



HAL
open science

La définition et la mesure du nombre d'Avogadro

Y. Doucet, J. Doucet

► **To cite this version:**

Y. Doucet, J. Doucet. La définition et la mesure du nombre d'Avogadro. Journal de Physique et le Radium, 1943, 4 (9), pp.204-208. 10.1051/jphysrad:0194300409020400 . jpa-00233845

HAL Id: jpa-00233845

<https://hal.science/jpa-00233845>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LA DÉFINITION ET LA MESURE DU NOMBRE D'AVOGADRO

Par Y. DOUCET et M^{lle} J. DOUCET.

Sommaire. — On appelle « Nombre d'Avogadro » le rapport de la masse molaire d'un corps à la masse d'une molécule : $N_A = \frac{M}{m}$.

En Allemagne, on préfère utiliser le « rapport de Loschmidt » qui est le quotient d'un certain nombre de molécules par leur masse totale π : $N_L = \frac{n}{\pi}$.

Ce nombre est indépendant de l'unité-mole choisie; par contre, le nombre d'Avogadro est une grandeur conventionnelle liée à notre système de masses molaires. C'est la « constante de Boltzmann » qui est une constante universelle.

Les méthodes de mesures sont excessivement nombreuses. Deux seulement sont précises : la méthode de la goutte d'huile de Millikan, et celle de la diffraction cristalline des rayons X de Bäcklin. La valeur $6,06 \cdot 10^{23}$ considérée comme exacte pendant 20 ans a été retouchée en 1936. Les deux procédés s'accordent, aujourd'hui, pour donner $6,02 \cdot 10^{23}$. Le nombre le plus probable serait : $N_A = (6,022 \pm 0,005) \cdot 10^{23}$.

1. Définition du nombre d'Avogadro. — En première approximation on peut admettre, avec Boyle et Mariotte, que tous les gaz sont compressibles suivant la même loi, puis, suivant Gay-Lussac, que tous les gaz se dilatent de la même façon. On en déduit que le rapport des nombres de molécules contenues dans des volumes égaux de deux gaz est constant, c'est-à-dire indépendant de la température et de la pression commune de ces deux gaz. D'après une autre loi de Gay-Lussac ce rapport est simple.

L'hypothèse d'Avogadro consiste à poser qu'il vaut l'unité. En effet, après avoir rappelé cette dernière loi de Gay-Lussac, Avogadro écrit en 1811 [1]: « L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre de molécules intégrantes dans les gaz est toujours le même à volume égal ou est toujours proportionnel aux volumes. »

Si maintenant on envisage le volume molaire qui, dans le système des chimistes actuellement en usage est celui de 32 g d'oxygène dans les conditions normales, c'est-à-dire $22,414 \text{ cm}^3$ [58], on arrive à une définition simple du nombre d'Avogadro : *c'est le nombre de molécules contenues dans le volume molaire d'un gaz parfait.*

Cette définition s'applique aux corps composés gazeux. Si l'on admet que le nombre de molécules ne change pas par liquéfaction puis solidification, on peut dire d'une façon générale : *le nombre d'Avogadro N_A est le nombre de molécules contenues dans la masse molaire d'un corps quelconque* (1). Nous écrirons :

$$1 \text{ Mole} = N_A \text{ molécules}$$

(1) Toutes réserves faites sur la définition d'une masse molaire à l'état liquide et à l'état solide.

ou, d'une façon plus précise, en désignant par M la masse molaire et m la masse moléculaire :

$$M = N_A m.$$

Il est évident que N_A , rapport de deux grandeurs de même espèce, est un nombre abstrait.

Cependant, cette façon de voir a été récemment critiquée par R. W. Pohl [2] qui propose trois définitions. Nous retiendrons les deux premières :

1° On appelle « nombre molaire spécifique » le rapport :

$$N_L = \frac{\text{Nombre de molécules}}{\text{Masse des molécules}}$$

On a trouvé expérimentalement

$$N_L = \frac{6 \cdot 10^{23}}{(M)},$$

(M) désignant la masse molaire rapportée à $O_2 = 32$. C'est un nombre sans dimension. Par suite N_L est aussi un nombre abstrait.

2° On appelle « nombre de Loschmidt » L le nombre $6 \cdot 10^{23}$ (ce que nous appelons nombre d'Avogadro N_A). On sous-entend alors l'unité-gramme car L n'a cette valeur qu'à condition de mesurer les moles en gramme; N_L qui vaut $\frac{1}{m}$ s'exprime alors en gramme⁻¹. L'inapplication de cette observation peut conduire à des erreurs dans les formules de dimensions (Pohl cite en exemple la formule de viscosité).

