triplets. La vapeur de sodium offre donc précisément les types, qui sont particulièrement importants pour l'astrophysique; c'est pour cette raison, et aussi à cause de la facilité avec laquelle la vapeur de sodium peut être introduite dans le champ magnétique, que nous avons choisi cette vapeur pour commencer.

3. L'explication de l'effet inverse est fournie par la loi bien connue de la résonance. Lorsque dans une flamme, influencée par un champ magnétique, trois périodes de vibrations libres sont possibles, cette flamme enlève à la lumière blanche incidente des vibrations de ces mêmes trois périodes. L'absorption est donc sélective, et elle présente encore cette particularité que la sélection ne se rapporte pas seulement à la période, mais encore à la direction de la vibration. Ainsi p. ex. la composante moyenne d'un triplet est produite dans le spectre d'émission par des vibrations parallèles aux lignes de force. Dans le spectre d'absorption, il ne manquera donc dans la lumière blanche que les vibrations, qui ont la même période et la même direction de vibration que la composante moyenne. Les vibrations, qui sont perpendiculaires aux lignes de force et ont la même période que la raie non modifiée, passent sans encombre. Par contre, pour les périodes des composantes extérieures, la lumière blanche perd précisément la portion qui vibre perpendiculairement aux lignes de force.

De cette simple considération on déduit aisément, ce que l'on doit observer lorsque, employant notre dispositif expérimental, on opère à la lumière blanche. Ce dispositif était le suivant: la lumière blanche, venant du charbon positif incandescent d'une lampe à arc, est lancée à travers une flamme au sodium, placée entre les pôles d'un électroaimant semi-annulaire de DU BOIS. Cette lumière tombe sur un spectroscopie stigmatique à grand réseau de ROWLAND; l'observation se fait dans le spectre du 1<sup>er</sup> ordre.

Si l'on observe dans une direction perpendiculaire aux lignes de force, on voit au spectroscopie, pour un champ suffisamment intense et une densité de vapeur convenable, sur le spectre continu et clair 4 composantes sombres pour  $D_1$  et 6 pour  $D_2$ , ainsi que le représente la fig. 1a.

Dans la direction du champ on observe les groupes de raies indiqués par b.

Il arrive souvent que toutes ces composantes ne sont que diffuses et

pas noires. En effet, il résulte clairement de ce qui précède, que chaque composante n'enlève que *la moitié* de la lumière naturelle incidente. Lorsque la densité est très faible il n'y a même pas, ou presque pas, de traces d'absorption.

4. Le phénomène devient tout autre, si l'on place un nicol dans le trajet du faisceau lumineux, devant ou derrière le champ magnétique. On peut observer alors des raies d'absorption très nettes et sombres (nous supposons que l'on observe perpendiculairement au champ).

Si le champ est horizontal, comme c'est le cas d'ordinaire, on voit deux composantes extérieures en  $D_1$  et quatre en  $D_2$ , lorsque le nicol est placé de telle façon, que seules les vibrations verticales sont transmises.

Tournant le nicol de  $90^\circ$  on ne voit plus que les deux composantes horizontales, tant pour  $D_1$  que pour  $D_2$ .

Lançons maintenant un faisceau de lumière naturelle blanche suivant l'axe d'un électro-aimant à pôles percés, et à travers une vapeur placée dans le champ. Au moyen de la combinaison d'une plaque quart d'onde et d'un nicol on peut alors éteindre les composantes polarisées circulairement à gauche ou à droite.

A la combinaison d'une lame quart d'onde et d'un nicol, qui laisse passer de la lumière polarisée circulairement à droite nous donnerons le nom d'analyseur circulaire droit et inversement. Si dans notre cas on emploie un analyseur circulaire droit la raie d'absorption, qui répond à une raie d'émission à polarisation circulaire droite, est vue nette et sombre.

Nous rappelons ce simple fait parce qu'on fait parfois erreur à ce sujet.

5. Pour avoir à la fois une idée de la façon, dont se comportent les vibrations verticales et horizontales, on peut, suivant l'exemple de CORNU et KÖNIG, projeter au moyen d'un rhomboèdre de calcite deux images d'une fente horizontale, de largeur convenablement choisie et placée tout près du champ magnétique.

On peut de même séparer des vibrations circulaires droites et gauches en plaçant un parallépipède de FRESNEL entre la fente et le rhomboèdre.

Mais il est de toute importance de connaître non seulement la façon dont les raies se comportent en lumière polarisée mais encore en lumière naturelle. Dans ce but on peut faire encore une épreuve séparée, après

avoir enlevé le rhomboèdre ou le rhomboèdre avec le prisme de FRESNEL. On doit alors veiller à ce que la densité de la vapeur soit la même dans les deux expériences. Or, cela est d'une réalisation très difficile.

On arrive au même but d'une façon plus simple et plus sûre, et avec la moitié de la peine, en élargissant la fente près du champ magnétique et choisissant le rhomboèdre de telle sorte, que les deux images formées par le rhomboèdre se recouvrent en partie. On obtient alors trois bandes, dont la moyenne présente les phénomènes, que l'on observerait sans appareil de polarisation (fig. 2). Les bandes supérieure et inférieure montrent l'influence de la lumière polarisée sur le phénomène d'absorption.

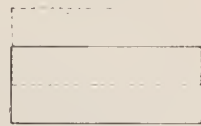


Fig. 2.

Les observations dont il est question dans ce travail ont été faites par cette méthode. On a ainsi un coup d'oeil d'ensemble sur toutes les particularités du phénomène; nous avons pu

d'ailleurs les fixer, d'une façon générale, par la photographie, ainsi que le montrent les planches ci-jointes (pl. XIV, XV et XVI).

6. Lorsque les raies d'émission ne sont pas fines, ou que le champ magnétique est faible, les composantes d'une raie décomposée se recouvrent en partie. Ce recouvrement partiel donne lieu à des particularités, qui sont surtout apparentes dans le phénomène d'absorption et qui doivent aussi se présenter dans le spectre des taches solaires.

La nature de ces particularités se comprend le mieux en donnant quelques exemples; nous prendrons le cas du triplet et du doublet.

Supposons que dans la fig. 3 les lignes courbes indiquent les intensités des 3 composantes d'un triplet, observé dans une direction perpendiculaire aux lignes de force. Lorsque de la lumière naturelle traverse la source lumineuse, soumise à des forces magnétiques, on doit observer deux bandes sombres, répondant aux longueurs d'onde pour lesquelles les vibrations tant verticales que horizontales sont absorbées. Ces bandes sombres sont bordées de parties moins sombres, où une des vibrations principales seulement est absorbée, tandis que l'autre passe librement (voir §§ 3 et 4).

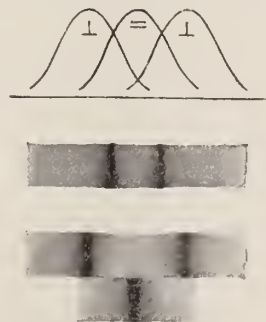


Fig. 3.

Mais, dès qu'on interpose un nicol dans le faisceau, de sorte que les vibrations verticales seules sont transmises, on voit deux raies noires. La partie la plus sombre de ces composantes correspond aux sommets des courbes, qui se rapportent aux vibrations verticales. La distance des composantes peut être plus grande que celle des bandes décrites en premier lieu.

7. Dans le cas d'un recouvrement partiel des composantes, on verra dans le spectre d'absorption, observé dans la direction des lignes de force, une bande noire entourée de deux portions moins sombres. C'est ce que la fig. 4 représente schématiquement. Un analyseur circulaire pourra séparer les deux composantes.

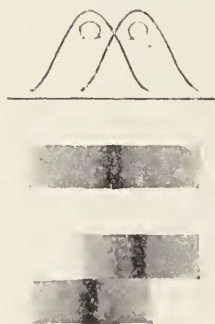


Fig. 4.

Si l'on applique ces considérations à la décomposition magnétique dans le spectre des taches solaires, on arrive à cette conclusion, qu'en général une décomposition de raies dans le spectre des taches doit devenir plus nette et plus forte par l'emploi d'analyseurs. Il se peut

d'ailleurs que l'interposition d'un nicol dans le faisceau fasse apparaître des raies invisibles sans ecla.

Diverses particularités, que l'on observe dans la distribution de l'intensité lumineuse dans les raies des taches, rappellent fort les phénomènes de superposition que nous venons de considérer <sup>1)</sup>; voir d'ailleurs § 19.

8. Lorsque ce sont des raies, pour lesquelles la direction de vibration est la même, qui se recouvrent, il n'est évidemment pas nécessaire qu'il se forme des raies noires, lorsque la source lumineuse, fournissant le spectre continu, émet de la lumière non polarisée.

Cette remarque peut être utile dans l'application des considérations des paragraphes précédents à des décompositions plus complexes. La

<sup>1)</sup> Une figure équivalente à celle que nous venons de donner sur l'influence de la superposition des composantes séparées par le champ magnétique a déjà été donnée pour les raies d'émission par ZEEMAN. Doublets and Triplets in the Spectrum produced by external magnetic forces. *Phil. Mag.*, juillet 1897, § 7.

superposition des deux composantes extérieures du sextet, type  $D_2$ , ne donne pas lieu à la formation de bandes sombres dans le spectre d'absorption; par contre la superposition d'une des composantes intérieures avec l'extérieur voisin en donne une

Pour le quadruplet, type  $D_1$ , on reconnaît aisément qu'il peut se former des bandes sombres. Les parties les plus obscures seront un peu plus rapprochées du centre de la figure de décomposition complète que les composantes extrêmes du quadruplet. Il ne sera pas nécessaire d'illustrer ceci par des figures. Nous donnerons tantôt des exemples de ces actions.

9. Nos observations et spectrogrammes ne se rapportent pas seulement aux deux directions principales (perpendiculaire et parallèle aux lignes de forces), mais encore à des directions obliques par rapport au champ.

Dans ce travail nous allons parler des observations, faites pour 5 valeurs de l'angle aigu compris entre la direction du champ et celle du faisceau ( $\Phi$  chez VOIGT,  $\vartheta$  chez LORENTZ). Ces valeurs sont:  $90^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $36^\circ$ — $39^\circ$ . Les données d'observation se composent d'environ 100 épreuves, réparties sur environ 50 plaques.

10. *Observations dans une direction perpendiculaire aux lignes de force.* Dans la tranche supérieure qui se forme par la méthode d'observation du § 5, la lumière vibre verticalement; elle vibre horizontalement dans la tranche inférieure et l'on observe évidemment de la lumière naturelle dans la tranche moyenne.

Sous l'influence du champ magnétique les composantes à vibrations verticales s'observent donc comme des raies sombres et nettes dans la tranche supérieure; dans la tranche inférieure ce sont les composantes intérieures, à vibrations horizontales. On peut très bien observer de cette façon le quadruplet de la raie  $D_1$  et le sextet de la raie  $D_2$ . Une petite perturbation est produite par les fines raies d'absorption, provenant de l'arc électrique même. Des circonstances fortuites font que ces raies sont plus ou moins fortes; tantôt elles ne sont pas visibles, tantôt elles le sont nettement. On les verra sur quelques-uns de nos spectrogrammes, mais elles ne gênent pas, une fois que l'on sait qu'elles n'ont aucune relation avec le sujet qui nous occupe.

Pour ce qui est de la tranche moyenne, nous rappellerons la remarque que nous avons déjà faite, que l'image de la décomposition y doit

être beaucoup plus faible et plus vague, parce que l'absorption n'est que partielle (§ 3).

La superposition partielle des composantes donne, du moins si la vapeur est peu dense, les raies les plus apparentes (§§ 6 et 7). Ainsi p. ex. dans le cas du quadruplet, au lieu des 4 composantes on n'en observera parfois que deux, comprises entre les extérieures et les intérieures.

Nous avons fait des expériences avec des vapeurs de densités différentes et nous ramenons les phénomènes observés à 3 phases:

1°. La vapeur est *très peu dense*. Les composantes sont nettement visibles dans les tranches supérieure et inférieure du champ. Dans la tranche moyenne l'absorption est à peine visible (pl. XIV fig. 1), ou bien on voit les composantes complètement séparées, mais faiblement, dans le quadruplet et le sextet (pl. XIV, fig. 2). Ce qui est remarquable dans cette phase du phénomène, c'est le contraste d'intensité entre les raies dans les tranches moyenne et extrêmes. Ce contraste est d'ailleurs plus apparent encore dans l'observation à l'œil nu. Pour photographier l'action, la densité est portée au-dessus de la valeur, qui présente à l'œil les premières traces d'absorption.

2°. La vapeur a *une densité moyenne*. Dans les tranches supérieure et inférieure les composantes ne sont plus visibles séparément ou ne le sont que pour le quadruplet, tandis que dans la tranche moyenne on observe une superposition du genre décrit au § 6. Au lieu d'un quadruplet on obtient en apparence un doublet, dont les composantes sont comprises entre les extérieures et les intérieures du quadruplet. Cela se voit très bien dans la fig. 3 de la planche XIV.

Quant au sextet (p. ex.  $D_2$ ), là le phénomène est souvent compliqué.

Il peut arriver qu'avec une pareille densité de vapeur on observe les composantes partiellement superposées comme des ombres larges et uniformes.

Il peut arriver aussi que l'on observe la superposition. La raie  $D_2$  de la fig. 3, pl. XIV, est voisine de ce dernier état.

3°. La vapeur est encore *plus dense*. Alors les composantes deviennent très larges, et c'est à peine si l'on peut encore constater un changement magnétique. On peut alors observer la *polarisation aux bords* de la large bande. C'est ce que l'on voit sur la fig. 4 (pl. XIV); cela correspond aux premières décompositions magnétiques observées sur des raies d'émission larges dans des champs faibles.

Lorsque l'absorption est plus forte encore on n'observe plus d'influence du champ.

Toutes ces phases se présentent avec une grande régularité. Connaissant de l'une ou l'autre façon l'intensité du champ on pourrait inversement, étant donné le pouvoir séparateur du spectroscopie, déduire de la nature du phénomène une conclusion relative à la densité de la vapeur.

Il semble que les décompositions observées jusqu'ici dans les spectres des taches solaires rentrent dans les phases indiquées ci-dessus comme 2° et 3°. HALE déduit de ses mesures de grandeur de l'effet magnétique dans les taches, comparées avec les déterminations faites en laboratoire, que l'intensité du champ dans les taches solaires est de l'ordre de 4000 gauss. On serait tenté de déduire de là que dans les couches qui produisent le spectre d'absorption des taches solaires la densité de vapeur est faible. Il vient s'ajouter à cela que la distribution irrégulière des intensités dans le champ des taches solaires doit déjà donner lieu à un manque de netteté des raies; il est donc probable que ces raies semblent moins nettes qu'elles ne le sont en réalité. Dans tous les cas les remarques de KAYSER <sup>1)</sup> relatives à nos connaissances de l'influence de la pression et de la température sur les spectres nous incitent à beaucoup de circonspection.

11. *Observations dans une direction parallèle aux lignes de force.* Dans ces observations la vapeur absorbante se trouve entre les pôles troués.

Après excitation du champ on observe dans le spectre continu 2 raies sombres à l'endroit de la raie  $D_1$  et 4 à l'endroit de  $D_2$ , conformément à la figure schématique 1. Ici encore il se peut que l'absorption ne soit pas complète, parce qu'il y a des longueurs d'onde pour lesquelles l'absorption ne porte que sur de la lumière polarisée circulairement à droite, mais non à gauche, ou inversement. Pour bien observer la décomposition et l'état de polarisation, on établit un parallépipède de FRESNEL de telle façon, que ses faces principales fassent un angle de 45° avec l'horizon, en même temps qu'une fente horizontale est introduite dans un des pôles troués. Le prisme de FRESNEL rend linéaire la polarisation circulaire de la lumière. Au moyen d'un rhomboèdre de calcite on obtient de nouveau trois champs. Le premier état (vapeur très peu dense) est représenté dans la fig. 5 de la pl. XIV.

<sup>1)</sup> KAYSER, Handbuch, chap. V, tome II.

Pour des vapeurs de densité moyenne (2<sup>e</sup> phase) on observe les phénomènes de superposition cités aux §§ 7 et 8, représentés schématiquement fig. 2. On voit alors dans la tranche moyenne une seule raie à l'emplacement primitif; elle semble non décomposée et entourée des deux côtés d'un domaine de faible absorption. Cela se présente aussi bien pour le doublet que pour le quadruplet et se voit clairement dans la fig. 6, pl. XIV, surtout pour  $D_2$ .

12. *Observations dans une direction oblique par rapport aux lignes de force.* Suivant la théorie élémentaire de la décomposition magnétique de LORENTZ, on doit en général observer, dans une direction qui fait un angle  $\mathcal{S}$  avec les lignes de force, un triplet dont les composantes extérieures sont polarisées elliptiquement <sup>1)</sup>.

L'ellipse de vibration, qui caractérise l'état de polarisation d'une des composantes, à période  $T_0 + v$ , peut être considérée comme la projection sur le plan de l'onde du cercle que parcourt l'électron à période  $T_0 + v$ , et qui est placé dans un plan perpendiculaire aux lignes de force.  $v$  est une petite quantité. Le sens du mouvement de l'électron fait également connaître celui dans l'ellipse de vibration. Le rapport des axes est  $1 : \cos \mathcal{S}$ . Pour l'autre composante extérieure, à période  $T_0 - v$ , on a la même chose, à part les changements nécessaires.

Quant à la raie à période  $T_0$ , celle-ci reste polarisée linéairement. Les vibrations de la composante moyenne s'effectuent dans le plan formé par le rayon et la ligne de force et l'amplitude est proportionnelle à  $\sin \mathcal{S}$ .

Si  $\mathcal{S} = 0$ , c. à d. si l'on observe l'effet longitudinal, il ne reste plus que des mouvements circulaires.

Tout ceci s'applique à des raies spectrales très fines dans un champ intense, pour lesquelles la distance mutuelle des composantes est beaucoup plus grande que leur largeur. Mais si tel n'est plus le cas il faut, suivant VOIGT et LORENTZ, qu'il se présente d'autres particularités. Nous y reviendrons.

En général les considérations de la théorie élémentaire se confirment. Pour le quadruplet et le sextet aussi les vibrations des composantes extérieures deviennent des ellipses, ainsi que RIGHI <sup>2)</sup> l'avait déjà observé.

<sup>1)</sup> voir RIGHI, *loc. cit.*

<sup>2)</sup> Les observations de RIGHI (*loc. cit.*) se rapportent particulièrement à un angle d'environ  $55^\circ$ , pour lequel, d'après la théorie élémentaire, les trois composantes d'un triplet doivent avoir la même intensité.

Un écart de la théorie élémentaire, que l'on ne peut toutefois pas appliquer ici d'une façon stricte, se fait surtout sentir en ceci, que jusqu'à une valeur de  $\mathcal{S} = 45^\circ$  la composante moyenne ne s'affaiblit presque pas.

13. *Observations pour  $\mathcal{S} = 60^\circ$ .* Si l'on observe au moyen d'un rhomboèdre de calcite, l'image restée ce qu'elle était dans l'effet transversal. Cependant, en présence d'une polarisation elliptique on s'attendrait à observer dans la tranche inférieure des raies, correspondant aux composantes extérieures.

Cependant, si la vapeur est peu dense et même pour une densité moyenne on n'en voit presque rien.

La planche XV montre la première phase pour une vapeur peu dense (fig. 7) et la seconde pour une densité plus forte (fig. 8). Ce n'est que dans le sextet que l'on peut observer des traces d'absorption, indiquant une forme elliptique des vibrations.

L'ellipticité s'établit indubitablement par l'emploi du prisme de FRESNEL, placé de telle façon que son plan principal fasse un angle de  $45^\circ$  avec l'horizon. On obtient alors l'image fournie par la fig. 9.

Dans le quadruplet les composantes extérieures du côté du rouge ou du violet, suivant la tranche dans laquelle se fait l'observation, sont considérablement affaiblies; dans le sextet elles ont même complètement disparu. Tout ceci prouve que les composantes extérieures sont polarisées elliptiquement. Car si elles l'étaient linéairement, ainsi qu'on serait peut-être tenté de le conclure des observations au moyen du cristal de spath d'Islande, les composantes sortiraient du parallélogramme avec une polarisation circulaire, aussi bien dans la partie supérieure que dans la partie inférieure du champ, et il ne pourrait y avoir aucune différence entre les composantes du côté du rouge et du violet. Or une épreuve comme la fig. 9 est contraire à cela.

14. Il y a encore un point qui doit être élucidé. Comment se fait-il qu'on ne puisse pas établir l'ellipticité de la polarisation au moyen d'un rhomboèdre de calcite, alors qu'elle se manifeste si clairement au moyen d'un prisme de FRESNEL?

