



HAL
open science

Interactions moléculaires et théories de la viscosité et de la diffusion thermique des gaz

André Fournier

► **To cite this version:**

André Fournier. Interactions moléculaires et théories de la viscosité et de la diffusion thermique des gaz. *Journal de Physique et le Radium*, 1945, 6 (4), pp.104-114. 10.1051/jphysrad:0194500604010400 . jpa-00233909

HAL Id: jpa-00233909

<https://hal.science/jpa-00233909>

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.

INTERACTIONS MOLÉCULAIRES ET THÉORIES DE LA VISCOSITÉ ET DE LA DIFFUSION THERMIQUE DES GAZ

Par ANDRÉ FOURNIER.

Sommaire. — La meilleure représentation de l'énergie potentielle d'interaction moléculaire est la forme de Lennard-Jones. En adoptant les exposants 12 et 6, on peut faire l'étude des propriétés d'un gaz à l'aide de deux constantes, la distance r_0 à laquelle le potentiel s'annule et la profondeur E_m du trou de potentiel. Celle-ci est reliée à la température critique; les données expérimentales ne sont pas suffisantes pour la rattacher à l'énergie de vaporisation. Le simple potentiel répulsif en r^{-s} prévoit un coefficient de viscosité η proportionnel à une puissance γ de la température absolue et un facteur de diffusion thermique indépendant de la température. Le potentiel de Lennard-Jones, en accord avec les résultats expérimentaux, conduit à une valeur de $\gamma = \frac{d \ln \eta}{d \ln T}$ décroissant quand la température augmente et à un facteur de diffusion thermique variable avec la température. Étant donné le nombre de constantes caractéristiques du gaz, on peut mettre les résultats sous une forme réduite où n'intervient que la température réduite $\frac{T}{T_c}$. Cette forme de la loi des états correspondants n'est qu'approchée; cela tient à ce que l'approximation de la forme exponentielle de la partie répulsive du potentiel (valeur finie pour $r = 0$, troisième constante caractéristique) par une forme en r^{-s} devrait probablement être faite avec un exposant s variant un peu d'un corps à l'autre.

1. Potentiels d'interaction. — La théorie cinétique des gaz représenta d'abord les molécules par des sphères rigides et élastiques de diamètre σ ; l'énergie potentielle (ou, pour abrégé, le potentiel) d'interaction E de deux telles molécules dont les centres sont distants de r est nulle pour $r > \sigma$ et infinie pour $r < \sigma$ (fig. 1 a). Un des grands succès

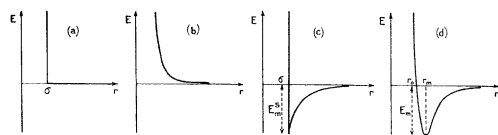


Fig. 1.

de la théorie fut de prévoir l'indépendance du coefficient de viscosité d'un gaz avec la pression. Mais ce coefficient était trouvé proportionnel à la racine carrée de la température absolue \sqrt{T} , alors que l'expérience indiquait une variation nettement plus rapide.

Maxwell considéra alors les molécules comme des centres de force répulsive proportionnelle à une puissance négative de la distance (potentiel d'interaction 1 b en r^{-s}) et prit $s = 4$, valeur pour laquelle les calculs se simplifient énormément; il trouva le coefficient de viscosité proportionnel à T , variation cette fois plus rapide que celle donnée par l'expérience. Chapman et Enskog entreprirent les calculs

compliqués valables pour une valeur quelconque de s , examinèrent les divers phénomènes de viscosité, conductibilité thermique, diffusion, et découvrirent théoriquement le phénomène de diffusion thermique [1].

Dans tous ces calculs les forces intermoléculaires attractives étaient négligées; ces forces de cohésion sont l'origine du terme de pression interne de l'équation d'état et deviennent évidemment importantes dans les états condensés, solide ou liquide. Elles sont en première approximation négligeables aux distances intermoléculaires moyennes d'un gaz dans les conditions ordinaires; mais Sutherland montra que la présence de ce champ attractif autour de la sphère de diamètre σ du modèle 1 a cause des collisions intermoléculaires qui n'auraient pas lieu sans cela, et il en déduisit pour le coefficient de viscosité une formule bien vérifiée dans d'assez grands intervalles de température. Le potentiel utilisé, avec partie attractive en $-r^{-s'}$, est de la forme 1 c. On peut d'ailleurs distinguer deux cas: le potentiel de Sutherland pour lequel la partie attractive est très faible; la profondeur du trou de potentiel E_m^s intervient seule dans les résultats des calculs et non l'exposant s' ; et le potentiel plus général de Langevin-Keesom pour lequel cet exposant subsiste dans les résultats [2].