Ces remarques ont été reprises par W. H. Westphal [3], puis J. Wallot [4] parlant au nom du Comité des Unités et Formules (A. E. F.) R. W. Pohl précise alors sa pensée [5] en disant, par exemple,

qu'il ne faut pas écrire : 1 mole $\cong 6 \cdot 10^{23}$ molécules, mais :

$$1 \text{ Mole (en g)} = 6 \cdot 10^{23} \text{ masses moléculaires (en g)}.$$

Il conseille d'utiliser uniquement la première définition qu'il appelle « relation de Loschmidt » où N_l est un nombre sans dimension.

Quoi qu'il en soit, nous garderons notre définition primitive : $N_A = \frac{M}{m}$, M et m étant exprimées avec

la même unité. Précisons, toutefois que sa valeur dépend de l'unité-mole choisie. C'est une grandeur conventionnelle. Il en est de même de la « constante » des gaz parfaits R ; mais, par contre, le nombre de Boltzmann $k = \frac{R}{N}$ est une constante universelle.

Elle est indépendante du système de référence adopté. Si, par exemple, au lieu de prendre comme unité-mole $O_2 = 32$, O_2 désignant le mélange isotopique habituel des chimistes, on convenait de rapporter les masses molaires à l'isotope ^{16}O le nombre d'Avogadro changerait théoriquement de valeur, (d'après les rapports $^{16}O/^{17}O/^{18}O$ il serait multiplié par 1,00027 [6]) mais la constante de Boltzmann vaudrait toujours $1,380 \cdot 10^{-16}$ erg/degré.

On en dirait autant du Faraday-grandeur conventionnelle — et de la charge de l'électron $e = \frac{F}{N_A}$ constante universelle.

2. Déterminations expérimentales. — Les méthodes mises en œuvre pour calculer le nombre d'Avogadro sont extrêmement diverses. En principe tout phénomène se rattachant à la physique moléculaire fait intervenir N_A et peut conduire à sa mesure.

Historiquement, c'est en faisant appel à la théorie cinétique des gaz qu'on a trouvé la première valeur correcte. Nous en indiquerons seulement le principe : l'équation de Clausius-Maxwell donne le libre parcours moyen l de n molécules sphériques de diamètre d contenues dans 1 cm^3 . Une détermination de l (par une mesure de viscosité) et un calcul de d donne n .

Ce calcul se fait à partir d'une hypothèse sur la structure du liquide : Perrin admettait que les molécules du mercure sont jointives à la façon d'une pile de boulets. (A ce sujet voir [7].) Le calcul se fait aussi à partir du covolume de l'équation de Van der Waals : on conçoit que la valeur du résultat dépende de la validité d'application de cette loi. Le covolume n'est d'ailleurs pas une grandeur constante pour un gaz donné. On a établi [23] qu'il doit le plus souvent être corrigé d'un facteur tenant compte de l'augmentation des chocs moléculaires sous l'influence des forces d'attraction [8].

On utilise encore l'expression de la polarisation de Clausius-Mosotti; mais Guillien a montré [9] que la valeur de P qui devrait être égale au quart

du covolume lui est systématiquement inférieure. En fin de compte, il n'est pas étonnant que les nombres obtenus présentent entre eux des écarts de 20 à 30 pour 100.

On obtient mieux par l'étude du mouvement brownien. J. Perrin et ses élèves ont cherché à prouver la « réalité moléculaire » en mesurant N_A de diverses façons.

D'abord l'hypothèse que les granules visibles à l'ultramicroscope sont l'image des molécules d'un gaz conduit à une loi de raréfaction en hauteur d'une émulsion diluée. La formule a été vérifiée par Perrin [10], Dabrowski [11], N. Bjerrum [12]. Elle donne en moyenne $N_A = 68 \cdot 10^{22}$. Poursuivant l'analogie avec les gaz, R. Costantin [13] établit une équation du type Van der Waals et en tire $N_A = 62 \cdot 10^{22}$.