Supposons qu'une vibration elliptique dont l'axe vertical est  $b$  et l'axe horizontal  $a$  tombe sur le parallélogramme, dont le plan principal est dans l'azimut  $45^\circ$ . On démontre facilement qu'il sort alors du

prisme de FRESNEL un mouvement elliptique, dont les axes ont les mêmes directions que le mouvement primitif et dont le rapport des axes est  $\frac{a_1}{b_1} = \frac{b-a}{b+a}$ , alors que dans le mouvement primitif ce rapport était  $\frac{a}{b}$ .

Or, si  $a$  est petit par rapport à  $b$  (ellipse plate), le mouvement sortant du prisme de FRESNEL est plus près d'être circulaire et peut mieux s'observer

Suivant la grandeur de  $a$ , le rapport  $\frac{a}{b}$  peut être *plus grand ou plus petit* que  $\frac{b-a}{b+a}$ . Trois cas peuvent donc se présenter :

$$1^\circ. \text{ Si } a \text{ est très petit on a } \frac{b-a}{b+a} > \frac{a}{b}.$$

$$2^\circ. \text{ Si } a = 0,414 b \text{ on a } \frac{b-a}{b+a} = \frac{a}{b}.$$

$$3^\circ. \text{ Si } a > 0,414 b \text{ on a } \frac{b-a}{b+a} < \frac{a}{b}.$$

Nous pouvons appliquer ceci au dispositif que nous avons choisi pour nos expériences.

D'après la grandeur de  $a$  il peut se présenter deux cas. Ou bien on peut voir les deux axes de l'ellipse au moyen de la combinaison d'un prisme de FRESNEL avec un rhomboèdre (*tel est le cas pour le quadruplet*) ( $D_1$ , fig. 9), le petit axe restant invisible si l'on n'emploie pas de prisme, ou bien on peut voir le petit axe avec un rhomboèdre de calcite, tandis qu'il reste invisible avec le prisme de FRESNEL, parce que le rapport  $\frac{b-a}{b+a}$  a une trop petite valeur. *Tel est le cas pour le sextet* ( $D_2$ , fig. 9).

Lorsque la vapeur est dense on voit en effet pour le sextet, en observant au rhomboèdre, les composantes apparaître dans la tranche inférieure (voir fig. 8,  $D_2$ ). On verra plus loin la signification théorique de ce résultat.

Après intercalation du prisme de FRESNEL la composante de gauche de la raie moyenne (petit axe de l'ellipse) reste invisible (fig. 9,  $D_2$ , tranche inférieure).

Nous pouvons conclure que pour l'angle examiné l'ellipticité des composantes extérieures du *sextet* (c. à d. le rapport  $\frac{a}{b}$ ) est plus grand que pour le quadruplet (et plus grand aussi que 0,414).

15. *Observations pour  $\mathcal{S} = 45^\circ$ .* Les observations faites avec le seul rhomboèdre font clairement reconnaître l'ellipticité des composantes extérieures. Même avec une densité moyenne de la vapeur le phénomène est déjà très nettement visible pour  $D_2$  (pl. XV, fig. 10). Ce qui est remarquable, c'est la faible variation que subit l'intensité des composantes moyennes du quadruplet. D'après la théorie élémentaire l'intensité, dans le cas d'un *triplet*, aurait dû déjà s'abaisser au-dessous de la moitié.

16. La combinaison d'un prisme de FRESNEL avec un rhomboèdre de calcite, introduite dans le faisceau lumineux, fait maintenant disparaître complètement, même pour le quadruplet, une des composantes, ce qui pour un angle de  $60^\circ$  n'était le cas que pour le sextet (pl. XV, fig. 11).

17. *Observations pour  $\mathcal{S} = 39^\circ$ .* La polarisation elliptique s'observe très bien à l'aide du rhomboèdre (pl. XV, fig. 12; pl. XVI, fig. 13), même si la vapeur est peu dense.

Maintenant les composantes moyennes sont réellement devenues plus faibles que les composantes extérieures.

La fig. 13 de la pl. XV en particulier fait voir que les composantes de  $D_1$  sont effectivement plus faibles dans le champ inférieur. Elles sont en effet nettement plus ténues que dans le champ supérieur.

18. A mesure que l'angle formé par le faisceau et le champ diminue, l'intensité du champ employé doit également diminuer. Cela tient à ce que l'on doit donner aux pièces polaires un angle au sommet de plus en plus petit, pour que les rayons lumineux puissent faire l'angle voulu avec les lignes de force; or cela est de plus en plus désavantageux pour l'intensité du champ.

On reconnaît nettement aux photographies la diminution du degré de décomposition.

19. *Types de décompositions dans les taches solaires et en laboratoire.* Nous avons parlé dans un travail précédent de la décomposition des

raies dans un champ *hétérogène* <sup>1)</sup>. Les résultats auxquels nous sommes arrivés alors et les observations communiquées ici nous permettent de mieux comprendre certains des phénomènes observés par HALE. Nous y reviendrons. Pour le moment il semble intéressant de mettre nos résultats en rapport avec les descriptions, données par MITCHELL, des divers types de spectres de taches solaires, dans la forme que l'International Solar Union leur a donnée. La fig. 14 de la pl. XVI est empruntée au tome 2 du travaux de cette société <sup>2)</sup>. Les types les plus caractéristiques sont les types 5, 6, 7 et 10 de la figure. Le type 9 correspond peut-être aux raies invisibles sans nicol, mentionnées au § 7. La fig. 15 montre des décompositions, telles qu'elles se manifestent sans l'emploi d'un nicol ni d'un autre analyseur; 5', 6' et 7' sont observés dans des champs hétérogènes. 5' est le quadruplet de  $D_1$ , observé perpendiculairement au champ; 6' est le sextet de  $D_2$ , effet longitudinal, dans un champ hétérogène, très intense au milieu; 7' est encore  $D_2$ , dans un champ à maximum plus faible, l'observation étant faite perpendiculairement au champ. Le type 10' se rapporte à  $D_2$ , observé parallèlement au champ; celui-ci est homogène. La décomposition est un exemple du phénomène de superposition traité au § 7. L'analogie avec le type de la raie ailée („winged”), représenté sous le n° 10, dans la fig. 14, est saisissante. Sans observations de l'état de polarisation on doit évidemment se garder d'établir une correspondance entre les types (voir l'explication des planches à la fin de ce travail).

20. Lorsqu'on les observe dans une direction, qui fait un angle  $\mathcal{S}$  avec les lignes de force, les composantes extérieures d'une raie décomposée par un champ magnétique sont polarisées elliptiquement.

Nous avons parlé à diverses reprises de cette polarisation elliptique dans nos expériences, décrites au §§ 12 à 17. Au § 12 nous avons résumé les règles simples, relatives aux ellipses de vibration qui caractérisent l'état de polarisation des composantes extérieures, dans le cas où l'on a affaire à des raies spectrales *très fines* dans un champ *intense*.

Les vibrations rectilignes de la composante moyenne d'un triplet s'effectuent, suivant la théorie élémentaire, dans le plan mené par le rayon et la ligne de force, et l'amplitude est proportionnelle à  $\sin \mathcal{S}$ .

<sup>1)</sup> Ces *Archives*, (2), 13, 263, 1908.

<sup>2)</sup> *Transactions Intern. Union Solar Research*, 1908, pp. 199 et suiv.

Les considérations théoriques, que RIGHT donne dans son travail cité au § 1, conduisent d'ailleurs à la même conclusion.

21. Dans l'examen théorique, fait par VOIGT <sup>1)</sup>, du cas où la direction d'observation fait un angle quelconque avec les lignes de force magnétiques, on trouve cette conclusion remarquable, que la composante moyenne d'un triplet peut également effectuer une vibration *elliptique*. Ce résultat est intimement lié à cette circonstance, qu'il a été tenu compte de l'influence mutuelle de molécules voisines.

Les considérations de LORENTZ (voir § 1) sur le problème qui nous occupe conduisent à des résultats, que nous nous permettons de rappeler brièvement.

Pour des valeurs quelconques de l'angle  $\mathfrak{S}$ , compris entre le faisceau lumineux et la force magnétique, il pourra se propager pour chaque fréquence des vibrations elliptiques ayant des sens de rotation contraires.

Une des deux vibrations elliptiques des composantes *extérieures* d'un triplet bien net est totalement absorbé.

Si l'on n'a pas affaire à un triplet bien net, e. à d. à trois bandes complètement séparées, on peut néanmoins dire encore quelque chose de la position des ellipses de vibration des composantes extérieures.

Prenez deux axes  $OY$  et  $OX'$ , dont l'un est perpendiculaire au plan mené par le rayon lumineux et la force magnétique, tandis que l'autre est situé dans ce plan et est perpendiculaire au rayon. Alors l'une des ellipses de vibration sera, tant au point de vue de sa forme que du sens dans lequel elle est décrite, l'image symétrique de l'autre par rapport à la droite, qui partage en deux parties égales l'angle  $X'OY$  (fig. 5).

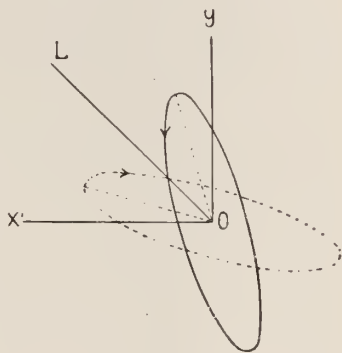


Fig. 5.

Pour la composante *moyenne* du triplet le résultat est différent, suivant que  $\mathfrak{S}$  est plus grand ou plus petit qu'un angle  $\mathfrak{S}_1$  déterminé par la formule :

$$\operatorname{tg} \mathfrak{S}_1 \sin \mathfrak{S}_1 = \frac{g}{\nu}.$$

<sup>1)</sup> W. VOIGT, Weiteres zur Theorie der magneto-optischen Wirkungen. *Ann. d. Phys.*, I, 389, 1900.

Dans cette formule  $g$  est une grandeur qui peut servir de mesure à la largeur des raies d'absorption et dépend des constantes de la vapeur;  $\nu$  est la grandeur qui détermine le changement de fréquence des vibrations libres des électrons et change proportionnellement à l'intensité du champ.

Dans le cas où  $\mathfrak{S} > \mathfrak{S}_1$ , il peut se propager dans la vapeur deux ondes polarisées linéairement, ayant des indices de réfraction égaux et des coefficients d'absorption inégaux. Les vibrations rectilignes forment des angles égaux avec la droite  $OL$ , bissectrice de l'angle  $XOY'$ . Le faisceau, dont les vibrations forment le plus petit angle avec les lignes de force, est le plus fortement absorbé. C'est ce que la fig. 6 indique par une flèche plus grosse.

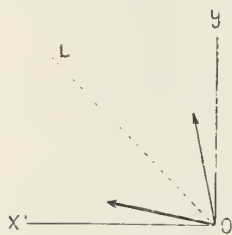


Fig. 6.

A mesure que  $\mathfrak{S}$  devient plus grand, les deux directions de vibration se rapprochent de plus en plus de  $OL$ , pour coïncider avec  $OL$  lorsque  $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1$ . A ce moment les coefficients d'absorption des deux vibrations sont égaux.

Il en est tout autrement lorsque  $\mathfrak{S} < \mathfrak{S}_1$ .

Il peut alors se propager deux faisceaux polarisés elliptiquement en sens contraires, qui sont absorbés avec la même intensité mais ont des vitesses de propagation inégales. Les ellipses caractéristiques des deux faisceaux coïncident, mais elles sont décrites en des sens contraires. L'un des axes des ellipses coïncide avec  $OL$  dans la fig. 6. A mesure que  $\mathfrak{S}$  se rapproche de 0, les ellipses de vibration tendent vers des cercles, parcourus en des sens différents.

Une approximation plus avancée pour  $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1$  apprend, que les deux vibrations ne coïncident pas exactement, mais les faisceaux conservent une faible polarisation elliptique. Les deux domaines de polarisation linéaire et de polarisation elliptique empiètent un peu l'un sur l'autre.

22. Il y a trois résultats dans la théorie de LORENTZ qui se prêtent le mieux à un contrôle expérimental.

Nous nous figurons que les circonstances, dans lesquelles se trouve la vapeur absorbante sont telles, que la théorie élémentaire n'est pas applicable. Les composantes d'une raie décomposée ne peuvent donc pas être séparées par une zone à peu près transparente. La densité de vapeur doit

done être assez grande ou l'intensité du champ assez faible. Comme toujours nous opérons avec un champ dont les lignes de forces sont horizontales et nous supposons que la lumière incidente soit également horizontale.

Les trois prévisions en question, qui doivent donc se vérifier lorsqu'on ne tient pas compte des effets transversal et longitudinal pur, sont :

1°. les axes des ellipses de vibration des composantes extérieures sont inclinées par rapport à la verticale.

2°. les vibrations de la composante (ou des composantes) moyenne sont, suivant le cas, linéaires mais non horizontales, ou bien elliptiques sans axe horizontal.

3°. Il y a un angle  $\mathfrak{S}_1$  qui sépare les domaines des effets longitudinal et transversal.

*Position oblique des vibrations elliptiques des composantes extérieures.*

23. Nous avons réussi à établir par l'expérience la position oblique des ellipses de vibration extérieures pour les deux raies  $D$  dans l'effet inverse, et nous avons pu mesurer l'inclinaison des axes.

Cette inclinaison n'est pas très apparente.

Pour un angle  $\mathfrak{S}$ , pour lequel les vibrations étaient déjà nettement elliptiques, nous avons cependant eu de la peine à établir l'obliquité.

Nous donnerons quelques détails pour un cas déterminé. Les premières déterminations ont été effectuées pour  $\mathfrak{S} = 69^\circ$  dans un champ d'environ 18000 gauss.

L'attention fut fixée sur  $D_2$  et la vapeur fut rendue assez dense, pour que les composantes extérieures du sextet ne fussent pas visibles séparément. Devant la fente du spectroscopie on plaça un nicol, dont le plan de vibration faisait p. ex. un angle de 35 degrés avec l'horizon. Dans ces conditions la partie centrale de la figure de décomposition est très sombre, mais les composantes extérieures du pseudo-triplet ne sont visibles que très faiblement.

Cela a cet avantage, qu'un faible changement d'intensité des composantes extérieures doit se reconnaître facilement. Nous indiquerons par 1 la direction du champ.

*Dans la direction inverse 2 du champ, les composantes extérieures étaient plus obscures.*

Cette expérience fut reprise quelques fois et toujours avec le même résultat.

On plaça maintenant le nicol dans une position symétrique de la première. Les composantes extérieures étaient maintenant plus noires dans le champ 1. Il résulte de ces expériences que les ellipses de vibration des composantes extérieures ne sont pas symétriques par rapport à la verticale; elles sont donc obliques.

24. Pour une vapeur ayant une densité comprise entre la première et la seconde phase (§ 13) et un angle  $\mathcal{S} = 69^\circ$  nous avons mesuré la direction du plus petit axe de l'ellipse de vibration. Le nicol placé devant la fente pouvait être tourné autour de son axe; la grandeur de cette rotation pouvait être lue en degrés sur un petit cercle gradué. La disparition ou l'apparition des composantes extérieures fournissait un bon critérium pour déterminer la position du petit axe de l'ellipse de vibration, donc aussi du grand. Le résultat des mesures fut, que l'inclinaison du grand axe par rapport à la verticale était de  $5^\circ$  dans les conditions de l'expérience. On reconnut que pour les composantes du côté du rouge et pour celles du côté du violet l'inclinaison était la même et dans le même sens.

Une simple figure (fig. 7) permettra d'indiquer le rapport entre la direction de l'inclinaison et celle du champ.

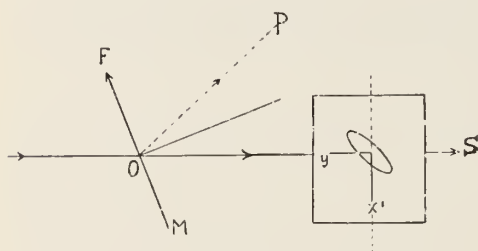


Fig. 7.

Soit  $OS$  le faisceau lumineux émis par la source placée en  $O$  et soit  $OF$  la direction de la force magnétique. Pour un observateur regardant dans la direction  $SO$ , la portion supérieure de l'ellipse de vibration incline vers la droite. Le

plan  $Y'X'$ , normal au rayon, est rabattu avec son ellipse sur le plan  $SOM$  autour de la droite pointillée; on voit la face tournée du côté de  $S$ . Pour les ellipses parcourues en sens contraire, le champ conservant la même direction, l'inclinaison est la même, comme nous l'avons déjà remarqué.

25. La même flamme de sodium, qui fut examinée dans la direction  $OS$  au point de vue de l'effet inverse, a été quelque peu étudiée dans la

direction  $OP$  (e. à d. sous un angle  $\angle FOP = \angle MOS = 180^\circ - \vartheta$ ), au point de vue du phénomène de la polarisation partielle, découvert par EGOROFF et GEORGIEWSKY. Nous avons fait usage dans ce but d'une lunette visant la flamme et munie d'une plaque de SAVART avec nicol. Ce polariscope pouvait tourner autour de son axe et sa position pouvait être lue sur un cercle gradué, divisé en degrés. De cette façon il était possible de reconnaître aux franges dans le polariscope si le plan de la polarisation partielle était vertical ou non. Nous avons immédiatement constaté que c'était le dernier cas qui se présentait. Les franges étaient les plus nettes lorsque l'observateur placé en  $P$  les voyait dirigées de la gauche en haut vers la droite en bas. La direction du champ était toujours celle indiquée dans la figure. Par renversement de la direction du champ les franges devenaient floues. Elles ne redevenaient nettes, que lorsque la direction principale du polariscope était de la droite en haut vers la gauche en bas. Le résultat de ces observations prouve du moins, que le phénomène entier n'est pas symétrique par rapport à la verticale et qu'il doit donc exister des vibrations obliques. M. LORENTZ a communiqué à l'un de nous, qu'il avait observé lui aussi des phénomènes semblables à ceux, que nous avons décrits dans ce §.

26. En faisant l'expérience décrite au paragraphe précédent, on doit soigneusement veiller à ce que l'axe de la lunette soit exactement dans un plan horizontal, passant par les pôles de l'électro-aimant. Car, si l'on observe dans un plan qui n'est pas horizontal, il peut en résulter une obliquité apparente des axes des ellipses de vibration, ainsi qu'on le déduit aisément de considérations géométriques. Mais alors un renversement du champ ne modifierait pas l'inclinaison des axes par rapport à la verticale.

27. On peut déterminer assez exactement le plan de la polarisation partielle. Tandis que l'inclinaison des ellipses extérieures du sextet et du quadruplet était d'environ  $5^\circ$ , le plan de la polarisation partielle faisait, dans les mêmes conditions de densité de vapeur et d'intensité du champ, un angle de  $21^\circ$  avec la verticale.

Il semble assez étrange au premier abord que le polariscope de SAVART soit aussi sensible pour une faible obliquité des ellipses.

Le phénomène de la polarisation partielle est tellement compliqué, qu'on n'arrivera pas de si tôt à le traiter complètement.

Nous croyons cependant qu'il est possible d'indiquer le sens dans lequel on devra chercher l'explication du frappant désaccord entre les indications des deux instruments: ils mesurent notamment des grandeurs différentes.

Aussi longtemps que l'inclinaison des ellipses dans la lumière émise par la source aimantée est nulle, la lumière résultante vibre aussi symétriquement par rapport à la verticale. Mais, lorsque l'inclinaison en question n'est pas nulle, mais a une petite valeur  $\alpha$  (fig. 8), alors le

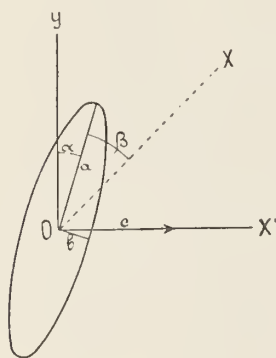


Fig. 8.

plan, dans lequel le mouvement lumineux résultant est maximum, est déterminé par un angle  $\alpha + \beta$ , qui peut être beaucoup plus grand.

La lumière émise par la flamme du sodium se compose:

1°. de vibrations horizontales d'intensité  $c^2$  (nous faisons abstraction ici d'un changement dont il sera question au § 29),

2°. de vibrations suivant des ellipses, dont les grands axes forment avec la verticale l'angle  $\alpha$ . Nommons  $a$  et  $b$  les axes de ces ellipses.