Les équations d'Einstein et de Smoluchowski sur le mouvement de translation et de rotation des grains font intervenir la constante de Boltzmann. Elles furent étudiées par Chaudesaigues [14], Dabrowski [15], N. Bjerrum [16], Zangger [17], Böhi [18], Nordlung [19], Fürth [20] pour le mouvement de translation; et J. Perrin [21] pour le mouvement de rotation. Les résultats diffèrent suivant les conditions expérimentales, mais se groupent autour de $N_A = 64 \cdot 10^{22}$.

La formule générale des fluctuations s'applique, par exemple, au mouvement d'une légère balance de torsion. Si φ^2 est le carré moyen des écarts angulaires et C le couple de torsion, on a $\varphi^2 = \frac{kT}{C}$.

Kappler [22] en tirait la constante de Boltzmann et trouvait $N_A = 60,59 \cdot 10^{22}$ à 1 pour 100 près. A cette époque, Millikan donnait, avec plus de précision, $N_A = 6,06 \cdot 10^{23}$. Cette valeur servit de guide pour de nombreuses recherches. Nous n'en citerons que quelques-unes, pour mémoire, car le fait qu'elles aboutissent à des valeurs voisines de celle ci-dessus, constitue plutôt une vérification des hypothèses de départ qu'une nouvelle mesure de N_A . Ce sont entre autres : la diffusion moléculaire de la lumière, le rayonnement du corps noir, l'effet Raman.

On montre que, si les molécules d'un corps étaient régulièrement arrangées, il n'y aurait pas de lumière diffusée latéralement. En fait elle existe, et le bleu du ciel, dû à la lumière solaire diffusée par les molécules de l'air, en est un exemple, comme lord Rayleigh l'a montré. L'intensité diffusée par 1 cm^3 est proportionnelle au carré moyen des fluctuations en densité, et lorsqu'on en fait le calcul on trouve ce carré moyen lui-même proportionnel à $\frac{RT\beta}{N_A}$, β coefficient de compressibilité, d'où la possibilité d'une mesure de N_A par la mesure de l'intensité de la lumière diffusée. Si le fluide est pris dans un état normal, d'autres causes de fluctuations viennent s'ajouter : fluctuations en orientation de molécules anisotropes, (Cabannes), fluctuations en mouvement de molécules

déformables (Rocard, qui avait ainsi aperçu avant la lettre une des manifestations de l'effet Raman). Cela complique la mesure. Si le fluide est pris dans un état voisin de l'état critique, β tend vers l'infini et l'on a le phénomène très brillant de l'opalescence critique. Mais à ce moment la théorie devient incertaine, et l'expression $\frac{RT\beta}{N_A}$ demande à être corrigée (Rocard [68]). Les mesures des anciens expérimentateurs qui ignoraient cette situation n'ont pas grand sens. Les meilleurs résultats sont finalement ceux relatifs à la diffusion dans les gaz.

Les mesures de Cabannes [24] et Daure [25] vérifient la théorie de lord Rayleigh. De même la formule de Cabannes sur l'absorption de l'atmosphère conduit à des valeurs correctes de N_A . (Déjardin [26], Tien Kiu [27], Vassy [28].)

La formule de Planck associée à la loi de Stéfán permet d'obtenir les produits $h.N_A$ et $h^3.N_A^3$ d'où on tire à la fois la constante universelle h et le nombre d'Avogadro [29].

Enfin la formule de Raman donnant le rapport des intensités de deux raies correspondantes, renferme la constante de Boltzmann : Daure [30] par de délicates mesures en tire N_A à 10 pour 100 près.

La valeur la plus précise du nombre d'Avogadro a été fournie, avec une concordance remarquable, par deux méthodes complètement différentes : celle de la goutte d'huile de Millikan, et celle de la diffraction cristalline des rayons X de Bäcklin.

Méthode de la charge absolue d'un ion. — L'électrolyse d'un atome-gramme monovalent, c'est-à-dire de N_A ions, nécessite la quantité d'électricité F . Le quotient de F par la charge élémentaire fournit donc le nombre d'Avogadro.

Le Congrès de Paris de 1908, à la suite de nombreuses électrolyses du nitrate d'argent, adoptait la valeur $F = 9648$ u. e. m. abs. Vinal et Bates [31] [69], au Congrès de 1932 donnaient comme résultat de mesures avec le voltamètre à iodure de potassium $F = 9650$ u. e. m. abs. En 1939 Wensel [32] propose, dans une étude critique, comme valeur la plus probable :

$$F = (9649 \pm 1) \text{ U. E. M.} \\ = (2,8926 \pm 0,0003) \cdot 10^{14} \text{ U. E. S./Mole.}$$

Quant à la charge élémentaire, on la connaît par les mesures de Millikan et de ses successeurs.

Townsend [33], J. Thomson [34], et Wilson [35] avaient déjà déduit la charge de l'électron de la vitesse de chute d'un brouillard formé en atmosphère sursaturée. Leurs expériences furent reprises par Millikan en 1906 [36] puis 1908 [37]. En 1909 [38] il supprime certaines causes d'erreurs en opérant sur des gouttelettes individuelles. Enfin en 1911 reprenant une méthode due à Ehrenhaft [39] il imagine le dispositif devenu classique aujourd'hui [40]:

entre deux plateaux horizontaux distants de 16 mm on projette de fines gouttes d'huile. Elles sont électrisées, soit à leur formation, soit par un rayonnement et prennent une charge qui est toujours un nombre entier de la charge élémentaire e . Par l'établissement d'une différence de potentiel de 10 000 V dans un sens convenable, les gouttelettes montent ou descendent dans le champ d'un microscope. Leurs vitesses se mesurent avec une grande précision. L'application de la loi de Stokes fait connaître la force qui agit. On en déduit la charge d'une gouttelette. Millikan [41] prend pour coefficient de viscosité de l'air la moyenne des résultats de Gilchrist et Rapp $\eta = 1824 \cdot 10^{-7}$ c. g. s. En 1914 il apporte, encore, de nouveaux perfectionnements : d. d. p. mesurée en fonction d'un élément Weston, emploi d'un chronographe imprimeur contrôlé par une horloge astronomique. En 1917 Harrington a publié [42] une valeur un peu plus faible pour le coefficient de viscosité de l'air : $1822,7 \cdot 10^{-7}$. Millikan la juge meilleure et donne alors

$$e = (4,774 \pm 0,005) \cdot 10^{-10} \text{ U. E. S.,}$$

nombre qui restera indiscuté pendant près de 20 ans, sauf une légère retouche en 1930 nécessitée par une meilleure connaissance du rapport des unités $\frac{\text{u. e. m.}}{\text{u. e. s.}}$ soit $e = 4,770 \cdot 10^{-10}$ u. e. s. [43].

Cependant, en 1928, Bäcklin dans sa thèse sur la « mesure absolue des longueurs d'onde de rayons X » [44] avait émis des doutes sur ce résultat. Mais ce ne fut qu'en 1936 qu'on trouva une erreur systématique dans les calculs de Millikan. Il avait employé une valeur trop faible du coefficient de viscosité de l'air. En effet, Kellström trouve alors [45], $1834,9 \cdot 10^{-7}$ et Bond [46], 1833,8. En 1938, Millikan lui-même prend la valeur récente de Houston [47] : $1829,2$ et donne $e = 4,796 \cdot 10^{-10}$ [48]. Si l'on tient compte des nombres donnés actuellement par Rigden [49] et par Banerjea-Pattanaik [50] qui rejoignent ceux donnés en 1914 par Vogel [51] et Gilles [52] et qu'on avait négligés alors, on arrive à une valeur moyenne de $1832 \cdot 10^{-7}$ qui donne pour la charge $e = 4,805 \cdot 10^{-10}$. Déjà, en 1936, Bäcklin et Flemberg [53] donnaient 4,800 et en 1937, Ishida-Fukushima-Suetsugu [54] 4,806. En 1939 Laby et Hoper [55] commencent à mettre en œuvre une nouvelle méthode qui emploie un champ électrique horizontal et des enregistrements photographiques. Bearden [56] annonce que de nouvelles mesures en atmosphère d'argon sont en cours à son laboratoire. A cette date, le nombre le plus probable obtenu par la méthode de la goutte d'huile restait celui de Von Friesen [57] adopté par le « National Bureau of Standards » :

$$e = (4,800 \pm 0,004) \cdot 10^{-10} \text{ U. E. S.}$$

Avec

$$F = 2,8926 \cdot 10^{14},$$

il vient

$$N_A = 6,026.10^{23} \text{ à } 1/1000 \text{ près.}$$

Méthode de la diffraction cristalline. — On revient à la méthode primitive qui consiste à calculer N_A à partir du volume molaire $\frac{M}{d}$ et du volume réel occupé par une molécule. Mais, au lieu de calculer ce dernier par une hypothèse de structure ou par le covolume, on utilise la distance réticulaire D d'un cristal. On sait, en effet, l'obtenir aujourd'hui avec une haute précision.