L'intensité  $I_x$  dans une direction  $OX$  devient:

$$I_x = c^2 \sin^2(\alpha + \beta) + a^2 \cos^2 \beta + b^2 \sin^2 \beta. \quad (1)$$

Cette expression est maxima lorsque  $\beta$  satisfait à l'équation:

$$c^2 \sin 2(\alpha + \beta) + (b^2 - a^2) \sin 2\beta = 0. \quad (2)$$

Il s'ensuit déjà que  $\beta$  ne saurait être nul, sans quoi  $\alpha$  serait nul également.

Il résulte de (2) que:

$$\frac{\sin 2(\alpha + \beta)}{\sin 2\beta} = \frac{a^2 - b^2}{c^2}. \quad (3)$$

La grandeur de  $\beta$  dépend donc des intensités des vibrations horizontales et verticales. En général  $a > b$ , et le plus souvent ce sont les vibrations verticales qui prédominent dans la lumière émise, de sorte que l'on a aussi  $a > c$ . Il faut donc que  $\beta$  soit positif.

Si l'on pose  $\alpha = 5^\circ$ ,  $\alpha + \beta = 21^\circ$  et  $b = 0,3 a$  (voir § 28), on déduit de (3)

$$\frac{a^2}{c^2} = 1,4,$$

ce qui est parfaitement admissible. Les observations au polariscope et au nicol seul ne sont donc pas du tout en contradiction les unes avec les autres.

28. Dans l'effet inverse nous avons fait quelques mesures relatives à l'ellipticité des composantes extérieures pour diverses incidences. Nous avons appliqué à cet effet la méthode connue, dans laquelle on fait usage d'une lame quart d'onde et d'un nicol. Les axes de la lame quart d'onde sont rendus parallèles à ceux de l'ellipse incidente, de sorte que la lumière émergente est linéairement polarisée. Si  $b$  et  $a$  sont les axes horizontal et vertical (ou à peu près),  $\frac{a}{b} = tg \alpha$ .

La lame en mica était très exactement quart d'onde dans le voisinage des raies  $D$ , comme l'avait appris un examen tel que celui que j'ai décrit à une autre occasion<sup>1)</sup>. Trois déterminations différentes donnèrent comme valeurs de l'erreur 1,8, 0,1 et 1,0 %.

Cette exactitude de la plaque est superflue pour nos déterminations actuelles. Les mesures sont très difficiles et se rapportent à la moyenne des composantes extrêmes du sextet, donc à une partie excessivement étroite du spectre. La densité de vapeur ne se laisse déterminer qu'approximativement (§ 10).

Les résultats relatifs à l'ellipticité des composantes extérieures du sextet sont réunis dans le tableau suivant :

$\vartheta$	$b/a$	Remarques
69° 1/2	0.31	} 0.30 Vapeur de densité moyenne (§ 10)
	0.31	
	0.28	
	0.45	} 0.45                    "                    "
0.45		
47°	0.47	} 0.47 Vapeur un peu plus dense
	0.50	

<sup>1)</sup> Ces Archives, (2), 15, 178, 1910.

$\vartheta$	$b/a$	Remarques
$39^\circ$	0.67	} 0.66 Vapeur peu dense (§ 10)
	0.70	
	0.70	
	0.60	
	0.64	
	0.67	
	0.63	
	0.65	
	0.65	

Pour un angle déterminé le rapport des axes dépend indubitablement dans une certaine mesure de la densité de vapeur. Les variations dans les résultats relatifs à un seul angle doivent certainement être attribuées pour une partie à cette circonstance.

Pour  $\vartheta = 69^\circ \frac{1}{2}$  l'inclinaison du grand axe de l'ellipse par rapport à la verticale était de  $5^\circ$  dans une vapeur dense, alors qu'elle était nulle dans une vapeur très peu dense.

Pour  $\vartheta = 47^\circ$  et dans une vapeur de densité moyenne nous avons trouvé  $4\frac{1}{2}^\circ$  pour l'angle d'inclinaison. Les franges de SAVART faisaient alors un angle de  $28^\circ$  avec la verticale.

#### *Obliquité des vibrations dans les composantes moyennes.*

29. Tandis que l'obliquité des ellipses de vibration dans les composantes extérieures a pu être prouvée pour la première fois pour le sextet, c'est pour le quadruplet que nous avons réussi à fournir la première vérification expérimentale de la seconde des conclusions de LORENTZ, mentionnées ci-dessus (§ 22).

On peut montrer que les vibrations du quadruplet de la raie  $D$  ne sont pas horizontales d'une façon analogue à celle, par laquelle on a montré l'inclinaison des ellipses (§ 23).

La direction de vibration du nicol, placé devant la fente, faisant un angle d'environ  $30^\circ$  avec l'horizon, les composantes extérieures du quadruplet  $D_1$  ne sont presque pas visibles. Par contre les composantes intérieures sont assez sombres, pour une direction du champ que nous indiquerons par 1. Sous l'influence d'un renversement du champ (2) les composantes moyennes s'assombrissent. Si l'on donne au nicol une posi-

tion symétrique, c'est dans le champ 1 que les composantes moyennes sont le plus accusées.

Dans cette expérience l'angle  $\vartheta$  était de  $47^\circ$ .

Deux mesures faites pour déterminer l'inclinaison de la vibration par rapport à l'horizon ont fourni les valeurs  $4\frac{1}{2}^\circ$  et  $5\frac{1}{2}^\circ$ . Mais ces mesures sont très difficiles, entre autres et surtout à cause de la proximité des composantes extérieures, qui deviennent de plus en plus nettes à mesure que, dans la recherche de la situation exacte, le plan de vibration du niéol se rapproche de la verticale.

30. Nous avons fait encore une expérience qui confirme le résultat du paragraphe précédent et montre en même temps la relation, qui existe entre les inclinaisons des vibrations des diverses composantes. Le rapport est représenté schématiquement dans la fig. 9. Le résultat obtenu expérimentalement pour les composantes moyennes d'un quadruplet et d'un sextet peut certainement être appliqué qualitativement à un triplet.

Voici quelle était cette expérience: un niéol fut placé sous l'azimut de  $40^\circ$  avec la verticale, puis tourné de  $320^\circ$  (nous considérerons comme le sens positif de rotation dans la fig. 9 le sens inverse du mouvement des aiguilles d'une montre), donc porté dans la position symétrique, que nous nommerons *B*, la première étant nommée *A*. Le champ n'avait d'ailleurs pas changé. Or, dans la position *A* toutes les raies étaient plus faibles que dans la position *B*.

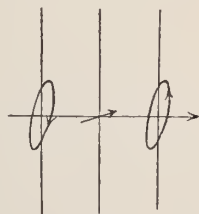


Fig. 9.

Il résulte de cette observation à la fois que les ellipses et les vibrations des composantes moyennes sont obliques et que la position relative des vibrations doit être comme dans la fig. 9.

31. Dans son travail déjà plus d'une fois cité RIGNI mentionne (note à la page 291) que les recherches théoriques de VOIGT, sur le cas général de propagation de la lumière dans une direction oblique par rapport aux lignes de force, parurent trop tard pour pouvoir lui servir de guide dans ses propres recherches. Mais RIGNI pense, que dans ses nombreuses expériences les particularités indiquées par VOIGT, dans la façon de se comporter de la composante moyenne, n'auraient pas pu lui avoir échappé, si elles avaient existé, et que la théorie élémentaire de LORENTZ explique tous les phénomènes observés.

Il semble que ceci soit en contradiction avec nos résultats. Mais cette contradiction disparaît, si l'on admet que dans les expériences de RIGHI la vapeur était très peu dense, ou bien le champ toujours assez fort, pour que les composantes des raies décomposées fussent toujours complètement séparées. Dans ce dernier cas nous avons pu constater un accord complet avec la théorie élémentaire, pour autant qu'il s'agit de la polarisation des composantes et de la direction des vibrations.

D'ailleurs, il n'était pas indiqué dans les expériences de RIGHI de renverser le champ magnétique, ce qui est la circonstance dans laquelle les phénomènes, qui se rapportent à l'obliquité des directions de vibration, se manifestent le plus facilement.

*Application des résultats (§§ 23—30) à l'étude des taches solaires.*

32. La direction de vibration de la composante moyenne d'un triplet, que l'on observe dans l'effet transversal, est parallèle au champ magnétique. Dans les composantes extérieures la direction de vibration est perpendiculaire au champ. Ces règles sont encore valables pour des vapeurs denses, pourvu que l'on ait affaire à l'effet transversal pur. Si l'on observe dans une direction oblique par rapport au champ, ce n'est que pour des vapeurs très peu denses que l'on peut, par les règles simples de la théorie élémentaire, déduire de la direction de vibration des composantes la projection de la force magnétique sur un plan perpendiculaire à la ligne de visée. Mais, dès que les raies d'un triplet renversé ne sont plus complètement séparées les unes des autres par des parties claires, et les raies dans les taches solaires semblent être dans ce cas, on doit tenir compte des particularités représentées schématiquement dans la fig. 9.

Dans la construction des cartes des champs magnétiques dans les taches solaires, où sont indiqués l'intensité, la direction et le sens de la force magnétique dans les taches, la détermination de la direction de la force magnétique pourra donc donner quelque difficulté.

Nous parlerons plus tard de la grandeur de la correction, qui doit être apportée dans des cas particuliers aux indications de la théorie élémentaire. Pour le moment nous indiquerons déjà la règle, qui détermine le sens de l'écart.

La direction dans laquelle sont parcourues les ellipses de vibration dans les composantes extérieures du côté du rouge et du violet nous apprend si  $\mathcal{S}$  est aigu ou obtus. Si  $\mathcal{S}$  est obtus (fig. 7), les positions rela-

tives des directions de la force magnétique, du grand axe des ellipses de vibration et de la direction de vibration de la composante moyenne sont celles indiquées dans la fig. 9.

Traçons d'un point  $O$  une droite  $OB$  parallèle au grand axe des ellipses des composantes extérieures et une droite  $OM$  parallèle à la direction de vibration de la composante moyenne, de telle sorte que l'angle  $BOM$  soit aigu. La projection  $OP$  de la force magnétique sur un plan normal à la ligne de visée fait alors avec  $OB$  un angle aigu tel, que  $BOP$  est plus grand que  $BOM$ , la direction de rotation positive étant comptée de  $OB$  vers  $OM$ .

Suivant que le grand axe des ellipses est perpendiculaire ou non à la direction de vibration de la composante moyenne la théorie élémentaire est applicable ou ne l'est pas.

*L'obliquité des vibrations prouvée à l'aide d'une lame demi-onde.*

33. Les observations communiquées dans ce qui précède ont été faites dans un domaine compris entre  $\mathfrak{S} = 90^\circ$  et  $\mathfrak{S} = 39^\circ$ , les deux directions principales y comprises. Les expériences, dont nous allons parler maintenant, se rapportent au domaine restant, compris entre  $\mathfrak{S} = 39^\circ$  et  $\mathfrak{S} = 0^\circ$ .

Ce domaine est très intéressant, parce qu'il doit contenir l'angle  $\mathfrak{S}_1$  de LORENTZ, qui sépare les domaines des effets longitudinal et transversal. La preuve expérimentale de l'existence de cet angle était le but principal de cette partie de nos recherches, et nous croyons avoir atteint ce but.

Mais, avant de communiquer ces derniers résultats, nous allons parler d'une autre méthode encore, permettant de confirmer les résultats (§§ 23—31) relatifs à la position oblique des ellipses de vibration des composantes extérieures, ainsi que des vibrations des composantes moyennes, sans qu'il soit nécessaire d'invertir le courant dans l'électro-aimant.

Alors que dans nos expériences antérieures la *différence* d'intensité des composantes, qui résulte de l'*inversion* du champ, fournit la preuve de l'obliquité, on peut fournir cette preuve sans inversion, en se servant d'une lame demi-onde.

Une lame  $\frac{\lambda}{2}$ , dont une des directions principales est horizontale et

qui est limitée par une ligne horizontale est placée tout près de la source lumineuse. Les vibrations venant de la source, qui font avec la droite limite un certain angle, seront tournées du double de cet angle après le passage par la lame. Or, il est aisé de disposer l'expérience de telle façon, que le champ visuel soit partagé en deux, l'une des moitiés, la supérieure p. ex., sans lame, l'inférieure avec lame interposée. Les directions des vibrations émergentes font alors des angles égaux avec une droite horizontale.

A travers un nicol on projette sur la fente du spectroscopie une image nette de la ligne de séparation des deux moitiés du champ.

Dans une des expériences  $\mathcal{S} = 39^\circ$ , tandis que la direction de vibration du nicol faisait un angle de  $35^\circ$  avec l'horizon. Dans les deux moitiés l'observateur voit alors les composantes magnétiques avec des intensités différentes.

Nous avons reconnu qu'il était possible de photographier le phénomène; de petits changements dans la densité de la vapeur, qui dans l'autre méthode d'observation peuvent aisément produire l'effet de variations d'intensité du phénomène, sont maintenant sans influence; car cette influence se fait maintenant sentir sur les deux moitiés du champ visuel. Si l'on change le sens du courant, la différence entre les moitiés supérieure et inférieure change de signe.

*Relation entre les inclinaisons des ellipses dans des cas particuliers.*

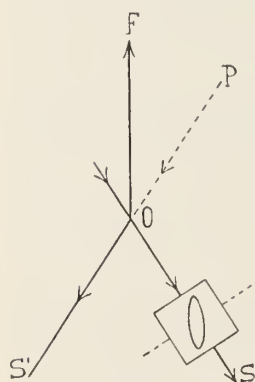


Fig. 10.

34. La direction du champ magnétique et celle de propagation du faisceau lumineux, qui traverse la source lumineuse aimantée, déterminent le sens dans lequel s'inclinent les ellipses de vibration (§ 24). Si l'on change le sens du champ magnétique on change aussi celui de l'inclinaison des ellipses de vibration. Dans la fig. 7 (§ 24) nous avons établi la relation, expérimentalement trouvée, entre les trois directions considérées.

Supposons que la force magnétique soit dirigée suivant  $OF$ , et que le faisceau lumineux se propage dans la direction  $OS$  à travers la flamme aimantée  $O$ . Dans ce cas l'inclinaison des ellipses est indiquée

par la figure 10. Le plan perpendiculaire au rayon est rabattu avec son ellipse autour de la ligne pointillée.

Comment cette inclinaison sera-t-elle, lorsque la source lumineuse est traversée par un faisceau lumineux dans la direction  $OS'$  ?

On obtient une réponse à cette question en appliquant la méthode bien connue des images symétriques.

On peut se figurer que la forme géométrique de tout ce qui appartient à un certain système, ainsi que les états physiques de ce système, qui peuvent être représentés par des figures géométriques, soient réfléchés à chaque instant dans un plan  $V$  (fig. 11). Le nouveau système, obtenu par réflexion, est un système possible, si le système primitif a une existence objective.

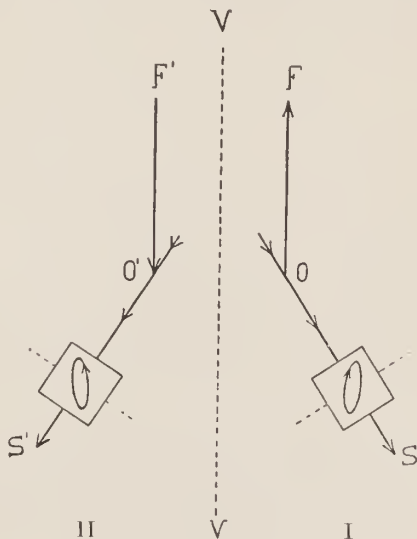


Fig. 11.

De ce système I résulte, si l'on prend comme plan  $V$  un plan perpendiculaire à celui du dessin et parallèle à  $OF'$ , le système II.

Par cette réflexion le champ magnétique est renversé; en effet, avant d'en prendre l'image par réflexion, on doit le remplacer par les courants d'AMPÈRE qui peuvent le produire. La flèche  $F'O'$  est donc dirigée dans II de  $F'$  vers  $O'$ .

Et si l'on change ensuite dans le système II le sens du champ, l'inclinaison de l'ellipse change aussi de signe.

Nous concluons donc (fig. 12), que si  $OF'$  est la direction du champ, l'inclinaison des ellipses, observées en  $S$  aussi bien qu'en  $S'$ , est toujours dirigée de la gauche en bas vers la droite en haut.

Tout ceci peut être vérifié expérimentalement

à l'aide du polariscope de SAVART.

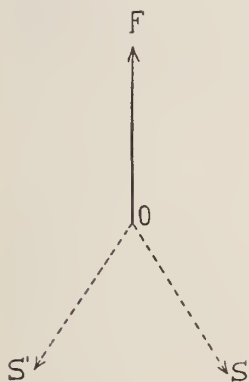


Fig. 12.

On arrive d'ailleurs à la même conclusion en appliquant le résultat expérimental, trouvé au § 25, relatif à l'inclinaison des ellipses dans la lumière émise dans la direction  $OP$  (voir fig. 10). L'étroit rapport entre l'émission et l'absorption permet alors de prédire ce que l'on observera dans la direction  $OS'$  (cf. § 44).

*Recherche de l'existence d'un angle  $\mathcal{S}_1$  (§§ 35—46).*

35. On peut essayer de diverses façons de montrer l'existence d'un angle  $\mathcal{S}_1$ , séparant les domaines des effets longitudinal et transversal. La preuve la plus directe consisterait à maintenir constante la force magnétique et à faire varier la densité de la vapeur, jusqu'à ce que finalement la direction des vibrations dans le faisceau émergent fasse un angle de  $45^\circ$  avec la verticale. L'observation se ferait à l'angle  $\mathcal{S}_1$  même. En opérant de cette façon nous avons rencontré des difficultés.

Mais la signification et le caractère particulier de l'angle  $\mathcal{S}_1$  sont encore prouvés, si l'on parvient à montrer des phénomènes, qui doivent se manifester lorsque la direction d'observation fait avec les lignes de force un angle compris entre 0 et  $\mathcal{S}_1$ . Le résultat de nos expériences a été une vérification de la théorie.

Nous citerons quelques exemples de nos nombreuses expériences appartenant aux deux groupes.

36. *Observations relatives à  $\mathcal{S} = 32^\circ$ .* Pour faire des observations sous cet angle nous avons fait construire des pièces polaires ayant un demi-angle au sommet de  $32^\circ$ . Le champ magnétique suffisait pour établir la nature de la décomposition dans le spectre du 1<sup>er</sup> ordre du réseau de ROWLAND.

Notre attention se porta surtout sur les composantes moyennes. On constate facilement que les vibrations dans ces composantes sont obliques. Pour pouvoir montrer une inclinaison de  $45^\circ$  exactement nous avons placé dans le faisceau une lame de quartz, taillée perpendiculairement à l'axe et ayant exactement 2 mm. d'épaisseur. Cette plaque fait tourner le plan de polarisation de la lumière  $Na$  de  $2 \times 21,7 = 43,4^\circ$ , de sorte que les vibrations dans un azimuth de  $45^\circ$  doivent être presque horizontales ou verticales après avoir traversé la plaque.

Entre la plaque et la fente du spectroscopie nous avons placé un

rhomboèdre de calcite, qui forme d'une ouverture en fente horizontale, placée tout près de la source, deux images situées l'une au-dessus de l'autre. Dans l'une des images il ne vient que les constituants verticaux, dans l'autre les constituants horizontaux de la lumière incidente.

Les composantes moyennes, qui pour cet angle  $\mathcal{S}$  ne se présentaient que comme des ombres entre les composantes extrêmes, n'étaient visibles que dans l'image supérieure ou l'image inférieure, suivant la direction du courant dans l'électro-aimant, lorsque la densité de vapeur était convenablement choisie.

Cependant cette expérience ne prouve pas encore que réellement les vibrations des composantes moyennes forment un angle de  $45^\circ$  avec l'horizon. On doit en effet tenir compte de la sensibilité relativement faible de la méthode. L'expérience prouve bien que les vibrations sont obliques par rapport à l'horizon, mais cet angle est peut-être de  $20$  ou  $30^\circ$ .

Le fait que les vibrations ne s'exécutent pas sous un angle de  $45^\circ$  est prouvé par une expérience au moyen du rhomboèdre de calcite, sans plaque de quartz. On voit alors une différence bien nette entre les images supérieure et inférieure, ce qui ne pourrait pas exister si l'inclinaison des vibrations était de  $45^\circ$ . Si l'on donne à la vapeur une forte densité la différence entre les deux images diminue.

Les expériences que nous avons entreprises en vue de déterminer exactement l'inclinaison n'ont conduit à aucun résultat décisif. La faible intensité des composantes moyennes, la faible décomposition (nécessaire précisément suivant la théorie pour que l'observation puisse se faire), une perturbation de l'observation par la présence des composantes extérieures, et probablement aussi une faible ellipticité des vibrations expliquent la difficulté des mesures.