La diffraction des rayons X sur un réseau en incidence rasante (technique Compton-Thibaud) permet de calculer les longueurs d'onde absolues. On connaît très bien, par exemple, les longueurs d'onde du Cu et du Cr $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, Si, maintenant, on prend comme réseau un cristal, la formule de Bragg, corrigée de la réfraction, donne avec précision la distance réticulaire D

$$D = \frac{p\lambda}{2 \sin \theta \left(1 - \frac{1-\mu}{2 \sin^2 \theta}\right)},$$

p ordre d'interférence, θ angle de diffraction, μ indice du cristal pour les rayons X. Le nombre des électrons par rhomboèdre élémentaire étant n , et β l'angle des axes du cristal, on montre que le volume molaire, dans l'hypothèse d'une répartition géométrique parfaite est

$$V = \frac{N_A D^3 \Phi(\beta)}{n}, \quad \text{avec} \quad \Phi(\beta) = \frac{(1 + \cos \beta)^2}{(1 + 2 \cos \beta) \sin \beta}.$$

Des mesures au picnomètre donnent, d'autre part, la densité macroscopique d . On en tire :

$$N_A = \frac{nM}{dD^3 \Phi(\beta)}.$$

Certains auteurs remplacent N_A par $\frac{F}{e}$ et résolvent l'équation par rapport à e .

Les premières mesures de longueurs d'onde absolues furent celles de Bäcklin en 1928 sur le spath [44]. Elles aboutissaient à $e = 4,793.10^{-10}$ nombre plus grand que celui donné alors par Millikan. Dans une discussion critique parue l'année suivante [58] Birge rejette cette nouvelle valeur. Elle est pourtant confirmée par le travail de Bearden en 1932. Mais il écrivait [59] « Il n'y a pas à discuter sur la valeur réelle de $\frac{e}{m}$ » (d'après e de Millikan) et encore « Les mesures de longueurs d'onde des rayons X par les réseaux sont définitivement dans l'erreur. La cause des divergences entre les deux méthodes doit être due à une faillite de la théorie de la diffraction quand on l'applique aux rayons X ».

Mais Bäcklin pense ces conclusions incorrectes [60]. Il fait de nouvelles recherches [61] qui lui donnent un nombre encore plus grand : $4,805.10^{-10}$; cette valeur est retrouvée par Bearden en 1935 qui, tenant compte des résultats de Söderman [62] et des siens propres [63], arrive à $N_A = 6,0221.10^{23}$ soit $e = (4,8036 \pm 0,0005).10^{-10}$. Il fait remarquer que les résultats des mesures de longueurs d'onde de rayons X sont remarquablement constants et ne s'explique pas la différence avec la méthode de la goutte d'huile.

Enfin en 1936, Du Mond et Bollman indiquent qu'il est préférable de prendre la densité sur une poudre plutôt que sur le cristal qui n'est atteint par les rayons X que sur 4.10^{-4} cm seulement. Avec les longueurs d'onde du Cu $K\alpha$, de Bearden il trouve 4,799 [64].

Pendant 8 ans on eut ainsi, suivant la méthode de mesures deux valeurs de la charge élémentaire différentes de près de 1 pour 100. On a vu comment les mesures de viscosité de l'air ont fourni l'explication de cette divergence.

D'autres mesures ont été faites depuis. Signalons celles de F. Tyrén [65] avec un réseau concave sous l'incidence de 89° et les longueurs d'onde de l'aluminium $K\alpha_1, \alpha_2$. Il trouve $D = 3,0356 \text{ \AA}$ pour le spath, ce qui le conduit à $N_A = (6,002 \pm 0,005).10^{23}$ et $e = 4,803.10^{-10}$. En 1939 Dunnington arrive aux mêmes nombres soit 6,023 et 4,8025 [66].

En conclusion, la méthode de la goutte d'huile aboutit à la valeur $e = 4,800.10^{-10}$, ce qui donne $N_A = 6,026.10^{23}$. Celle de la diffraction cristalline à $N_A = 6,022$ d'où on tire $e = 4,803.10^{-10}$. Il est remarquable qu'on en soit, aujourd'hui, à discuter sur le quatrième chiffre significatif.