Un examen de la lumière émise, fait sans spectroscopie mais uniquement à l'aide du polariscope de SAVART, prouva que cette lumière n'était presque pas polarisée. Les franges dans le polariscope étaient très faibles, ce qui est naturel, puisque la lumière vient presque toute entière des composantes extérieures et que celles-ci émettent de la lumière à polarisation circulaire presque parfaite en aussi grande quantité à gauche qu'à droite. Autant qu'il était possible de voir les franges, elles faisaient un angle d'environ  $42^\circ$  avec la verticale.

37. La méthode du champ hétérogène paraissait rendre possible une lecture directe de l'intensité du champ correspondant à  $\mathcal{S}_1$  pour une

densité de vapeur donnée. Pour  $\mathcal{S} = 39^\circ$  nous avons projeté à l'aide d'une lentille appropriée une image réduite des pôles de l'électroaimant sur la face antérieure de la fente du spectroscopie. Dans ces conditions la décomposition magnétique doit être très différente à diverses hauteurs, et l'on observe dans le spectroscopie stigmatique la figure de décomposition connue, en forme de fuseau; mais maintenant, puisque nous observons l'effet inverse, elle se présente comme des raies assez sombres sur un fond clair. Un nicol fut interposé avec son plan de polarisation sous un angle de  $45^\circ$  avec l'horizon. Si donc dans les raies décomposées il y a quelque part un endroit où les vibrations font un angle de  $45^\circ$  avec l'horizon, on doit y observer un maximum d'obscurité. En cet endroit la densité et l'intensité du champ doivent correspondre à  $\mathcal{S}_1 = 39^\circ$ .

Cette expérience ne donna pas de résultat bien net, bien que la densité de la vapeur fût variée entre des limites relativement larges. Il faut donc que la variation de l'état de polarisation dans la figure de décomposition soit trop peu rapide pour l'œil, pour prouver de cette façon l'existence de l'angle  $\mathcal{S}_1$ .

Mais on verra par les expériences suivantes (§§ 38 à 46), que l'existence de cet angle particulier peut être considéré comme expérimentalement établie.

38. Pour pouvoir faire des observations relatives à des angles plus petits encore, nous avons fait usage dans toutes les expériences suivantes du spectre du 2<sup>d</sup> ordre du grand réseau de ROWLAND. L'intensité lumineuse était encore suffisante et l'on voit bien plus de détails. Nous avons constaté qu'il était possible d'observer très nettement les phénomènes avec des pièces polaires, tellement aiguës que l'angle  $\mathcal{S} = 26^\circ$  pouvait être atteint. Avec des vapeurs de densité moyenne (§ 10) on ne voit maintenant que les composantes extérieures du quadruplet et du sextet; le phénomène est le même que pour l'effet longitudinal pur.

Ce n'est que lorsque la densité de vapeur est très grande, que les composantes moyennes apparaissent. Mais à l'examen de leur état de polarisation on constate (§ 39) qu'elles ont changé de nature.

Il est plus aisé d'examiner l'état de polarisation des composantes, lorsque celles-ci sont séparées davantage. Tel est le cas dans les expériences suivantes, que nous allons décrire en détail.

39. On obtient un plus petit angle encore entre les directions du rayon lumineux et du champ magnétique, et pourtant une plus forte décomposition encore que dans le paragraphe précédent, en regardant à travers les ouvertures des pôles, mais en déviant le faisceau dans le champ magnétique au moyen de 2 petits prismes. C'est une remarque de M. WERTHEIM SALOMONSON qui nous engagea à en faire l'essai.

La figure ci-dessous représente l'exécution de l'expérience pour  $\mathcal{S} = 16^\circ$ .

Les prismes sont montés dans des tubes en laiton, placés dans les pièces polaires percées d'un électro-aimant de DU BOIS, et pouvant

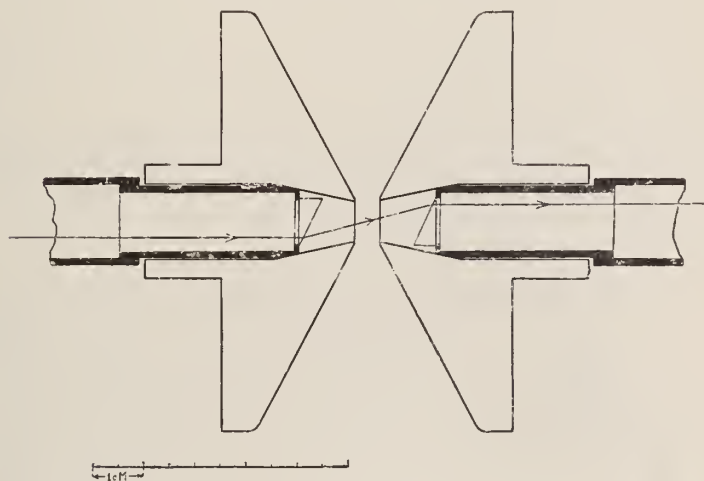


Fig. 13.

tourner autour de leur axe. Par là il est possible de rendre parallèles les faces des prismes et leurs arêtes verticales.

Cette méthode présente un inconvénient; c'est qu'au bout de quelque temps les prismes se recouvrent à la face intérieure d'un dépôt blanc, surtout lorsque les vapeurs sont très denses.

La vapeur d'eau, qui se condense sur les faces du prisme immédiatement après l'introduction de la flamme, disparaît bientôt lorsque la température des prismes s'est élevée. Pour éviter que par la chaleur les prismes ne se fendent, ils sont placés à quelque distance des extrémités des pièces polaires.

Même si la vapeur est très dense (3<sup>e</sup> stade, § 10) et que l'intensité du

champ soit p. ex. de 20 000 gauss, le phénomène se présente comme l'effet longitudinal pur. On ne voit aucune trace des composantes moyennes.

Mais, lorsque la vapeur eut été rendue aussi dense que possible à l'aide d'une tige de verre portant du sel marin fondu et placé dans la flamme oxyhydrique, on obtint pour  $D_1$  deux nouvelles petites raies sombres, se détachant nettement sur le fond assez sombre des composantes extérieures élargies.

*Ces nouvelles raies, qui occupent la situation des composantes intérieures, ne sont pas polarisées* (voir §§ 40—44).

40. Nous avons établi cette conclusion, parce que nous n'avons pu montrer d'aucune façon des phénomènes de polarisation de ces nouvelles composantes.

D'abord la rotation d'un nicol, qui était placé devant la fente du spectroscope, ne produisit aucune variation dans l'intensité des raies, mais uniquement dans celle du fond, formé par les composantes extérieures à peu près circulairement polarisées.

41. Puis le nicol fut éloigné et on plaça dans le faisceau une lame quart d'onde, avec sa direction principale à  $45^\circ$ , en même temps qu'une large fente horizontale était introduite près du champ magnétique. Au moyen d'un rhomboïde de calcite on put obtenir deux champs, et séparer les deux vibrations à polarisation circulaire opposée.

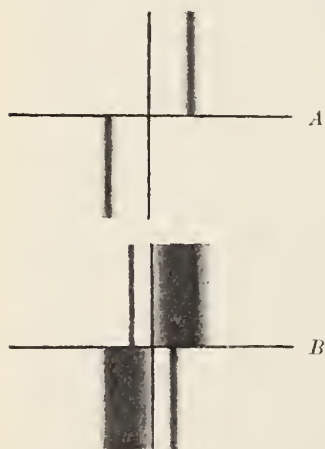


Fig. 14.

Lorsque la vapeur n'est pas dense le phénomène pour  $D_1$  est tel que le représente la fig. 14 A. La raie verticale est la raie d'absorption provenant de l'arc électrique.

Si maintenant on rend la vapeur très dense le phénomène est celui représenté par la fig. 14 B. De nouvelles composantes se présentent dans les champs primitivement clairs.

Pour autant qu'on en puisse juger par le simple examen oculaire, l'endroit où se forment ces nouvelles composantes correspond à la si-

tuation des composantes intérieures du quadruplet. La mesure d'une épreuve photographique du phénomène, pas très bien réussie il est vrai, confirme ce fait dans les limites des erreurs d'expérimentation.

Au sujet de la polarisation des nouvelles raies nous remarquons encore ce qui suit. De la fig. 14 *B* seule on pourrait conclure, que la polarisation des composantes intérieures est circulaire et de sens opposé à celle des composantes extérieures. Il s'ensuivrait que les composantes intérieures sont produites, dans les circonstances de l'expérience, par des électrons positifs.

Mais il n'est pas nécessaire d'insister sur la probabilité pas très grande d'une pareille hypothèse, parce qu'elle est contredite par l'expérience suivante.

42. Si l'on fait notamment tourner la lame quart d'onde dans son plan, de sorte que la direction principale s'approche de plus en plus de l'horizontale, l'intensité des composantes extérieures diminue. On voit alors bientôt que les composantes intérieures, qui d'abord ne se voyaient pas dans deux des quadrants à cause des composantes extérieures, noires et larges, se prolongent sans modification au-dessus et au-dessous de la ligne de séparation horizontale.

Lorsqu'enfin la direction principale de la lame quart d'onde est devenue horizontale, il n'y a au point de vue des composantes intérieures aucune différence entre ce qu'il y a au-dessus et au-dessous de la ligne de séparation, et pour les composantes extérieures c'est à peine s'il y en a une.

43. De l'ensemble des expériences des §§ 41 et 42 nous pouvons conclure, que réellement dans les circonstances de l'expérience les composantes intérieures ne sont pas polarisées.

Ce résultat paraît paradoxal, parce que l'on s'est peu à peu habitué à voir polarisées toutes les composantes d'une raie magnétiquement décomposée et déplacée. Il est néanmoins d'accord avec la théorie, du moins si l'on applique aux raies moyennes du quadruplet ce que l'on trouve théoriquement pour la composante moyenne d'un triplet.

Ainsi que LORENTZ l'a prouvé, il peut se propager dans le cas d'un triplet, pour une fréquence  $n = n_0$  et pour  $\mathfrak{S} < \mathfrak{S}_1$ , deux faisceaux elliptiquement polarisés en sens contraires, qui sont absorbés avec la même force mais ont des vitesses de propagation inégales. Pour ces deux

faisceaux les ellipses caractéristiques sont les mêmes, mais elles sont décrites en des sens opposés (voir aussi § 21).

Comme les coefficients d'absorption des deux faisceaux sont égaux, une vapeur aimantée ne peut donc produire, dans un spectre continu et non polarisé, que des raies d'absorption non polarisées.

44. L'application qui fut faite au § 34 du théorème des images symétriques avait surtout pour but de montrer, que le sens dans lequel les prismes écartent le rayon lumineux de la ligne de force dans le plan horizontal n'a pas d'effet sur l'inclinaison des ellipses.

45. *Quadruplet pour  $\mathcal{S} = 0$ .* En rendant la vapeur plus dense encore qu'il n'était nécessaire pour l'observation du § 43, nous avons réussi à observer même dans la direction  $\mathcal{S} = 0$  les deux composantes non polarisées, correspondant aux composantes intérieures du quadruplet. Mais alors les composantes extérieures sont déjà devenues excessivement indistinctes.

Une chose remarquable dans cette expérience, c'est que les deux composantes nouvellement apparues sont relativement si nettes. En ce moment la théorie ne paraît pas être assez développée, pour rendre compte de cette circonstance.

D'accord avec la théorie (supposant toujours qu'elle puisse être appliquée au quadruplet) est le fait, que pour  $\mathcal{S} = 0^\circ$  la densité doit être plus forte que pour  $\mathcal{S} = 16^\circ$  pour que les nouvelles raies soient visibles. En effet, les formules (12) et (26) de LORENTZ (voir le travail cité au § 1) expriment que le coefficient d'absorption diminue avec  $\mathcal{S}$ .

Nous croyons donc avoir prouvé par des expériences (§§ 38—43) l'existence d'un angle  $\mathcal{S}_1$ . Ce n'est en effet que dans un domaine compris entre les angles  $\mathcal{S}_1$  et 0 que l'on peut s'attendre à observer les phénomènes décrits dans les derniers §§.

Dans la confirmation expérimentale des prévisions de LORENTZ, formulées au § 22, nous pouvons voir une nouvelle preuve de la perfection avec laquelle la théorie de VOIGT de l'effet magnétique inverse décrit les phénomènes.

Nous avons dû remettre à plus tard une mesure plus précise de  $\mathcal{S}_1$  pour une densité déterminée de la vapeur.

46. Mentionnons encore pour fuir, que pour  $D_2$  aussi nous avons

observé la nouvelle forme de décomposition, avec des composantes dont les unes sont polarisées et les autres pas; cette forme se réduit à la décomposition ordinaire par diminution de la densité de la vapeur. Par suite de la forte densité, nécessaire pour l'observation, les phénomènes présentés par le pseudo-triplet, dans lequel  $D_2$  se décompose, sont bien moins nets et moins frappants que pour  $D_1$ . C'est pourquoi nous avons décrit longuement les expériences relatives à cette dernière raie.

EXPLICATION DES PLANCHES XIV—XVI.

Les figures 1—13 des planches sont des agrandissements (12 fois environ) des images, fournies par le réseau, des raies d'absorption  $D_1$  et  $D_2$  dans un champ magnétique.

De trois tranches de ces figures les extérieures se rapportent à de la lumière polarisée (différemment), tandis que dans la tranche du milieu on voit le phénomène, tel qu'il se présente en lumière naturelle.

Pl. XIV. Figg. 1, 2, 3, 4. Observation  $\perp$  lignes de force; densité de vapeur croissante.

5, 6. Observation // lignes de force; densités de vapeur différentes.

Pl. XV. Figg. 7, 8. Observation, pour  $\vartheta = 60^\circ$ , avec un rhomboèdre de calcite seulement.

9.  $\vartheta = 60^\circ$ ; rhomboèdre de calcite et prisme de FRESNEL.

10, 11.  $\vartheta = 45^\circ$ .

12.  $\vartheta = 39^\circ$ .

Pl. XVI. Figg. 13.  $\vartheta = 39^\circ$ .

14. Types de raies dans les taches solaires, d'après MITCHELL. 15, 5', 6', 7': décompositions dans des champs hétérogènes. 10': phénomène de superposition (§ 7).

# ÉQUILIBRES DANS LES SYSTÈMES QUATERNAIRES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

---

## IV. LE SYSTÈME

SULFATE DE LITHIUM—SULFATE D'AMMONIUM—SULFATE FERREUX et EAU.

---

### 1. INTRODUCTION.

Les équilibres déterminés dans ce système sont représentés dans la fig. 1; les points *E*, *Fe*, *NH<sub>4</sub>* et *Li* représentent les composantes: eau, sulfate ferreux, sulfate d'ammonium et sulfate de lithium; la figure est une projection orthogonale de la représentation dans l'espace sur la face *Fe.NH<sub>4</sub>.Li* du tétraèdre. <sup>1)</sup>

Avant de considérer le système quaternaire, nous allons examiner les trois systèmes ternaires:

eau—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium  
eau—sulfate de lithium—sulfate ferreux  
eau—sulfate d'ammonium—sulfate ferreux.

### 2. LE SYSTÈME TERNAIRE:

*eau—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium à 30°.*

Les équilibres qui se présentent dans ce système ont déjà été traités, lorsque nous avons parlé du système quaternaire: eau—alcool éthylique—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium <sup>2)</sup>. Nous avons vu que

---

<sup>1)</sup> F. A. H. SCHREINEMAKERS, ces *Archives*, (2), 14, 364, 1909.

<sup>2)</sup> F. A. H. SCHREINEMAKERS, *ibidem*, p. 372.

$(NH_4)_2 SO_4$ ,  $Li_2 SO_4 \cdot H_2O$  et le sel double  $Li_2 SO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 = D_{Li}$  constituent les phases solides. L'hydrate  $Li_2 SO_4 \cdot H_2O$  est représenté par le point  $Li_1$  sur le côté  $E.Li$ , le sel double  $D_{Li}$  par le point  $D_{Li}$  sur le côté  $Li.NH_4$  du tétraèdre.

L'isotherme se compose donc de trois courbes dans le plan  $E.Li$ .  $NH_4$ ;  $ef$  est la courbe de saturation de  $(NH_4)_2 SO_4$ ,  $be$  celle de  $Li_2 SO_4 \cdot H_2O$  et  $eqf$  représente les solutions saturées de  $D_{Li}$ . Comme la droite  $ED_{Li}$  coupe la courbe de saturation du sel double en  $q$ , il y a une solution aqueuse  $q$  saturée du sel double seul.

### 3. LE SYSTÈME TERNAIRE:

*eau-sulfate de lithium—sulfate ferreux à 30°.*

M. J. F. L. REUDLER a déterminé dans mon laboratoire les équilibres qui se présentent dans ce système à 30°; comme il ne se forme pas de sel double, les seules phases solides sont les deux hydrates:  $Li_2 SO_4 \cdot H_2O$  et  $Fe SO_4 \cdot 7 H_2O$ ; le premier est indiqué par  $Li_1$ , le second par  $Fe_7$  sur le côté  $E.Fe$  du tétraèdre.

L'isotherme ne se compose donc que de deux courbes dans la face  $E.Li.Fe$  du tétraèdre;  $bd$  représente les solutions saturées de  $Li_2 SO_4 \cdot H_2O$ ,  $ad$  celles saturées de  $Fe SO_4 \cdot 7 H_2O$ ; le point d'intersection  $d$  fait connaître la solution saturée à la fois par les deux hydrates.

On trouve dans le tableau 1 les compositions des solutions et des complexes primitifs, de sorte qu'on peut en déduire la composition des phases solides.

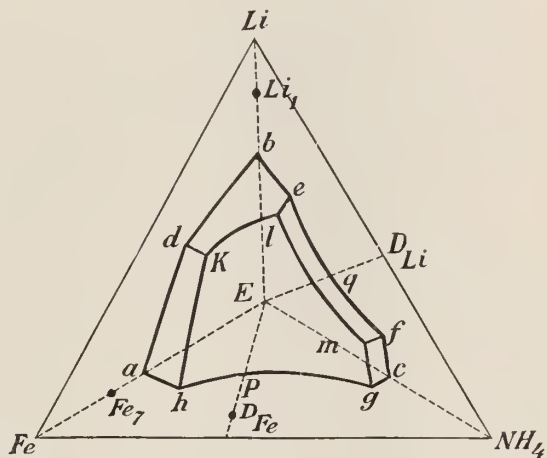


Fig. 1.

Tableau 1.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du complexe		Phase solide
°/o $FeSO_4$	°/o $Li_2SO_4$	°/o $FeSO_4$	°/o $Li_2SO_4$	
21.87	0	—	—	$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$
22.45	4.00	28	3	"
21.15	5.58	27	5	"
18.79	11.16	23	10	"
16.51	15.81	20	15	"
16.18	16.52	18	18	$FeSO_4 \cdot 7 H_2O + Li_2SO_4 \cdot H_2O$
16.04	16.49	14	22	" + "
15.39	16.80	20	22	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$
12.68	18.31	12	20	"
5.32	22.15	5	28	"
3.74	23.15	3	34.6	"
0	25.1	—	—	"

## 4. LE SYSTÈME TERNAIRE

eau—sulfate d'ammonium—sulfate ferreux à 30°.

M. G. J. VAN MEURS a déterminé les équilibres existant dans ce système à 30°; outre les sels simples  $(NH_4)SO_4$  et  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  on a encore le sel double  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6 H_2O = D_{Fe}$  comme phase solide, de sorte que l'isotherme se compose de trois courbes de saturation. Les solutions saturées de  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  sont indiquées par  $ah$ , celles saturées de  $(NH_4)_2SO_4$  par  $cg$ , et les solutions saturées du sel double  $D_{Fe}$  par  $hpg$ . La solution  $h$  est saturée à la fois par le sel double et  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ , la solution  $g$  à la fois par le sel double et  $(NH_4)_2SO_4$ . Comme la droite  $ED_{Fe}$  coupe la courbe de saturation  $hpg$ , le sel double se dissout dans l'eau sans se décomposer; cette solution aqueuse pure, représentée par le point  $p$ , contient 13,13 %  $FeSO_4$  et 11,45 %  $(NH_4)_2SO_4$ .

Tableau 2.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		Phase solide
‰ $FeSO_4$	‰ $(NH_4)_2SO_4$	‰ $FeSO_4$	‰ $(NH_4)_2SO_4$	
21.90	0	—	—	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
25.24	5.24	40.91	2.52	"
25.22	5.93	38.81	8.15	$FeSO_4 \cdot 7H_2O + DFe$
25.26	5.89	36.56	16.45	" + "
23.59	6.44	34.60	26.65	$DFe$
17.64	8.90	33.19	26.96	"
13.13	11.45	—	—	"
7.95	16.29	28.76	28.35	"
5.70	19.64	33.15	31.57	"
1.72	34.24	28.02	34.19	"
0.79	43.86	14.14	45.12	$(NH_4)_2SO_4 + DFe$
0.79	43.90	—	—	" + "
0	44.27	—	—	$(NH_4)_2SO_4$

## 5. LE SYSTÈME QUATERNAIRE À 30°.

Les phases solides dans ce système sont:  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Li_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 = D_{Li}$  et  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O = D_{Fe}$ ; dans la représentation dans l'espace on trouve donc les surfaces de saturation correspondantes :

	surface de saturation de			
$adkh$ ,				$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
$bdkle$	"	"	"	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$
$cfmg$	"	"	"	$(NH_4)_2SO_4$
$eqfml$	"	"	"	$D_{Li}$
$gmlkhp$	"	"	"	$D_{Fe}$

Les courbes d'intersection des surfaces de saturation représentent les solutions saturées par deux phases solides; ces courbes de saturation sont:

$dk$ ,	courbe de saturation de	$FeSO_4 \cdot 7H_2O + Li_2SO_4 \cdot H_2O$
$hk$	"	$FeSO_4 \cdot 7H_2O + D_{Fe}$
$kl$	"	$Li_2SO_4 \cdot H_2O + D_{Fe}$
$le$	"	$Li_2SO_4 \cdot H_2O + D_{Li}$
$lm$	"	$D_{Li} + D_{Fe}$
$mf$	"	$(NH_4)_2SO_4 + D_{Li}$
$mg$	"	$(NH_4)_2SO_4 + D_{Fe}$

On a ensuite les trois solutions  $k$ ,  $l$  et  $m$ , qui sont saturées chacune par trois phases solides :

$k$	est le point de saturation de	$FeSO_4 \cdot 7H_2O + Li_2SO_4 \cdot H_2O + DFe$
$l$	" " "	$Li_2SO_4 \cdot H_2O + DFe + DLi$
$m$	" " "	$(NH_4)_2SO_4 + DFe + DLi$

La situation des courbes et points de saturation se déduit aisément des déterminations communiquées au tableau 3; les compositions des restes correspondants ont également été déterminées, afin d'en déduire les compositions des phases solides; les compositions des restes ne sont toutefois pas mentionnées dans le tableau 3.

Tableau 3.

Compositions en poids à 30°

% $FeSO_4$	% $Li_2SO_4$	% $(NH_4)_2SO_4$	
16.1	16.5	0	} Point $d$ Courbe $dk$ Point $k$
16.36	16.25	2.36	
16.85	15.62	4.82	
25.22	0	5.93	} Point $h$  Courbe $hk$  Point $k$
24.79	3.44	5.20	
21.56	6.03	5.45	
19.40	8.05	4.89	
16.85	15.61	4.82	
0.79	0	43.86	} Point $g$ Courbe $gm$ Point $m$
0.72	3.36	41.96	
0.61	6.23	40.48	
0	6.59	39.55	} Point $f$ Point $m$
0.61	6.23	40.48	
0.61	6.23	40.48	} Point $m$  Courbe $ml$  Point $l$
0.64	6.85	38.60	
1.19	10.61	28.50	
2.15	15.24	19.82	
3.17	18.05	14.84	
4.15	20.03	12.32	
4.15	20.03	12.32	
1.76	21.18	12.65	} Point $l$ Courbe $le$ Point $e$
0	21.88	12.46	
16.85	15.61	4.82	} Point $k$  Courbe $kl$  Point $l$
12.97	17.36	5.86	
8.85	18.87	7.84	
6.37	19.61	9.32	
4.15	20.03	12.32	

On trouve dans le tableau 4 les compositions de quelques solutions, qui ne sont en équilibre qu'avec une seule phase solide, et celles des restes correspondants. La solution saturée de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  est donc représentée par un point de la surface de saturation  $adkhh$ , celle saturée de  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  par un point de  $bdkkle$  et celle de  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  par un point de la surface  $hklmg$ .

Tableau 4.

Compositions en poids à 30°

de la solution			du reste			Phase solide
% $FeSO_4$	% $Li_2SO_4$	% $(NH_4)_2SO_4$	% $FeSO_4$	% $Li_2SO_4$	% $(NH_4)_2SO_4$	
20.21	7.38	2.13	43.99	2.45	0.79	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
7.62	20.86	2.48	2.43	65.25	1.01	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$
11.67	11.22	8.14	30.79	3.20	26.50	$D_{Fe}$

Un simple examen de la figure apprend immédiatement, que  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  peut coexister avec  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  et  $D_{Fe}$ , mais non avec  $(NH_4)_2SO_4$  ni  $D_{Li}$ ; puis  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  avec  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $D_{Fe}$  et  $D_{Li}$ , mais non avec  $(NH_4)_2SO_4$ ;  $(NH_4)_2SO_4$  avec  $D_{Li}$  et  $D_{Fe}$ , mais ni avec  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ni avec  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ ;  $D_{Li}$  avec  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  et  $D_{Fe}$ ; enfin  $D_{Fe}$  avec toutes les autres phases solides.

Si l'on compare la fig. 1 avec la fig. 5 d'un travail précédent <sup>1)</sup>, où fut traité le système eau—sulfate d'ammonium—sulfate de lithium—sulfate de cuivre, on voit que les deux figures se ressemblent fort; il suffit de remplacer dans cette figure 5  $C$  et  $D_C$  par  $Fe_7$  et  $D_{Fe}$  pour obtenir une parfaite identité, qualitative évidemment. Les conclusions que nous avons faites pour le système eau—sulfate d'ammonium—sulfate de lithium et sulfate de cuivre s'appliquent donc aussi, d'une façon générale, au système eau—sulfate d'ammonium—sulfate de lithium—sulfate ferreux.

Si par l'arête  $E.Li$  et le point  $D_{Fe}$  on mène un plan, celui-ci coupe les surfaces de saturation de l'hydrate  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  et du sel double  $D_{Fe}$ , ainsi que leur courbe d'intersection  $kl$ . Les courbes d'intersection de ce plan avec les deux surfaces de saturation représentent deux séries de solutions, dont les unes sont saturées de  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ , les autres de  $D_{Fe}$ , et comme toutes ces solutions sont représentées par des points

<sup>1)</sup> Ces Archives, (2), 14, 493, 1909.

dans le plan  $E.Li.D_{Fe}$ , elles peuvent toutes être constituées par de l'eau,  $Li_2SO_4$  et  $D_{Fe}$ .

C'est ce que l'on peut encore exprimer comme suit: les trois substances: eau,  $Li_2SO_4$  et  $(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  se comportent comme les trois composants d'un système ternaire.

Par contre, les trois substances: eau,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  et  $Li_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$  ne se comportent pas comme les trois composants d'un système ternaire. Car si l'on mène un plan par les points  $E$ ,  $Fe_7$  et  $D_{Li}$ , celui-ci ne coupe pas seulement les surfaces de saturation de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  et de  $D_{Li}$ , mais encore celle du sel double  $D_{Fe}$ . Il y a donc trois séries de solutions saturées, par  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $D_{Li}$  et  $D_{Fe}$ . Comme ces solutions sont toutes situées dans le plan  $E.Fe_7.D_{Li}$ , elles peuvent toutes résulter du mélange des constituants eau,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Li_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ . Mais comme le sel double  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$  ne saurait résulter du mélange des trois composants: eau,  $FeSO_4$  et  $Li_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ , à moins que le sel double ne se décompose, de sorte que les solutions contiendraient un excès de  $Li_2SO_4$ , le système en question n'est plus un système de trois composants invariables, mais un système de quatre composants.

Si l'on mène un plan par les points  $E$ ,  $D_{Li}$  et  $D_{Fe}$ , ce plan coupe la surface de saturation de  $D_{Fe}$  et  $D_{Li}$ ; les trois substances: eau,  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  et  $Li_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$  se comportent donc comme

les trois composants d'un système ternaire.

La projection dans l'espace peut être projetée d'une autre façon encore; si l'on choisit une projection orthogonale sur un plan parallèle aux arêtes  $E.Li$  et  $NH_4.Fe$  on obtient une figure analogue à la fig. 4 du travail cité tantôt, et où l'on n'a qu'à remplacer  $C$  et  $D_C$  par  $Fe_7$  et  $D_{Fe}$ .

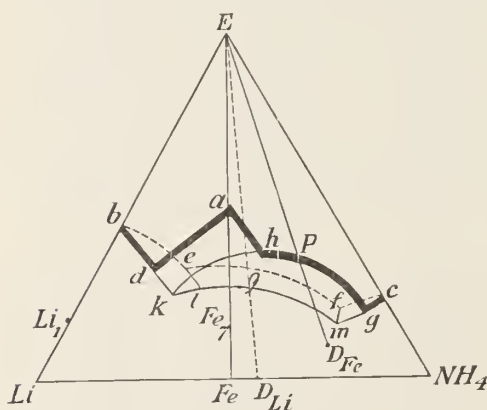


Fig. 2.

Nous parlerons d'une autre projection encore, représentée fig. 2. Que l'on imagine un plan, mené par l'arête  $Li.NH_4$  perpendiculaire-

ment au triangle  $Fe.Li.NH_4$ , puis, que l'on projette perpendiculairement à ce plan sur le triangle  $E.Li.NH_4$ . La projection se trouve alors tout entière dans le triangle équilatéral  $E.Li.NH_3$ ; le point  $Fe$  tombe au milieu du côté  $Li.NH_4$ , le point  $D_{Li}$  un peu plus à droite;  $Li_1$  se trouve sur le côté  $Li.E$ ,  $F_{e7}$  sur  $E.Fe$  et  $D_{Fe}$  dans le triangle  $E.Fe.NH_4$ .

Du moment que l'on connaît la composition d'une phase, on peut aisément reporter sa projection sur le triangle  $Li.E.NH_4$ . En effet, choisissant le point  $Li$  comme origine d'un système de coordonnées, la droite  $Li.NH_4$  comme axe des  $x$  et la droite  $Li.E$  comme axe des  $y$ , on trouve, pour une phase qui contient  $e\%$  d'eau,  $l\%$  de  $Li_2SO_4$   $n\%$   $(NH_4)_2SO_4$  et  $f\%$   $FeSO_4$ ,

$$x = n + \frac{1}{2}f \qquad y = e.$$

Si l'on calcule les valeurs  $x$  et  $y$  pour les solutions données dans le tableau 3, on trouve les rapports représentés dans la fig. 2, dans laquelle les lettres correspondent à celles de la fig. 1. Pour rendre la figure un peu plus facile à comprendre, j'ai tracé les courbes un peu plus près qu'il ne fallait de la droite  $Li.NH_4$ .

Les équilibres dans le système ternaire: eau,  $Li_2SO_4$  et  $FeSO_4$  sont indiqués dans le triangle  $Li.E.Fe$  par les courbes  $ad$  et  $bd$ ; la première représente les solutions saturées de  $FeSO_4.7H_2O$ , la seconde celles saturées de  $Li_2SO_4.H_2O$ . Les équilibres du système: eau,  $FeSO_4$  et  $(NH_4)_2SO_4$  sont représentés par les courbes  $ah$ ,  $hpg$  et  $gc$  du triangle  $E.Fe.NH_4$ ; la première est la courbe de saturation de  $FeSO_4.6H_2O$ , la seconde celle de  $D_{Fe}$  et la troisième celle de  $(NH_4)_2SO_4$ . Le point d'intersection  $p$  de la courbe  $hpg$  avec la droite  $E.D_{Fe}$  fait connaître la solubilité du sel double  $D_{Fe}$  dans l'eau pure.

Les trois courbes pointillées  $be$ ,  $egf$  et  $fc$ , situées dans le triangle  $E.Li.NH_4$ , représentent des courbes de saturation du système ternaire: eau— $Li_2SO_4$ — $(NH_4)_2SO_4$ ;  $be$  est la courbe de saturation de  $Li_2SO_4.H_2O$ ;  $egf$  celle du sel double  $Li_2SO_4.(NH_4)_2SO_4$ ; le point d'intersection  $q$  de cette courbe avec la droite  $E.D_{Li}$  représente la solubilité du sel double dans l'eau pure. La courbe  $fc$  est la courbe de saturation de  $(NH_4)_2SO_4$ .

Les courbes de saturation quaternaires, qui sont ainsi situées à l'intérieur du tétraèdre, sont figurées par les courbes en trait fin. Du point

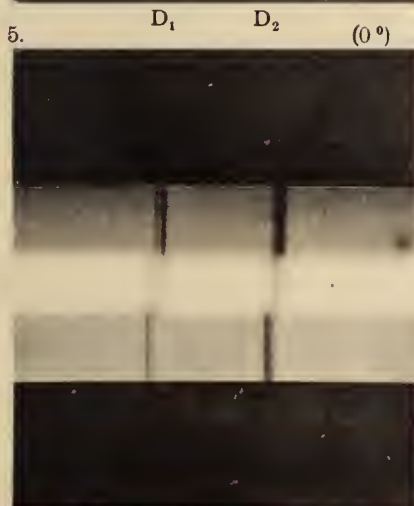
$k$  partent les courbes de saturation  $kd$ ,  $kh$  et  $kl$ , dont les deux premières aboutissent en  $d$  et  $h$  sur les faces du tétraèdre;  $kl$  est une courbe intermédiaire, car ses extrémités sont situées à l'intérieur du tétraèdre. Du point  $l$  partent également trois courbes: les courbes intermédiaires  $lk$  et  $lm$  et la courbe terminale  $le$ , qui aboutit en  $e$  sur la face  $Li.E$ .  $NH_4$  du tétraèdre. Enfin du point  $m$  partent encore trois courbes:  $mf$  et  $mg$  qui sont terminales,  $ml$  qui est intermédiaire.

On voit encore une fois dans la figure les projections des cinq surfaces de saturation, savoir

$bdkle$ ,	surface de saturation de	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$
$adkh$	"	"
$cgmf$	"	"
$hklmgp$	"	"
$elmfq$	"	"
		$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
		$(NH_4)_2SO_4$
		$DFe$
		$DLi$

Leyde, laboratoire de chimie inorganique.

---



D<sub>1</sub> D<sub>2</sub>

D<sub>1</sub> D<sub>2</sub>



7. (60°)



8. D<sub>1</sub> D<sub>2</sub> (60°)



9. D<sub>1</sub> D<sub>2</sub> (60°)



D<sub>1</sub> D<sub>2</sub>

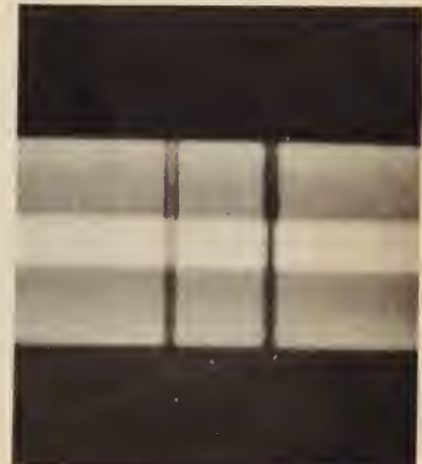
10. (45°)



11. D<sub>1</sub> D<sub>2</sub> (45°)



12. D<sub>1</sub> D<sub>2</sub> (39°)



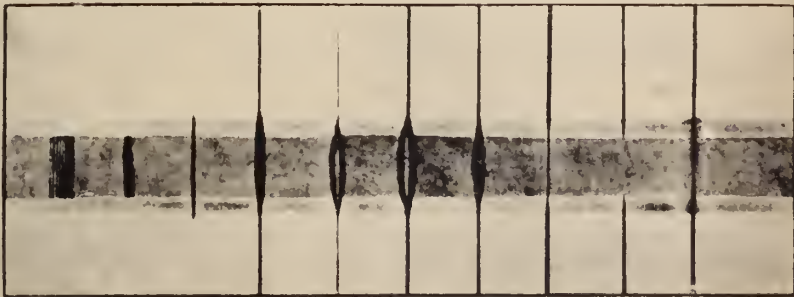
D<sub>1</sub> D<sub>2</sub>



13. (39°)



14. 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

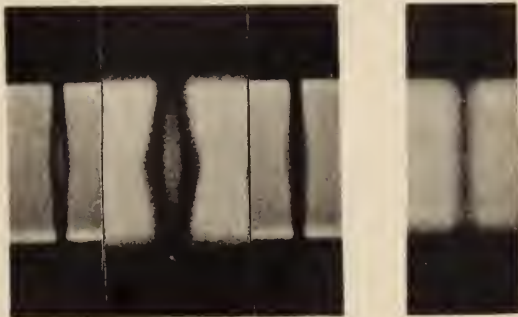


Types de raies dans les taches solaires. (Mitchell).

5, 6. raies élargies à centre clair. 7. raie élargie et affaiblie.

10. raie ailée („winged”)

15. 5<sup>1</sup> 6<sup>1</sup> 7<sup>1</sup> 10<sup>1</sup>



5', 6', 7'. Types de décomposition dans les champs hétérogènes.

10'. Superposition de composantes magnétiques.



# PROGRAMME

DE LA

## SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

À HARLEM

POUR L'ANNÉE 1910.

---

La 158<sup>e</sup> assemblée générale de la Société Hollandaise eut lieu le 21 mai 1910. 81 Directeurs et Membres y assistèrent.

En ouvrant la séance, le Président rappela, que son Altesse Royale, le Prince des Pays-Bas, duc de Mecklembourg, Protecteur de la Société, était empêché par son séjour à l'étranger d'assister à cette séance; lors de sa dernière visite à Harlem, S. A. R. en avait exprimé Ses regrets au Président et au Secrétaire. Ces sentiments d'amabilité, qui prouvent si clairement l'intérêt que S. A. R. porte à notre Société, furent hautement appréciés par nous et nous font espérer que l'année suivante nous pourrions de nouveau saluer S. A. R. à notre réunion.

Le Président commémora ensuite en termes chaleureux les Directeurs et Membres défunts: Dr. J. NIEUWENHUYZEN KRUSEMAN à Harlem, M<sup>e</sup>. C. M. RASCH à Harlem, Prof. Dr. N. W. P. RAUWENHOFF à Utrecht, Dr. G. J. W. BREMER à Rotterdam, Dr. M. GRESHOFF à Harlem, Prof. Dr. F. KOHLRAUSCH à Charlottenburg, Prof. Dr. E. PFLÜGER à Bonn, Prof. Dr. E. VAN BENEDEN à Liège et Sir WILLIAM HUGGINS à Londres, que la Société perdit dans le courant de l'année.

Après avoir souhaité la bienvenue aux Directeurs: Jhr. A. W. G. VAN RIEMSDIJK, Jhr. Mr. B. C. VAN MERLEN, WILLIAM SMITH, Dr. H. F. R. HUBRECHT, JULIUS C. BUNGE et M<sup>e</sup>. L. M. DE JONG SCHOUWENBURG, et aux Membres: Prof. Dr. C. WINKLER, Prof. Dr. R. SISSINGH, Prof. Dr. P. ZEEMAN, Prof. Dr. TH. BUSSEMAKER, Prof. Dr. A. A. NIJLAND, Prof. Dr. J. J. A. MULLER, Prof. Dr. G. A. T. MOLENGRAAFF, C. W. J. WESTERMAN, médecin, l'officier de marine G. F.

TYDEMAN et M. H. L. GERTH VAN WIJK, qui assistaient à l'assemblée générale pour la première fois, le Président donna la parole au Secrétaire, pour faire la lecture du rapport suivant sur les travaux de la Société depuis la dernière réunion annuelle.

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

Au sujet des travaux de notre Société pendant l'année qui vient de s'écouler, j'ai à dire d'abord, que la 1<sup>ère</sup> partie du Dictionary of Plant-namcs de M. GERTH VAN WIJK, contenant les noms latins depuis A jusqu'à K, a paru sous forme d'un gros fascicule in 4<sup>o</sup> de 710 pages.

La 2<sup>e</sup> partie aussi verra bientôt le jour, car nous en sommes déjà à la lettre V, s'étendant jusqu'à la page 1046. Si nous admettons que cette 2<sup>de</sup> partie sera de 800 pages, le 1<sup>er</sup> tome du Dictionnaire de M. GERTH VAN WIJK constituera un volume d'environ 1500 pages. A l'aide de cet ouvrage on pourra, connaissant le nom latin d'une plante figurant dans le dictionnaire, trouver immédiatement les noms anglais, français, allemand et hollandais de cette plante.