En attendant de nouvelles mesures par la première méthode en atmosphère d'argon, ou par la seconde sur des cristaux autres que la calcite, il semble bien que la méthode des rayons X est la plus digne de confiance. C'est d'ailleurs la valeur 6,022 qui a été prise tout récemment par Batuecas-F. Alonzo [67] pour calculer les distances réticulaires de KCl, KBr, NaBr, à partir de leurs mesures très précises de densité.

Ajoutons aux valeurs de e et de N_A , considérées comme les meilleures actuellement, celles de R et de k , dans le système de masses molaires des chimistes : O_2 (mélange des 3 isotopes) = 32,000

$$\begin{aligned} F &= (9649 \pm 1) \text{ U. E. M. abs.}, \\ e &= (4,803 \pm 0,004).10^{-10} \text{ U. E. S.}, \\ N_A &= (6,022 \pm 0,005).10^{23}, \\ R &= (8,3142 \pm 0,001).10^7 \text{ erg/deg}, \\ k &= (1,380 \pm 0,002).10^{16} \text{ erg/deg.} \end{aligned}$$

Ces nombres sont obtenus avec les constantes accessoires suivantes :

Rapport des unités intern. et absolues (1) :

$$q = 0,99986.$$

Rapport des unités E. M. et E. S. :

$$c = 2,99776 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec.}$$

Constantes de la calcite :

Masse molaire.....	$M = 100,78$
Densité à 20°.....	$d = 2,703$
Distance réticulaire.....	$D = 3,0356 \text{ \AA}$
Fonction de β	$\Phi(\beta) = 1,0960$

(1) Dans un récent article critique (*Z. für Physik*, 1943, **121**, p. 34) U. Stille donne $q = 0,99990$.