Pour donner une idée du labeur gigantesque effectué par notre honoré collègue, je prends au hasard un exemple, choisi dans la dernière feuille qui a passé par mes mains.

Pour la plante, connue en latin sous le nom de *Viburnum opulus*, et qu'en hollandais on appelle le plus souvent „geldersche roos" ou „sneeuwbal", le dictionnaire donne 43 noms anglais différents, 42 expressions employées en France pour désigner cette plante, 133 expressions dont se servent divers auteurs allemands et 36 noms hollandais.

Ce nombre n'est vraiment pas petit et pourrait donner à songer à ceux qui, poussés par des sentiments de patriotisme, désireraient voir remplacer les noms latins par des noms hollandais, allemands, anglais ou français.

Que ce dictionnaire n'est pas seulement utile au botaniste, mais présente aussi un grand intérêt pour le philologue, ce seul exemple le démontre suffisamment. Et pourtant, dans sa forme actuelle cet ouvrage n'aurait pas, pour le botaniste du moins, toute l'utilité que l'on pourrait désirer, vu l'énorme travail consacré à sa confection.

En effet, il arrivera assez rarement qu'un botaniste désirera savoir quel est le nom que le *Viburnum* porte dans une des langues modernes ; pour lui la plante est suffisamment spécifiée par son nom latin.

Les sentiments nationalistes dont je viens de parler, qui semblent pousser surtout les Français et les Anglais, et dans ces derniers temps aussi les Allemands et les Hollandais, à se servir de noms empruntés à leur langue maternelle, — même s'ils sont aussi peu distingués que „jeneverbladig veelhaar” (*Polytrichum juniperinum*) —, forcent le botaniste à posséder un dictionnaire, lui permettant de retrouver le nom latin, connaissant le nom donné à la plante dans une des langues modernes.

Car bien peu de mes confrères en botanique systématique sauront, que le mot anglais „gadrise”, le français „bois cornu”, l'allemand „Dampfbeere”, ou même le mot hollandais „swelkenhout” sont des dénominations pour le *Viburnum opulus*, que nous connaissons tous.

Aussi sommes-nous très reconnaissants à M. GERTH VAN WIJK, d'avoir bien voulu acquiescer au voeu de notre direction, de faire un second volume, très étendu, où les noms des plantes figurant dans son travail seraient classés de telle façon, qu'il soit possible de trouver le nom classique d'une plante par la recherche du nom moderne. J'espère que ce second volume aussi sera bientôt prêt.

Si notre Société a rendu par cette publication un grand service à la science botanique, elle lui en rendra certainement un tout aussi grand par la publication, récemment décidée, d'un travail qui est en voie de préparation, sous la direction de notre collègue M. MOLL.

Il s'agit de l'impression d'un manuscrit laissé par feu le Prof. C. A. J. A. OUDEMANS, c'est à dire d'un homme qui fut pendant plusieurs années membre de notre Société et un des premiers mycologues de l'Europe.

Ce mémoire est le fruit d'un travail patient de plusieurs années de ce chercheur regretté.

OUDEMANS puisa dans 300 à 400 ouvrages les données rassemblées dans son travail et relatives à toutes les moisissures, vivant en parasites sur les plantes de la flore européenne.

Il a combiné ces données en un gigantesque catalogue, classé d'après les plantes nourricières, et pour chacune de celles-ci suivant les organes, sur lesquels le champignon se présente; chaque donnée est d'ailleurs accompagnée des indications bibliographiques nécessaires.

Connaissant donc, dans un cas déterminé, la plante nourricière, on peut trouver immédiatement dans cet ouvrage, si l'on a déjà observé un champignon sur cette plante, et de plus où et par qui le parasite a été décrit.

Il ne sera sans doute pas nécessaire de vous prouver, que cet ouvrage n'a pas seulement un intérêt scientifique, mais que pour la pratique aussi il est d'une grande valeur, car vous n'ignorez pas, que ce sont précisément les moisissures parasites qui sont en grande partie la cause des maladies des plantes.

Le manuscrit de OUDEMANS était certainement destiné à l'impression, mais l'auteur n'en vit pas la publication. Il le légua à un de ses plus anciens élèves, M. le Prof. MOLL à Groningue, qui le céda à notre société pour le publier et se chargea volontiers de la direction de la publication. Cette tâche n'est pas aisée, car il s'agit non seulement de veiller à l'impression, mais encore de classer et de compléter une partie importante du manuscrit. Mais le soin précis que M. le Prof. MOLL met à ses travaux nous est une sûre garantie, que la société mènera également à bonne fin cette publication considérable.

De la botanique à la biologie générale il n'y a qu'un pas, et il convient donc de parler en ce moment de la scission proposée de nos Archives en une série pour les Sciences exactes et une pour les Sciences naturelles. Cette scission ne se fit pas encore dans le cours de cette année, où les Archives parurent comme à l'ordinaire.

La raison en est double. Tout d'abord, si la séparation avait déjà été introduite cette année, nous aurions dû élôturer la 2<sup>de</sup> série par le tome 14; or le chiffre 15, plus rond à nos oreilles, semblait préférable. En second lieu, nous avions l'intention de commencer la série biologique par la Bibliographie de M. SASSE sur l'ethnologie de notre patrie, et cette publication ne peut commencer que dans le courant de l'année, qui vient de s'ouvrir pour notre Société.

Passant de la partie biologique de nos occupations au domaine des Sciences exactes, nous devons mentionner en premier lieu, que le tome 12 des *Œuvres complètes de HUYGENS* est pour ainsi dire prêt à être distribué, de sorte que les Directeurs et Membres le recevront dans quelques semaines.

Ce tome contient le travail mathématique de HUYGENS des années 1652 et 1653, son mémoire, paru en 1654, sur le calcul approché du rapport du périmètre du cercle à son diamètre, où étaient annexées les solutions de quelques problèmes célèbres d'auteurs anciens; puis ce que l'on a pu trouver sur ces derniers sujets dans les manuscrits de HUYGENS des années 1657 à 1659, et enfin la lettre en latin, publiée par HUYGENS en 1656, pour combattre l'essai infructueux, tenté par

FRANCISCUS XAVERIUS AINSCOM, pour défendre son renommé maître GREGORIUS À SANTO VINCENTIO contre la critique pondérée, mais dans l'essence accablante, faite par HUYGENS, dans son premier écrit rendu public, de sa prétendue Quadrature du Cercle.

Tout comme dans le tome XI, on a ajouté au texte latin des écrits publiés par HUYGENS une traduction française. Tel est aussi le cas pour la partie du travail d'AINSCOM, qui se rapporte à la critique d'HUYGENS de la prétendue découverte de GRÉGORIUS, et qui ne put pas être laissée de côté, pour ne pas interrompre la suite du long tournoi scientifique, par lequel HUYGENS commença sa carrière publique.

Ce tome XII est encore une fois le fruit du travail incessant de notre honoré collègue KORTEWEG, aidé maintenant de M. le Prof. F. SCHUIJ à Groningue, nommé membre de notre Société il y a deux ans, et admis immédiatement dans la Commission de HUYGENS. Si la direction de ce travail est restée entre les mains de l'ancien Secrétaire, vous ne le considérerez pas comme un manque du nouveau à ses devoirs.

Si l'activité de notre Société dans ce domaine a été heureuse, si heureuse même que mon prédécesseur, dont l'état de santé s'est si heureusement modifié, pourra probablement voir encore l'achèvement de son œuvre, nous avons été moins heureux dans une autre publication que nous avons entreprise.

Je veux parler du journal de BECKMAN. Un examen plus détaillé du manuscrit, rendu possible par la comparaison de la copie de l'original, que M. DE WAARD à Middelbourg fit avec un soin digne de tous nos éloges, n'a pas confirmé la bonne opinion que nous nous étions faite de ce journal.

Le jury chargé de l'examen du journal, et composé de MM. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, BOSSCHA, KORTEWEG, LORENTZ, MEINSMAN et votre secrétaire, a émis à l'unanimité l'avis, qu'une publication intégrale ne serait pas justifiée. Jusqu'à quel point on pourra faire une publication abrégée, c'est ce que la commission est encore en train d'examiner.

Un travail, que vous apprécierez certainement tous, a été fait pour notre Société par M. le Dr. P. C. MOLHUYSEN, Conservateur de la Bibliothèque de l'Université de Leyde; vous en voyez devant vous le fruit sous forme d'un catalogue de notre bibliothèque.

Pour faire ce travail, il n'a pas seulement fallu cataloguer les ouvrages, mais encore les classer, de sorte que je crois être votre interprète à tous,

en exprimant ici en public mes remerciements à M. MOLHUYSEN, pour le service qu'il nous a rendus en faisant ce travail.

Il me reste encore à dire que nous avons reçu une seule réponse à la question de concours sur la sympathie et l'antipathie des horloges (question n°. II du programme pour 1909, p. XIV); la réponse, munie d'une enveloppe cachetée contenant le nom de l'auteur, fut remise à la commission, qui émettra son rapport dans cette séance.

Après avoir remercié le Secrétaire, le Président mit à l'ordre du jour la lecture des avis des membres de la commission dont il venait d'être question, et qui était composée des membres MM. Prof. Dr. D. J. KORTEWEG, Prof. Dr. H. KAMERLINGH ONNES et Prof. Dr. H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN. Ces membres se prononcèrent unanimement pour le couronnement de la réponse reçue et l'octroi de la médaille promise; on décida d'agir conformément à cet avis.

À l'ouverture du pli on constata que l'auteur du mémoire était M. le Dr. C. SCHOUTE, Kloosterpark 24, à De Bilt.

Puis, à l'invitation des Directeurs, M. le Dr. P. J. BLOK fit une conférence sur la culture des sciences dans le Royaume des Pays-Bas (1815—1830). Cette conférence sera publiée en entier (traduite) dans les Archives Néerlandaises, comme annexe à ce programme.

Enfin, on procéda à la nomination des Membres nationaux: MM. Prof. Dr. P. VAN ROMBURGH à Utrecht, Prof. Dr. C. PH. SLUITER à Amsterdam, J. J. VAN LAAR, Lecteur à Amsterdam et Dr. C. H. MOLHUYSEN, Conservateur de la Bibliothèque de l'Université de Leyde, et des Membres étrangers: MM. Prof. Dr. L. CAILLETET à Paris, Prof. Dr. J. FORSTER à Strasbourg et Prof. Dr. OSCAR HERTWIG à Berlin.

---

## QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI: JUSQU'AU 1<sup>er</sup> JANVIER 1911.

### I.

La Société demande une étude physico-mathématique du phénomène des vents de terre et de mer:

- a. dans le cas d'une côte indéfinie.
- b. dans le cas d'une langue de terre.
- c. dans le cas d'une île ronde.

## II.

La Société demande un aperçu critique des diverses théories des phénomènes thermo-électriques, en y ajoutant, si l'occasion s'en présente, de nouvelles considérations sur ce sujet.

## III.

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

## IV.

On demande des recherches expérimentales sur l'influence de l'âge d'un Sol (solution colloïdale) sur sa sensibilité (faculté de coagulation) pour les électrolytes. Cette étude doit se rapporter à divers sols et divers électrolytes.

## V.

On demande d'examiner l'influence que les radiations émises par le radium et d'autres radiations exercent sur la sensibilité d'un sol vis à vis des électrolytes.

## VI.

La Société demande un aperçu des galles de Phytoptides qu'on rencontre en Hollande, une description précise de leurs habitants, et des détails sur la vie de quelques espèces de Phytoptides.

## VII.

La Société demande une étude historico-critique et expérimentale de ce qu'on appelle la nutrition minérale de la plante. La partie principale de l'étude doit être constituée par les recherches analytiques personnelles, effectuées surtout sur des plantes indigènes de la Hollande. Les analyses des cendres doivent être préparées et effectuées conformément à l'état actuel de la physiologie botanique et de la chimie.

## VIII.

Il y a, comme on sait, deux manières de voir principales au sujet de la signification morphologique du cône de pin; suivant l'une c'est un

axe portant des sporophylles, donc une fleur femelle; suivant l'autre l'axe porte des axes latéraux, réduits à l'état d'éailles séminifères, aux aisselles de bractées et c'est donc une inflorescence.

La Société demande une étude historico-critique et expérimentale de l'allure des faisceaux libéro-ligneux dans le éone de pin, afin de pouvoir décider entre les deux manières de voir. Elle désire en même temps que l'on fasse une pareille étude de la fructification d'un nombre aussi grand que possible de groupes de conifères, dans le but de les comparer avec le éone de pin et d'en tirer des conclusions relatives aux rapports qu'ils présentent entr'eux.

---

DÉLAI: JUSQU'AU 1<sup>er</sup> JANVIER 1912.

### I.

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

### II.

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

### III.

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

## IV.

La Société demande qu'on recherche la signification primitive et le développement historique des cérémonies et des coutumes, d'usage antrefois, lors de la construction d'une maison ou actuellement encore en honneur, de préférence celles observées en Hollande.

## V.

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

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

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

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

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

## VI.

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

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

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

Les manuscrits des réponses ne seront pas rendus.

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

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

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

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

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

LA CULTURE DES SCIENCES DANS LE ROYAUME DES PAYS-BAS  
(1815—1830).

Discours prononcé à l'assemblée générale de la Société Hollandaise  
des Sciences du 21 mai 1910

PAR

le Prof. Dr. P. J. B L O K.

---

On peut dire que de tous temps les Hollandais ont pris une part considérable au développement des sciences, tant de celles qu'on appelle morales que de celles que l'on convient d'appeler naturelles. Dès qu'au commencement du 16<sup>e</sup> siècle, sous la direction d'hommes issus du cercle hollandais des „Broeders van het Gemeene leven” (frères de la vie commune), la science se fut libérée des liens étroits de la scolastique du moyen-âge, nous trouvons des noms de Hollandais, d'abord surtout dans le domaine des sciences morales. Les premiers noms qui nous viennent tout naturellement sur les lèvres sont ceux d'AGRICOLA, GANSFOORT, ERASME; ces noms seuls représentent déjà tout un monde d'idées; ceux de JUSTE LIPSE et JANUS DOUSA inaugurent une série longue et glorieuse; les médecins HADRIANUS JUNIUS et PETRUS FORESTUS sont au premier rang des adeptes de la science dans la seconde moitié de ce siècle. Si l'université de Louvain, au moyen-âge le centre scientifique des Pays-Bas depuis sa fondation en 1425, finit par rester en arrière dans la marche rapide du développement des sciences, la jeune université de Leyde, et à un moindre degré les autres universités des Pays-Bas septentrionaux, gardent tout son éclat au flambeau qui venait d'être allumé. Sous l'action d'une assez grande liberté d'enseignement, rare à cette époque, elles exercent une puissante influence sur toute l'Europe, qui de tous côtés envoie vers notre République sa jeunesse avide de s'instruire, pour s'y mettre aux pieds des maîtres admirés dans toutes les branches de la science. Comment vous citer dans ce rapide aperçu les noms de tous ces hommes illustres, qui ont représenté dans nos uni-

versités les sciences les plus diverses? Les annuaires de la science universelle vous les nomment sur toutes les pages.

Mais il y a à ce propos un autre point à considérer. Lorsque notre grand prince MAURICE, doué d'un sens pratique remarquable, eut accordé son puissant appui au développement des sciences mathématiques et physiques, et que le génie de DESCARTES, par sa résidence dans notre pays, eut contribué fortement à la pratique de la science dans le cercle étendu des régents et marchands fortunés, il se développa dans nos contrées, à côté de la science universitaire officielle, qui avait ses ramifications dans les nombreux établissements d'enseignement supérieur de nos villes, une activité scientifique remarquable, qui tenait fort du dilettantisme. A cette époque et plus tard encore les autorités académiques regardaient souvent avec dédain et même avec un arrogant mépris cette science d'amateur, qui nulle part ne fleurit autant que chez nous au 17<sup>e</sup> et au 18<sup>e</sup> siècle. Je ne parle pas ici de ces savants placés en dehors des universités, qui remplirent d'admiration des étrangers de passage dans notre pays comme MONCONYS et SORBIÈRE au 17<sup>e</sup> siècle, UFFENBACH et HALLER au 18<sup>e</sup>; je pense aux véritables amateurs de science, à ces collectionneurs d'instruments ou de curiosités plus ou moins scientifiques, à ces nombreux „mercatores sapientes" et riches régents, qui chez eux faisaient eux-mêmes des expériences et songeaient aux mystères de la science ou bien fournissaient à d'autres les moyens de la pratiquer. Qui refusera de reconnaître qu'à ce point de vue CHRISTIAAN HUYGENS dut beaucoup à son père CONSTANTIN; LEEUWENHOEK aux régents de Delft dont il était l'huissier; WAGENAAR aux collectionneurs de livres et manuscrits sur notre histoire; LYONNET à ses nombreux amis et collectionneurs d'insectes et coquillages? N'est ce pas parmi ces savants amateurs que nous trouvons des chimistes comme PAETS VAN TROOSTWIJK et les membres de sa société des „Amsterdamsche scheikundigen"? Mais pourquoi parler d'eux au sein de notre Société, puisque celle-ci est précisément issue de ce cercle nombreux d'amateurs généreux, veillant ensemble aux intérêts de la grande cause, la cause de la science, dont, à ce que disent nos premières annales, „les progrès ont une influence si considérable sur la prospérité générale du pays et de la nation".

Nulle part au monde on n'a vu réunis dans un si petit espace un aussi grand nombre de sociétés fondées par des amateurs de la science; nulle part on n'a rassemblé de collections aussi précieuses. Mais c'est aussi dans notre pays que se réalisait une condition essentielle, celle de

posséder des hommes qui voulaient bien sacrifier à cette cause leur temps et leur argent. Cette condition était en effet parfaitement remplie dans notre République, riche et florissante pendant le 17<sup>e</sup> et le 18<sup>e</sup> siècle. C'est grâce à cela qu'à la fin de ce dernier siècle, dans les premières années de notre déclin, pendant le désarroi politique des années voisines de 1800, et même dans les premières années du 19<sup>e</sup> siècle, en pleine décadence de notre prospérité, au milieu du bouleversement de nos institutions politiques et sociales, les sciences continuèrent encore à être pratiquées chez nous. Elles continuèrent, mais n'avancèrent pas! Le relâchement général, la décadence devaient aussi se manifester dans ce domaine. Si VAN MARUM représentait encore glorieusement la Société Teyler et la nôtre; que le jeune UILKENS, de Groningue, promettait beaucoup comme physicien et astronome; que D. J. VAN LENNEP, à côté des allemands RUHNKENIUS et WYTTENBACH, travaillaient encore à la gloire de la philologie néerlandaise; que S. J. BRUGMANS honorait encore la zoologie, J. M. KEMPER les sciences politiques et juridiques, VAN SWINDEN les mathématiques, et le cercle de chimistes d'Amsterdam, cité tantôt, la chimie „hollandaise”, il est incontestable que l'âge d'or était passé, et c'étaient la médiocrité, même les capacités inférieures à la moyenne qui régnaient en maître.

Puis vint la domination Napoléonienne effective, qui, après les années humiliantes d'indépendance nationale apparente, mit fin au relèvement de la nationalité, dans le domaine des sciences comme dans les autres, relèvement que le grand-pensionnaire SCHIMMELPENNINCK et le roi LOUIS venaient à peine d'inaugurer. Si SCHIMMELPENNINCK, réalisant les idées des fondateurs et directeurs de la „Maatschappij tot Nut van 't Algemeen”, avait beaucoup fait pour l'enseignement populaire, le roi LOUIS préposa en 1808 une commission à la revision de l'organisation, certainement sur-année, de nos vieilles universités. Dans les domaines des sciences en général il attendait tout de la centralisation, imitant en cela de loin son frère l'Empereur. Il fonda en 1806 une Direction des Arts et des Sciences, à la tête de laquelle il plaça le savant JOHAN MEERMAN; il fonda en 1808 <sup>1)</sup>, sur les avis du mathématicien VAN SWINDEN, du physicien VAN MARUM, du littérateur DE BOSCH et de l'historien STUART l'Institut Royal des Sciences, qui, destiné à comprendre toutes les organisations scientifiques et à devenir, à l'instar

<sup>1)</sup> Procesverbaal Kon. Inst., 1808.

de l'„Institut de France”, le centre d'une nouvelle vie scientifique de la nation hollandaise, ne devint en somme qu'une nouvelle société, comme il y en avait déjà tant chez nous, mais maintenant une société officielle, fondée par l'état.

L'annexion à la France eut pour conséquence que la surveillance d'état, inaugurée par le roi Louis, la direction centrale de l'état dans le domaine des sciences, s'étendit considérablement, conformément à la volonté du puissant dominateur, et cela aux dépens de la liberté, sans laquelle aucune science ne peut réellement se développer. Les conditions malheureuses dans lesquelles se trouvait la nation, la tyrannie du gouvernement entravèrent encore plus ce libre développement. Voici en quels termes TH. VAN SWINDEREN parle de cette époque, dans la première réunion de sa Société physique et chimique de Groningue, après le rétablissement de la constitution. <sup>1)</sup> Il y aurait, dit-il, „bientôt un arrêt complet dans la pratique de toutes les sciences, puisque les riches, qui jusque-là les avaient soutenues de leur argent, devaient maintenant employer ces fonds à payer les frais de la guerre, et tous les jeunes gens d'avenir, au lieu de pouvoir vouer leurs forces aux sciences, devaient sacrifier leur vie au dominateur.” „Les savants”, continue-t-il, „en général ceux qui” — c'est un professeur qui parle — „se vouaient exclusivement à la civilisation, à l'instruction, à l'anoblissement du genre humain, étaient peu ou point rétribués. La liberté de la presse, si nécessaire pour le libre développement de la science, était complètement suspendue; l'importation des livres était sérieusement entravée; l'étude des sciences juridiques et politiques, considérée comme dangereuse pour la monarchie, était enfermée dans des limites sévères; l'enseignement dans toutes ses branches était réduit au strict nécessaire.”

Pendant la domination napoléonienne KEMPER avait déjà eu le courage de parler dans le même sens que VAN SWINDEREN, dans la séance de la Société Hollandaise des Beaux-Arts et des Sciences, lorsque le 26 septembre 1812 il défendit <sup>2)</sup> l'esprit national, le sentiment de nationalité hollandaise contre la tyrannie française, lorsqu'il combattit pour la science vraiment libre contre une science qui ne vise que l'„utilité pratique”, qui ne tient compte que des services qu'elle peut rendre à l'état dans les circonstances actuelles, qui n'a d'autre objectif que l'intérêt momentané de l'état. C'est en des termes presque aussi courageux

<sup>1)</sup> Recensent ook der Recensenten, VII (1814), II, pp. 265 et suiv.

<sup>2)</sup> Verhand. en Redev., II, p. 46 et suiv.

que s'exprima VAN DER PALM, dans son mémorable discours académique latin de 1812 <sup>1)</sup>, qui lui attira une sérieuse remontrance du sous-préfet.

Dans ces jours sombres, ces hommes de la science furent pour ainsi dire seuls à oser élever la voix contre le tyran, pour lui faire entendre la voix de ceux, qui considéraient le principe de la liberté comme le premier de tous les principes. Ils ne se courbèrent pas humblement devant lui, comme tant d'autres de notre nation, et non des moindres; ils ne se laissèrent pas éblouir par l'éclat de l'autorité impériale, ni arrêter par la crainte de perdre leur fonction, ou même leur liberté personnelle, pour défendre ce qu'ils considéraient comme le bien le plus cher de la nation assujettie et de l'humanité en général: la science libre et l'esprit national. Comme de véritables hommes de science ils ne craignaient pas de dire ce qu'ils pensaient, même en ces temps où le seul fait de penser rendait déjà suspect, où la presse était vinculée et la parole étouffée, où une morne résignation semblait préparer tous à une honteuse déchéance de notre nationalité. Gloire à ceux qui ont eu cette audace! Gloire à ceux qui ont tenu haute la bannière de la science libre en ces années d'oppression! Ils nous ont tous donné un exemple digne d'imitation, si un jour — quod di avertant — ces temps revenaient pour nous ou pour notre postérité.

Malheureusement l'auditoire auquel ils s'adressaient était trop restreint pour que leurs paroles eussent une grande influence, bien qu'elles eussent contribué à la préparation de la résistance, qui bientôt se manifesta. Pour NAPOLÉON, l'ennemi de tout ce qui avait un air d'idéologie, c'était à son utilité pratique seule que l'on mesurait la valeur de toute science. Le qualificatif injurieux de „savant en chambre” fut étendu bien au-delà de ses véritables limites, et, ainsi que cela se passe souvent, toute science, qui ne trouvait pas immédiatement son application pratique, fut considérée comme une science de perdition. Or, NAPOLÉON avait le talent de se faire obéir; l'„esprit de l'administration”, comme a dit si bien KEMPER, était pénétré de sa volonté; les décrets impériaux et les lois, les adresses, les mandements aux fonctionnaires étaient imbus de son esprit; la suppression de la section des sciences politiques et morales à l'Institut et de l'enseignement du droit naturel, du droit public et du droit des gens à l'université, le privilège ouvertement accordé à l'enseignement des branches pratiques et techniques en étaient

---

<sup>1)</sup> BEETS, Versl. en Meded. Kon. Akad., 3<sup>e</sup> sér., IX, pp. 164 et suiv.

la preuve, et le fait, que les quelques publications périodiques qui avaient subsisté ne contenaient presque plus que des travaux dans le domaine des sciences naturelles, en était la conséquence. L'effet s'en fit de plus en plus sentir: l'étude de l'antiquité, des lettres en général, la pratique des sciences spéculatives diminuèrent sensiblement en ces quelques années, la science juridique devint une simple connaissance de lois, la science historique une aride classification chronologique des faits, avec une représentation tendentieuse du passé; l'étude des sciences naturelles se fit avant tout avec un but pratique.

Je sais bien que même de nos temps de pareilles idées sont encore en cours. Je n'ignore pas qu'aujourd'hui encore parmi nos hommes de sciences il y en a quelques-uns, très peu j'espère, qui demandent tout d'abord quelle est, sinon l'utilité immédiate des recherches scientifiques, tout au moins leur utilité tangible, et qui n'ont que du dédain pour les sciences de pure spéculation, qu'ils considèrent comme inférieures. A eux-là je voudrais montrer quelles furent, pendant la période heureusement courte du triomphe de leurs idées, les conséquences de leur aberration: l'esprit de banalité sans aucune idée élevée; l'asservissement, l'écrasement de la science par l'étroitesse des idées, tels furent les résultats, et non les moins funestes, de l'application de ce principe néfaste. Ici encore s'applique la fière devise d'OLDENBARNEVELT: „Liever verheerd dan verknecht” (plutôt maître que valet).

Mais ce n'est pas de ce principe qu'il s'agit ici, ni de ses conséquences. Nous avons à parler du temps qui succéda à cette période. La bataille de Leipzig et celle de Waterloo mirent fin définitivement à la domination napoléonienne, et grâce à VAN HOGENDORP et les siens, grâce aux hommes courageux de novembre 1813, notre pays sut sauver son entière indépendance du chaos, qui menaça de se produire après la chute de NAPOLÉON. La direction générale des affaires de notre pays — dois-je vous le rappeler? — incombait directement au Prince Souverain, plus tard le roi GUILLAUME 1<sup>er</sup>, l'héritier des hautes traditions de la Maison d'Orange.

Le roi GUILLAUME 1<sup>er</sup> eut évidemment ses défauts, et ces défauts nous ont coûté cher, même dans le sens littéral du mot; mais, comme je l'ai déjà prouvé à diverses reprises,<sup>1)</sup> ses grands mérites pour notre état, notre société, notre peuple, doivent être ouvertement reconnus. Quoi

<sup>1)</sup> Geschiedenis, t. VII, l. XII.

que l'on ait à lui reprocher, c'était un homme qui savait ce qu'il voulait et, ce qui vaut mieux encore, persistait dans une volonté une fois exprimée, un peu trop peut-être; c'était un gouverneur, si ce n'était pas un chef idéal de l'état. Appuyé par plusieurs hommes, pénétrés comme lui de l'esprit national hollandais, dès son avènement au trône il mit la main à l'œuvre, l'œuvre de réorganisation, l'œuvre de reconstruction de l'état et de la nation. Avec une activité et une énergie sans égales il sut, comme chef suprême, réaliser dans le cours de son règne, beaucoup de réformes pour lesquelles actuellement encore nous devons être reconnaissants.

L'état de la science aussi devint presque immédiatement l'objet de ses soins et durant tout son règne il ne cessa de lui accorder sa protection tant qu'il put. Conseillé par des hommes comme FALCK, KEMPER, VAN DER PALM, VAN LENNEP, BRUGMANS, VAN SWINDEN, VAN MARUM, les BOSSCHA, les CONRAD, BLANKEN, il prit ou fit prendre des mesures énergiques pour enrayer dans ce domaine aussi la décadence de notre esprit national et faire revivre le goût pour la science.

Le rétablissement de notre indépendance nationale et le réveil de notre esprit national durent avoir par eux-mêmes presque nécessairement une influence salutaire sur la pratique des sciences. Mais pour cela il fallait rompre avec le système antipatriotique de „subordination et de passivité”, comme KEMPER <sup>1)</sup> l'appelait; ensuite, comme avant tout il était nécessaire de mettre de l'ordre dans un régime embrouillé et suranné, il fallait réorganiser l'enseignement scientifique aux universités, conformément au principe vraiment hollandais du libre développement; il fallait encore assurer à la science en général et aux instituts scientifiques une pleine liberté d'action; il fallait enfin rétablir la liberté complète de manifestation de la vie scientifique par la parole et par les écrits, ainsi que la libre importation des livres, l'ancienne gloire de la Hollande dans le domaine de l'imprimerie et du commerce des livres. C'est animé de cet esprit, qu'un mois et demi déjà après son retour (18 janvier 1814) le Prince Souverain institua une commission, chargée d'examiner les moyens d'avancement des arts et des sciences. Le courageux patriote VAN DER DUYN DE MAASDAM, savant distingué et versé dans diverses sciences, devint président de cette commission, qui compta comme membres, outre les professeurs TOLLIUS, KEMPER, VAN LENNEP,

<sup>1)</sup> Verhandelingen, II, p. 124.

et notre illustre VAN MARUM, des savants à culture générale comme le baron COLLOT D'ESCURY VAN HEINENOORD et BOERS, auxquels furent adjoints comme adviseurs et correspondants le Mécène VAN SPAEN VAN BILJOEN, le distingué A. G. CAMPER, digne fils d'un père illustre, et le savant professeur de Groningue MUNTINGHE.

Ce sont eux que l'on peut considérer comme les pères de cet Arrêté Royal du 2 août 1815, sous les auspices duquel les plus anciens d'entre nous ont fait leurs études académiques. Ce décret, dont l'honneur revient en tout premier lieu à l'éminent secrétaire d'état FALCK et à KEMPER, se distingue par un esprit de liberté, comme il en faut à tout enseignement, et par une largeur de vues que l'on a souvent vantée. Il est naturel qu'après un demi-siècle elle était surannée — c'est le sort de presque toutes les lois — mais la loi de 1876, calquée sur un modèle allemand, réglementant tout et mettant tout au même moule est bien inférieure au décret de 1815, et embarrasse continuellement ceux, qui sont chargés de l'exécuter. Trois universités — après l'organisation (1816) de l'enseignement supérieur sur la même base dans les provinces méridionales il y en aurait six — et plusieurs athénées, répartis sur tout le pays, qui tous seraient progressivement outillés et convenablement munis des bibliothèques, collections et laboratoires nécessaires, deviendraient des foyers de science; des savants étrangers de grand renom seraient, comme par le passé, attachés à ces établissements pour en relever l'éclat et pour venir en aide aux ressources scientifiques nationales, qui avaient vraiment besoin d'être renforcées et complétées. Avec une libéralité, qui dans les circonstances et pour cette époque était réellement magnifique, le roi GUILLAUME a donné le nécessaire à ces établissements, parfois de ses propres moyens, convaincu qu'il était de la grande importance qu'un enseignement supérieur florissant devait avoir pour l'avenir de la nation. Ses propres trésors, restes des précieuses collections de son père, il les céda aux musées et aux laboratoires; il accorda des subsides pour la réalisation d'idées scientifiques et pour des recherches savantes; il fonda de nouvelles collections de nature scientifique et suivit avec intérêt leur développement; il nomma des hommes de renom aux chaires nouvelles ou vacantes, témoigna son admiration pour leur activité et les encouragea, en mettant à leur disposition des fonds pris dans sa propre caisse; il engagea à mettre des questions au concours et décerna des bourses d'études.

Tout cela il ne le fit pas seulement dans les provinces du nord, où il

était beaucoup question du rétablissement et du développement de ce qui existait auparavant, mais encore dans le sud, où la science était en décadence par les entraves des régimes espagnol et autrichien, où l'université de Louvain, la seule qui existait dans ces provinces, avait disparu après de longues années d'oppression de la liberté scientifique, où l'enseignement était négligé avec intention, où il était resté tout au plus un pâle reflet des connaissances françaises. Demandez seulement aux Belges ce dont ils sont redevables à GUILLAUME I dans ce domaine, et vous n'entendrez que des paroles de reconnaissance, jointes il est vrai au reproche injuste, que tout était arrangé sur un modèle hollandais, formé à la hollandaise.

Reproche immérité en effet. Qu'y avait-il en Belgique qui pût servir de base à un nouvel édifice scientifique? L'institut de Louvain, bien plus délabré encore que nos universités? L'institut des Sciences de Bruxelles, formé suivant un modèle français? Les lycées de l'époque française, uniquement adaptés à des besoins pratiques? Le roi GUILLAUME I voulut constituer une nation par la fusion des Pays-Bas septentrionaux et méridionaux, un état qui servirait à l'Europe de rempart contre la France et l'esprit français, ainsi que le voulurent les puissances, qui réunirent les provinces du Nord et du Sud, en donnant le Sud au Nord comme „accroissement de territoire.” Le caractère de cette nation, de cet état, devait être nécessairement hollandais, e. à d. hollandais du Nord, car ce n'est que dans les provinces du Nord que la nationalité pouvait être rétablie, qu'un état suranné pouvait être réformé; dans le Sud, les derniers siècles avaient vu s'éteindre toute énergie nationale et plus encore que chez nous l'état y était devenu une antiquité vermoulue.

Le noble projet ne se réalisa pas; l'état néerlandais n'eut pas assez de force vitale, le nouveau peuple à fusionner n'atteignit pas sa maturité; mais que dans son existence éphémère le royaume des Pays-Bas ait eu un caractère hollandais septentrional, c'est là une conséquence naturelle des circonstances, qui ont présidé à sa constitution, et la science dans ce royaume devait nécessairement porter le même cachet. Quels noms la Belgique, depuis la milieu du 17<sup>e</sup> siècle, avait-elle à opposer à la longue série de grands hommes, que la République des Provinces Unies pouvait citer dans tous les domaines de la science? Un seul, celui des VAN HELMONT — dont le plus jeune ne put s'accoutumer à l'atmosphère de torpeur, qui pressait sur les Pays-Bas espagnols après 1648, et vint se fixer à Amsterdam — luit comme une étoile solitaire dans

les plus épaisses ténèbres. Ce n'est qu'au commencement de cette période que le gouverneur, l'archiduc Léopold d'Autriche, put sauvegarder les derniers vestiges des sciences, jadis si florissantes, et du dilettantisme scientifique. Mais bientôt tout sombra dans la mare de l'ignorance, dans le gouffre d'impuissance morale, et tout ce qui éprouvait encore le besoin de pratiquer la science libre passa en France ou dans la République. Ainsi donc, dans ces régions tout était à réédifier à partir de la base et les matériaux aussi bien que le plan devaient venir du nord. C'est pourquoi nous parlons ici toujours et exclusivement de hollandais du Nord, de science hollandaise du Nord, bien que le Roi, malgré son antipathie invétérée pour tout ce qui était français, ne fermât pas les yeux pour tout ce que la science et la civilisation françaises pouvaient apporter, ne fût-ce que comme auxiliaire, au développement de la nationalité qu'il voulait fonder.

Lui aussi a compris que la science doit éveiller de l'intérêt en dehors des universités, en dehors des établissements scientifiques officiels. L'„Institut d'Amsterdam", qui durant l'annexion à la France n'avait fait que languir, avait immédiatement demandé au Prince Souverain d'être confirmé et doté; il avait demandé aussi une réforme de son organisation défectueuse, dont le Prince se montra d'ailleurs peu satisfait, lorsqu'il en fit personnellement connaissance. Ce n'est qu'en avril 1816 que le nouvel établissement fut reconstitué et devint l'„Institut Royal Néerlandais des Sciences, Lettres et Beaux-Arts", qui, divisé en quatre classes — sciences mathématiques et physiques; littérature et histoire nationales; littérature, philosophie et histoire générales; beaux-arts — „était destiné à travailler au perfectionnement des sciences, de la littérature et des beaux-arts, tant par ses propres recherches et découvertes que par le soin qu'il mettrait à rassembler les recherches et découvertes faites ou encore à faire dans le royaume même comme dans les autres pays." Le beau costume officiel des académiciens, copié sur celui des académiciens français, portant „une branche de laurier" brodée sur l'„habit noir", avec „le gilet, le pantalon et les bas de soie noire," fut dédaigneusement supprimé, comme étant des choses „dont le luxe pompeux ne convenait pas à des savants et bien le moins à un savant hollandais," comme on le disait fièrement — quelques-uns avec regret — en sacrifiant tous ces beaux ornements.

A côté de ces institutions scientifiques officielles, les sociétés scientifiques particulières continuèrent à exister; ainsi notre Société, qui dans

toutes les années de la domination française n'ajouta qu'un tout petit volume à sa respectable série de tomes volumineux, et, si elle trouva chaque année de nouveaux membres, dans la période de 1806 à 1814, ne put trouver qu'en 1812 quelques nouveaux directeurs; mais grâce à l'appui de son nouveau Protecteur, le Prince Souverain, bientôt le roi GUILLAUME I, elle put de nouveau avoir confiance dans l'avenir. Cet appui le Roi ne l'accorda pas seulement à notre Société, mais à beaucoup d'autres, en Belgique comme ici.

L'avenir a-t-il répondu à l'attente? Telle est la question à laquelle je me suis proposé de répondre.

Certes les espérances étaient belles, trop belles même. Lorsque l'idéaliste KEMPER commémore en novembre 1815 <sup>1)</sup> dans un discours solennel l'heureux rétablissement de l'université de Leyde et oppose ce rétablissement à ce qu'il appelle dédaigneusement les „nouveautés étrangères des dernières années”, se réjouissant du réveil des principes nationaux et de la liberté traditionnelle, dans le domaine des sciences comme dans les autres domaines, il fait remarquer qu'à présent la voie de la science est de nouveau ouverte pour tous, que le „changement bien-faisant”, le „rétablissement amélioré” des vieux principes, qui avaient fait leurs preuves, seraient une nouvelle source de vie. Et durant les années de l'existence du Royaume Uni le nombre de ceux, qui cherchèrent le salut scientifique et en même temps une récompense de leurs études sous forme d'un emploi, je veux dire le nombre des étudiants de nos universités fut plus que doublé. <sup>2)</sup> Des hommes comme KEMPER et BRUGMANS, WYTENBACH et DU PUI, VAN DER PALM et REINWARDT, BAKE et DE GELDER, GEEL et HAMAKER à Leyde, HERINGA, DE RHOER, MOLL et VAN HEUSDE à Utrecht, UILKENS et VAN HALL à Groningue, WARNKÖNIG et THORBECKE à Gand, KINKER, VAN REES et VAN LIMBURG BROUWER à Liège, CLAAS MULDER à Franeker, D. J. VAN LENNEP et BOSSCHA à Amsterdam, AD. QUÉTELET à Bruxelles, pour ne citer que ces noms là, ne sont pas encore oubliés. Leurs noms ne sont pas liés à de grandes découvertes, ayant étonné ou révolutionné le monde; ils se sont simplement distingués par leurs connaissances approfondies, chacun dans plus d'une branche. Dans tous les cas on peut dire, que

<sup>1)</sup> *Verhandelingen*, II, p. 117 et suiv.