Manuscrit reçu le 8 juin 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] Amedeo AVOGADRO, *J. de Physique de Ch. et d'Hist. Nat.*, 1811 **73**, p. 58; 1814, **78**, p. 131.
- [2] R. W. POHL, *Phys. Z.*, 1942, **43**, p. 125.
- [3] W. H. WESTPHAL, *Phys. Z.*, 1942, **43**, p. 329.
- [4] J. WALLOT, *Phys. Z.*, 1942, **43**, p. 530.
- [5] R. W. POHL, *Phys. Z.*, 1942, **43**, p. 531.
- [6] Tables Inter. des Isotopes, *Rev. Sc. Inst.*, 1936, **7**, p. 334.
- [7] DARMOIS, *L'État liquide de la matière*, chez A. Michel, 1943, p. 91-94.
- [8] Y. ROCARD, *An. de Physique*, 1927, **8**, p. 5.
- [9] GUILLIEN, *An. de Physique*, 1941, **16**, p. 239.
- [10] J. PERRIN, *C. R. Acad. Sc.*, 1908, **146**, p. 967; **147**, p. 530 et 594; 1911, **152**, p. 1380.
- [11] DABROWSKI, *J. de Physique*, 1910, **9**, p. 614.
- [12] J. PERRIN et N. BJERRUM, *C. R. Acad. Sc.*, 1911, **152**, p. 1569.
- [13] R. COSTANTIN, *C. R. Acad. Sc.*, 1914, **158**, p. 1171.
- [14] CHAUDESAIGUES, *C. R. Acad. Sc.*, 1908, **147**, p. 1044.
- [15] J. PERRIN et DABROWSKI, *C. R. Acad. Sc.*, 1909, **149**, p. 477.
- [17] ZANGGER, *Koll. Z.*, 1911, **9**, p. 216.
- [18] BÖHL, *Diss.*, Zurich, 1911.
- [19] NORDLUND, *Z. Phys. Chem.*, 1914, **87**, p. 40.
- [20] FRÜTH, *An. de Physique*, 1917, **53**, p. 177; 1919, **59**, p. 409.
- [21] J. PERRIN, *C. R. Acad. Sc.*, 1911, **152**, p. 1382.
- [22] E. KAPPLER, *Ann. der Phys.*, 1931, **11**, p. 233.
- [23] REIGANUM, *Ann. der Phys.*, 1901, **6**, p. 531.
- [24] J. CABANNES, *La diffusion moléculaire de la lumière*, chez Alcan.
- [25] P. DAURE, *C. R. Acad. Sc.*, 1925, **180**, p. 2032.
- [26] G. DÉJARDIN, A. ARNULFF, R. FALGON, *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **205**, p. 108.
- [27] TIEN KIU, *J. de Physique*, 1938, **9**, p. 297.
- [28] A. et E. VASSY, *J. de Physique*, 1939, **10**, p. 403.
- [29] PLANCK, *Théorie des Waermestrahlung*, 4^e édition, p. 180.
- [30] P. DAURE, *Ann. de Physique*, 1929, **12**, p. 375.
- [31] VINAL et BATES, *Cong. Intern. Elec.*, Paris, 1932, V. 3, Son 2, p. 117.
- [32] H. T. WENSEL, *J. of Res. of Nat. Bur. of St.*, 1939, **22**, p. 375.
- [33] TOWNSEND, *Proc. of Camb. Phil. Soc.*, 1897, **9**, p. 244 et 345.
- [34] J. J. THOMSON, *Phil. Mag.*, 1903, **5**, p. 354.
- [35] H. A. WILSON, *Phil. Mag.*, 1903, **5**, p. 420.
- [36] R. A. MILLIKAN, *L'électron*, chez Alcan, Paris.
- [37] R. A. MILLIKAN et BEGEMAN, *Phys. Rev.*, 1908, **26**, p. 198.
- [38] R. A. MILLIKAN, *Phil. Mag.*, 1910, **19**, p. 209.
- [39] EHRENHAFT, *Ann. der Physique*, 1918, **456**, p. 1.
- [40] R. A. MILLIKAN, *Phil. Mag.*, 1911, **32**, p. 349.
- [41] R. A. MILLIKAN, *Phys. Rev.*, 1913, **2**, p. 109.
- [42] HARRINGTON, *Phys. Rev.*, 1916, **8**, p. 738.
- [43] R. A. MILLIKAN, *Phys. Rev.*, 1930, **35**, p. 1231.
- [44] E. BÄCKLIN, *Diss.*, Uppsala, 1928.
- [45] G. KELLSTRÖM, *Phys. Rev.*, 1936, **50**, p. 190.
- [46] BOND, *Proc. phys. Soc. Lond.*, 1937, **49**, p. 202.
- [47] W. V. HOUSTON, *Phys. Rev.*, 1937, **52**, p. 751.
- [48] R. A. MILLIKAN, *Ann. Physik*, 1938, **32**, p. 34.
- [49] P. J. RIGDEN, *Phil. Mag.*, 1938, **25**, p. 961.
- [50] G. B. BANERJEA et B. PATTANAIK, *Nature*, 1938, **141**, p. 1016.
- [51] H. VOGEL, *Ann. Physik*, 1913, **41**, p. 759.
- [52] A. GILLE, *Ann. Physik*, 1914, **48**, p. 823.
- [53] E. BÄCKLIN et H. FLEMBERG, *Nature*, 1936, **137**, p. 655.
- [54] Y. ISHUDA, I. FUKUSHIMA, T. SUETSUGU, *Nature*, 1937, **140**, p. 29.
- [55] T. H. LABY et V. D. HOPPER, *Nature*, 1939, **157**, p. 143.
- [56] J. A. BEARDEN, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, p. 1023.
- [57] VON FRIESEN, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1937, A, **60**, p. 424.
- [58] R. T. BIRGE, *Phys. Rev., Supp.*, 1929, **1**, p. 1.
- [59] J. A. BEARDEN, *Phys. Rev.*, 1932, **38**, p. 1.
- [60] E. BÄCKLIN, *Phys. Rev.*, 1932, **40**, p. 112.
- [61] E. BÄCKLIN, *Nature*, 1935, **135**, p. 32.
- [62] SÖDERMANN, *Nature*, 1935, **135**, p. 67.
- [63] J. A. BEARDEN, *Phys. Rev.*, 1935, **47**, p. 883; **48**, p. 385.
- [64] J. W. DU MOND et V. L. BOLLMANN, *Phys. Rev.*, 1936, **50**, p. 524.
- [65] F. TYRÉN, *Z. Physik*, 1938, **109**, p. 722.
- [66] F. G. DUNNINGTON, *Rev. Mod. Physics*, 1939, **11**, p. 65.
- [67] BATUECAS-FERNANDEZ ALONSO, *Z. Phys. Chem.*, 1942, **190** A, p. 272.
- [68] Y. ROCARD, *J. de Physique*, 1933, **4**, p. 165.
- [69] VINAL et BATES, *J. of Res. of Nat. Bur. of St.*, 1914, **10**, p. 425 et 476 et pour l'historique de la question : même revue 1914, **9**, p. 152.