<sup>2)</sup> Il s'éleva de 702 en 1818 à 1444 en 1830 dans les trois universités du Nord. Voir TELLEGEN, *Staatk. en Staathuishoudk. Jaarb.*, 1865, p. 196 et suiv.

contrairement à la période qui la précédait immédiatement, celle-ci a été riche en hommes de grandes capacités et d'activité fructueuse, qui ont eu sur leurs contemporains une influence considérable. Il est indubitable qu'ils se sont trouvés au niveau auquel la science se trouvait en général à cette époque. Quelle que soit la partie du monde civilisé vers laquelle on porte ses regards, nulle part cette période ne se distingue par de nouvelles découvertes, ni par de nouvelles voies où la science se soit engagée, ni dans le domaine des sciences morales, ni dans celui des sciences physiques. C'est plutôt une époque de sérieux développement scientifique, à base philosophique, aux idées larges, se propageant dans tous les milieux; c'est l'ère de savants comme ALEXANDRE VON HUMBOLDT, le naturaliste vulgarisateur, au goût fin et poétique, déployant largement ses ailes, portant son activité dans plusieurs domaines; comme le brillant GEORGE CUVIER, l'homme de l'étude anatomique bien comprise, en même temps, selon le cœur de NAPOLÉON, violent adversaire de la liberté dans les recherches scientifiques; comme DE CANDOLLE le vieux, le grand homme de la botanique systématique; comme GOETHE, le grand naturaliste amateur; comme FICHTE, le philosophe aux idées plutôt larges que profondes. C'était plutôt une ère préparatoire à de grandes choses qu'une ère riche en grandes choses. Et dans cette ère les savants néerlandais de cette époque, s'ils n'étaient pas à la tête du mouvement scientifique, y occupaient du moins une place fort honorable. Il ne faut pas chercher parmi eux un génie développé dans une seule direction, un homme qui s'applique à une seule branche ou à une partie d'une branche, pour y travailler de tout son pouvoir, de toute l'énergie qui est en lui. C'est l'époque des idées générales humanistes, empreintes d'une philosophie religieuse, de FICHTE, des „Grundwahrheiten der Wissenschaft" de KRAUSE; l'époque de la réaction contre des études d'un praticisme exagéré, contre une science dont la pratique est le seul objectif; c'est l'époque d'une formation scientifique largement comprise, de la renaissance de l'idéal, de la vue philosophique des choses; l'époque d'un WILHELM VON HUMBOLDT en Allemagne, d'un VICTOR COUSIN en France, d'un PHILIP WILLEM VAN HEUSDE chez nous.

Mais, si telles étaient les bases, quels furent les résultats de la nouvelle organisation dans le domaine des sciences dans notre pays, durant les années de 1815 à 1830? En posant cette question on ne doit pas perdre de vue qu'il s'agit d'une période de 15 ans seulement, et que sont quinze ans quand il s'agit de juger des résultats d'une organisation

scientifique? A moins que, ce qui n'est certainement pas le cas, ces années constituent une ère de brillante prospérité ou de profonde décadence. Heureusement nous pouvons consulter l'opinion des contemporains vers la fin de cette époque. Lors de la discussion du budget de l'état à la fin de l'année 1827, la situation de l'enseignement supérieur qui, dans la pratique des sciences, occupe une place particulièrement importante, fit l'objet de débats dans la Seconde Chambre du Royaume Uni.

De nombreuses plaintes se firent entendre. On se plaignit de la préparation mathématique insuffisante des étudiants à leur entrée à l'université, du nombre trop élevé de cours, exigeant pour l'enseignement des dépenses trop élevées, du peu de zèle des fils indisciplinés des muses, de l'extension que prenait la caste maudite des répétiteurs, de l'organisation insuffisante des universités, surtout de celles du Sud; on parla d'autre part de l'élévation constante de certains comptes du budget, notamment au profit de Leyde, qui avait pris sous la loi de 1815 une place privilégiée, et était de plus en plus considérée, comme par le passé, comme université d'état. Le Gouvernement répondit qu'il faisait ce qu'il pouvait. Il avait, dans les derniers temps, consacré des soins tout particuliers aux mathématiques, à la chimie et à la mécanique; il avait recommandé de donner une importance plus grande aux mathématiques dans l'enseignement préparatoire, de sorte que l'idée, que les écoles latines ne devaient servir qu'aux études classiques, n'était pas partagée par lui; en 1825 il avait créé à toutes les universités des chaires de chimie et de mécanique. Il fit observer que la science dans les Pays-Bas pouvait se mesurer avec celle des autres pays, ce que d'ailleurs personne ne contestait.

Il reconnaissait néanmoins, qu'il y avait encore bien des choses à faire. Le 18 avril 1828 le Roi nomma une Commission Académique, à laquelle furent soumises à l'examen un grand nombre de questions relatives à l'enseignement supérieur. Ces questions, dont plusieurs pourraient encore être soulevées maintenant, ne touchaient pas à la base une fois admise de l'enseignement scientifique, mais se rapportaient à des modifications possibles à apporter aux arrêtés royaux de 1815 et 1816. Elles donnèrent lieu à des discussions sérieuses, aussi bien au sein même de la commission qu'au dehors. C'est à ces discussions que nous devons entre autres les „Considerations” <sup>1)</sup>, d'ordre essentiellement pratique, de

<sup>1)</sup> H. W. TYDEMAN, Consideratiën, Leyden, 1828

H. W. TYDEMAN à Leyde, les lettres spirituelles, publiées sans nom d'auteur, de BAKE à GEEL, sur l'„Université et l'Enseignement Supérieur" <sup>1)</sup>, et spécialement les excellentes „Lettres sur la nature et le but de l'enseignement supérieur" de VAN HEUSDE <sup>2)</sup>, le philosophe connaisseur de nos besoins scientifiques de cette époque.

Ce dernier se dressa avec force contre ceux qui, à ce moment déjà, demandaient des règlements. Je citerai les deux passages suivants: „Les muses demandent la liberté, et si vous les empêchez de pratiquer leur art en leur imposant des milliers de conditions ou en les soumettant à des règlements, elles vous abandonnent pour se faire entendre ailleurs" <sup>3)</sup>. „L'artisan a assez de sa boutique pour exercer et apprendre sa profession, mais ce n'est pas là que se forment des hommes, capables de veiller aux intérêts les plus sacrés de la société" <sup>4)</sup>. La discipline académique qui, si l'on suivait les conseils qui poussaient à serrer les brides, ressemblerait bientôt à la police secrète des universités allemandes de cette époque, ne pouvait être imposée qu'avec modération: „les étudiants doivent apprendre à tenir les brides eux-mêmes, pour se diriger et devenir des êtres indépendants" <sup>5)</sup>; de telles paroles ne sont même pas déplacées de nos jours. VAN HEUSDE rappelle que, lors de sa visite officielle à notre pays, en 1811, CUVIER avait dit que nos gymnases étaient „au-dessous de toute critique"; mais depuis lors il y avait eu de sérieux progrès; ils ne pouvaient pas dégénérer en écoles professionnelles; ils devaient être les petits mystères, où l'on est préparé pour entrer dans les grands <sup>6)</sup>. C'est par la liberté seule, s'écria-t-il, que la science peut être florissante, et sa prospérité est un intérêt national supérieur, que l'on ne saurait assez prendre à cœur.

Voilà comment parlait le jeune philosophe d'Utrecht, l'homme au développement classique large. Dans le même sens, mais sous une forme plus vive, parlait l'éminent BAKE, qui exerça une âpre critique sur les „Punten van overweging", dont le rédacteur ne semblait avoir

<sup>1)</sup> Over Universiteiten en Hooger Onderwijs, Leyden, 1828/9.

<sup>2)</sup> Brieven over den aard en de strekking van Hooger Onderwijs, Utrecht, 1829.

<sup>3)</sup> *loc. cit.* p. 178.

<sup>4)</sup> *loc. cit.* p. 228.

<sup>5)</sup> p. 206.

<sup>6)</sup> p. 166.

songé — disait-il avec sa verve mordante — qu'au „profit que les universités pourraient rapporter à l'état sous forme d'impôt et d'accises" <sup>1)</sup>. Il défendait non pas des principes allemands, anglais ou français, mais des principes néerlandais: c'est une éducation nationale qu'il fallait à la jeunesse académique, à laquelle serait un jour confiée la direction des affaires du pays.

Mais ces nobles paroles sont restées sans effet immédiat. L'année 1830 vint bientôt et avec elle une période de crise politique, qui donna un autre cours aux préoccupations du gouvernement et des chambres. Mais la discussion ne resta pas entièrement sans écho. Lorsqu'après dix ans la crise se fut apaisée et que notre nation se réveilla de la torpeur où elle avait été plongée durant les premières années qui suivirent 1815, le vieux principe de liberté se dressa de nouveau contre les voix qui réclamaient des règlements et des mesures restrictives pour réprimer les excès; alors la science fit de nouveau de progrès rapides et déploya largement ses ailes, en dépit d'une loi surannée, en dépit aussi de la réglementation de 1876. En fin de compte la nature se moque des dogmes et s'affranchit de toute contrainte; l'arbre se libère du collier de fer qui l'entoure, le fait éclater ou s'épanouit vigoureusement au-dessus de lui.

Mais n'oublions pas — et les hommes que je viens de citer ne l'ont pas oublié — que l'enseignement supérieur n'est pas le synonyme de science, que l'enseignement à donner aux étudiants n'est pas le seul but de l'université; c'est l'avancement de la science elle-même qui constitue la partie la plus noble de l'activité du professeur, à qui les nombreux jours et heures de liberté, qu'il passe à étudier dans sa chambre d'étude, et les longues vacances, souvent enviées par les ignorants, ne sont qu'une occasion de travailler dans le calme à cette tâche. Nous ne devons pas non plus oublier un moment — et dans ce cercle il est impossible que nous l'oublions — que la science se pratique aussi en dehors de l'université.

Si l'on examine comment vers 1830 nos professeurs pratiquaient la science pure, on est immédiatement frappé de cette remarque étonnante de BAKE <sup>2)</sup>, qu'à la vérité „de profondes connaissances, des jugements pondérés, des vues larges sur le domaine de la science se rencontraient chez nous tout aussi bien qu'auparavant; que le même

<sup>1)</sup> p. 7, de la lettre VI.

<sup>2)</sup> III, p. 8.

goût de recherches, le même zèle animait les savants dans leur cabinet d'études, mais — voyez comme les temps sont changés — que généralement on était ici trop timide pour communiquer sa science! Et puis, on exigeait trop d'heures de cours du professeur pour lui laisser le temps de produire <sup>1)</sup>, et pourtant nombreuses étaient les voix qui réclamaient un raccourcissement des longues vacances, une augmentation des cours! BAKE s'attaque avec vigueur à ces défauts, réclame de plus larges mesures d'encouragement, un meilleur règlement du commerce des livres, encore fort arriéré, la nomination dans chaque faculté d'un plus grand nombre de professeurs pour des branches spéciales. Actuellement on a plutôt à faire valoir des plaintes contraires; mais il faut reconnaître que, dans la période qui nous occupe, la production scientifique de notre pays, même en comparaison des autres, n'était pas grande. La plupart des publications paraissaient sous forme d'articles dans les annales des sociétés savantes, et se rapportaient surtout aux sciences naturelles, auxquelles le jugement émis par BAKE sur la production scientifique n'est certainement pas applicable, bien que peu de mémoires scientifiques aient été publiés à cette époque.

Si l'on examine ces travaux des sociétés savantes, en premier lieu de l'Institut Royal, mais aussi de notre Société, de la Société Teyler et d'autres sociétés néerlandaises, on est frappé de la prépondérance des sciences naturelles sur les autres. Les trois premiers volumes des mémoires de l'Institut (1<sup>ère</sup> classe, sciences naturelles) se distinguent par leur esprit scientifique, sans que cependant l'utilité pratique de la science soit perdue de vue; il y avait donc lieu de se réjouir des progrès effectués depuis la période antérieure. La deuxième classe (langue et littérature nationales) arrive à peine à former pendant cette période deux petits volumes, qui s'accroissent encore de deux jusqu'en 1827; la troisième (philosophie et philologie et histoire générales) remplit à peine un seul petit volume. La même disproportion se retrouve dans notre Société. A côté de la majestueuse série de ses „Natuurkundige Verhandelingen”, comprenant 12 volumes pendant cette période, il n'y a pas beaucoup plus de trois petits volumes pour la littérature et l'archéologie, et les „Wijsgeerige Verhandelingen” n'ont pas dépassé le second volume.

D'où vient cette remarquable différence entre l'activité scientifique dans le domaine des sciences naturelles et celle dans le domaine des sciences morales? Il me semble que la cause en est triple.

<sup>1)</sup> p. 10 et suiv.

Il est clair d'abord que les sciences naturelles devaient l'emporter dans cette période sur les sciences morales, dont la pratique, si elle n'était pas languissante, n'avait dans tous les cas pas l'importance que l'on pouvait attribuer aux autres sciences. C'est là un résultat remarquable! Et pourtant nous croyions pouvoir reconnaître dans notre pays une réaction après 1813!

Il y avait certes une réaction, mais pas à ce point, que l'action dans un sens déterminé avait cessé, qu'on avait abandonné complètement les voies suivies jusque là, pour se lancer dans des voies opposées. A vrai dire l'histoire offre peu d'exemples de réactions dans ce sens absolu; généralement, lorsqu'il s'agit de réaction, des courants contraires aux précédents se font sentir avec une force plus ou moins grande; peut-être sont-ils même capables de rendre prépondérantes, à la longue, des idées opposées à celles qui avaient été en cours. A la longue, notez le bien, car pendant quelque temps ce sont encore les anciennes influences qui l'emportent.

Il en est de même ici. Ce que le 17<sup>e</sup> et le 18<sup>e</sup> siècle avaient vu commencer et ce qui avait régné un moment à l'excès sous NAPOLÉON revenait maintenant dans la voie d'un développement normal. L'aurore des sciences naturelles s'était levée; cela était clair pour quiconque faisait attention aux signes des temps.

Songons ensuite aux dispositions d'esprit qui étaient la règle à cette époque. Dans notre pays c'est l'ère du rationalisme en pleine vigueur; une ère dans laquelle les esprits ne se sentent pas particulièrement attirés vers des études littéraires d'un idéalisme élevé, vers la philosophie pure, vers des réflexions de nature spirituelle; où l'on cherche plutôt à comprendre tout ce que l'on voit autour de soi, où l'on demande que les études aient un but, aient l'„utilité pratique” de l'époque napoléonienne, contre laquelle des idéalistes comme KEMPER et VAN HEUSDE entreprirent une réaction, mais dont on subissait encore malgré tout les effets; l'ère où l'on cherchait une utilité dans tout, même dans les revers. C'est l'ère du „sens commun”, dont le peuple néerlandais, avec son flegme inné, se contentait aisément; l'ère de la réaction contre le sentimentalisme exagéré du 18<sup>e</sup> siècle; l'ère de l'orateur placide VAN DER PALM, du bourgeois satisfait TOLLENS, du brave versificateur LOOTS, du savant mais peu distingué SIEGENBEEK, l'ère surtout de la médiocrité suffisante, qui ne cherche pas le relief, mais se contente de l'uniformité.

Enfin, nous avons à songer aussi qu'une nouvelle vie venait d'éclorre dans les sciences naturelles, pleine de promesses de grandes découvertes. On sentait qu'il se préparait quelque chose; l'astronomie, tant pratique que théorique, disposant d'instruments plus perfectionnés, venait d'entrer dans une nouvelle voie; l'étude de l'électricité, pratiquée encore le plus souvent comme branche d'agrément, venait de se développer dans un sens purement scientifique, et semblait appelée à un grand avenir; la force expansive de la vapeur, déjà appliquée pratiquement çà et là comme force motrice, légitimait les plus belles espérances; la mécanique appliquée et la chimie avaient déjà acquis une grande importance pour l'industrie et en acquerraient une plus grande encore. Tous, les vieux comme les jeunes le sentaient, les uns plus fortement que les autres, et s'appliquaient à ces études nouvelles, plutôt qu'aux études classiques, vieilles de plusieurs siècles, à laquelle tant d'autres avaient déjà consacré leur activité et leurs méditations, plutôt qu'à la théologie, dont les cours étaient désertés, plutôt qu'aux sciences juridiques, qui avaient besoin, non pas de principes nouveaux, mais de lois nouvelles.

Tous le sentaient, mais ils le sentaient à la façon dont les Hollandais de cette époque, et de tous les temps peut-être, considéraient et avaient considéré les choses nouvelles, c'est-à-dire avec équanimité, sans engouement et surtout sans enthousiasme. Dans leurs articles sur la triste „maladie fébrile” de 1826, dans leur longue énumération d'insectes, vers et poissons hollandais, dans leurs études approfondies sur les affaissements et les infiltrations dans les digues des rivières principales, sur le charbon animal et son utilité pour la purification et la décoloration de plusieurs liquides, sur le sulfate quinine comme médicament, sur les éléphants d'un autre âge, sur des remèdes contre la peste bovine, et bien d'autres travaux encore, nous cherchons vainement le feu sacré, que l'on serait en droit d'attendre à une époque aussi fertile en idées nouvelles. L'indolence native de notre nation, aggravée encore par des années d'oppression, s'y reconnaît comme dans toutes les autres productions, littéraires par exemple, de cette époque. Ce n'est que vers 1840 que l'ère nouvelle commence réellement.

N'empêche cependant que les hommes de sciences, les vieux comme les jeunes, avaient déjà le pressentiment des idées futures, sans être le moins du monde des prophètes enthousiastes des temps nouveaux: leur façon d'agir en est la preuve.

Parmi les anciens, la figure de notre MARTINUS VAN MARUM, qui

mourut en 1837 à l'âge de 88 ans, est la plus remarquable; *notre* VAN MARUM, qui en 1795 devint secrétaire de cette Société, directeur et bibliothécaire des collections de TEYLER, membre de l'Institut et de plusieurs sociétés savantes de son pays et de l'étranger; l'énergique et patient expérimentateur dans le domaine de l'électricité, de la physique en général, chimiste, mécanicien, botaniste etc., le représentant distingué de ce large développement scientifique, que nous avons appris à connaître comme le cachet de l'érudition à cette époque, en qui s'incarna notre Société comme elle s'incarna plus tard en notre BOSSCHA, dont l'esprit présente une frappante affinité avec celui de VAN MARUM, qu'il réhabilita dans une étude remarquable et enthousiaste <sup>1)</sup>.

C'est à VAN MARUM, le premier homme de sciences de notre pays à cette époque, qu'à la fin de mon discours je désire rendre hommage, comme à celui qui à cette époque dirigea notre institution, laquelle, sous sa direction, se fit connaître à l'étranger plus que toute autre de nos sociétés, et donna à nos annales une grande célébrité, d'après le témoignage d'une revue étrangère <sup>2)</sup>. Il montra quelle place notre Société peut occuper à côté des universités dans le domaine des sciences naturelles, notre Société qui compte encore parmi ses directeurs de nombreux „amateurs de la science”, et dont les membres sont savants dans les branches les plus diverses de la science. Au jour anniversaire de la fondation de notre Société, nous pouvons exprimer l'espoir, que sous le haut patronage de notre Protecteur respecté, le prince HENRI des Pays-Bas, sous la direction de notre excellent président et des autres membres du bureau d'administration, notre Société continuera pendant de longues années encore dans la voie qu'elle a si longtemps suivie. Puisse-t-elle le faire en conservant le caractère national qu'elle possède de longue date, pour travailler à l'avancement de la science internationale et pour le plus grand honneur de notre Reine et de notre patrie.

<sup>1)</sup> *Archives Teyler*, II, VI, 5, 1899.

<sup>2)</sup> Voir *Leidsche Courant*, 22 oct. 1827 (Mengelingen).







ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

---

LA HAYE  
MARTINUS NIJHOFF.  
1910.

# Première et Deuxième Livraisons.

J. J. van Laar. Sur l'état solide.....	Page
W. H. Julius. Sur les conséquences régulières d'une réfraction irrégulière dans le soleil ..	57
F. A. H. Schreinemakers. Equilibres dans les systèmes quaternaires.....	80
J. D. van der Waals. Contributions à la théorie des mélanges binaires.....	177
Ph. Kohnstamm et J. Chr. Reeders. Sur les phénomènes de condensation présentés par les mélanges d'anhydride carbonique et d'uréthane.....	161
W. H. Julius. Sur l'origine de la lumière chromosphérique.....	171
P. Zeeman. Le degré de perfection de la polarisation circulaire des raies décomposées dans un champ magnétique.....	178

---

## CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

---

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

---

LA HAYE  
MARTINUS NIJHOFF.  
1910.





## Troisième et Quatrième Livraisons.

<b>Ph. Kohnstamm.</b> Sur l'allure des isobares dans les mélanges binaires .....	Page 196
<b>P. Brandsen.</b> Sur les positions d'équilibre stable de parallépipèdes flottants.....	" 234
<b>H. Beth.</b> Les oscillations autour d'une position d'équilibre dans le cas d'existence d'une relation linéaire simple entre les nombres vibratoires .....	" 24
<b>J. M. van Bemmelen.</b> Les divers modes de décomposition des roches silicatées dans la croûte terrestre .....	" 284
<b>A. Aalderink.</b> Détermination de l'effet Thomson dans le fer à diverses températures.	" 321

---

### CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

---

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trenté feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

*no 642 d*

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,

SECRETÁIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE  
MARTINUS NIJHOFF.  
1911.











Exactes et Naturelle



AMNH LIBRARY



100215529