Quand le potentiel attractif devient de plus en plus important, on est conduit à prendre pour le modèle 1 b un exposant s de plus en plus petit (jusqu'à 3,6 pour l'ammoniac), et ce modèle repré-

sente de moins en moins bien les faits. Le potentiel exact, de symétrie sphérique en moyenne seulement pour la plupart des molécules, est certainement de la forme 1 d et Lennard-Jones l'a représenté par une formule du type

$$\lambda r^{-s} - \lambda' r^{-s'} \quad (s > s'). \quad (1)$$

Ces interactions sont d'origine électrique, répulsives quand les couches électroniques des deux molécules arrivent à proximité l'une de l'autre, et attractives au loin. Slater [3] a montré que, dans le cas de l'hélium, le terme répulsif est exponentiel, mais la forme en r^{-s} constitue une approximation suffisante avec une valeur de s de l'ordre de 12. La théorie du terme attractif a été très développée.

2. Forces de Van der Waals. — C'est ainsi qu'on désigne les forces de cohésion intermoléculaires. Il s'agit, bien entendu, de molécules électriquement neutres et sans affinités chimiques entre elles.

En développant en série de $\frac{1}{r}$ le potentiel électrique créé par le système des charges de la molécule, on voit que ce système peut être considéré comme la superposition de répartitions dipolaire, quadripolaire, octopolaire, etc., d'importance décroissante. Les molécules peuvent porter de telles répartitions permanentes (par exemple dipôles permanents des molécules polaires), mais il s'y ajoute en tout cas des répartitions instantanées et induites.

On en déduit plusieurs sortes de forces attractives [4] :

1° Les forces d'orientation de Keesom entre arrangements 2^q -polaires permanents ($q = 1, 2, 3, \dots$). Les potentiels d'interaction sont au premier ordre en $r^{-(q+q'+1)}$ et au second ordre en $r^{-2(q+q'+1)}$. Entre dipôles permanents ($q = q' = 1$), l'effet du premier ordre est nul; il subsiste l'effet du second ordre en r^{-6} dont l'expression est, en désignant par p les moments dipolaires et par k la constante de Boltzmann,

$$-\frac{2}{3kT} \frac{p^2 p'^2}{r^6}. \quad (2)$$

Pour les molécules non polaires, le premier terme non nul en moyenne est le terme du second ordre de quadripôles permanents en r^{-10} (pour les gaz rares, on peut affirmer que les moments quadripolaires permanents sont nuls). Quand la température augmente, ces forces d'orientation diminuent, car l'agitation thermique gêne de plus en plus l'arrêt dans les positions d'attraction (alignement des dipôles).

2° Les forces d'induction de Debye entre arrangements polaires permanents et arrangements polaires induits par les permanents. L'expression du potentiel

d'attraction entre dipôle permanent et dipôle induit est

$$-\frac{\alpha p'^2 + \alpha' p^2}{r^6}, \quad (3)$$

où les α sont les polarisabilités. Ces forces d'induction sont indépendantes de l'agitation thermique, la répartition induite variant comme la répartition inductrice.

3° Les forces de dispersion de London. Ce sont les seules pour les molécules ne portant pas de distribution polaire permanente, mais même pour les molécules polaires ce sont les forces prépondérantes. Leur origine est analogue à celle des forces précédentes, mais les dipôles inducteurs sont instantanés. La mécanique classique, ne prévoyant pas d'oscillation résiduelle du système des charges autour de la distribution d'équilibre non polaire, ne pouvait en rendre compte. Ces forces résultent en somme de la tendance qu'ont les charges de 2 molécules à effectuer leurs mouvements en phase. Le potentiel d'attraction est donné avec une bonne approximation par l'expression

$$-\frac{3}{2} \frac{\alpha \alpha'}{r^6} \frac{V_i V'_i}{V_i + V'_i}, \quad (4)$$

où les V_i sont les potentiels d'ionisation, suivie comme précédemment d'une série de termes en r^{-8}, r^{-10}, \dots

En résumé, dans tous les cas le terme principal du potentiel attractif est en r^{-6} .

3. Équation d'état. — Prenons le cas d'un gaz pur. Toutes les molécules sont identiques ou diffèrent tout au plus par les différents isotopes des atomes constituants. Les structures électroniques de deux composés isotopiques sont identiques, puisqu'elles dépendent essentiellement des charges nucléaires et non des petites variations de masse (sauf peut-être pour les tout premiers éléments). Les potentiels d'interaction entre molécules isotopiques sont donc identiques.

L'interaction moléculaire est représentée par un potentiel de Lennard-Jones avec $s = 12$ et $s' = 6$. Exprimons-le sous une forme qui mette en évidence deux constantes caractéristiques : la valeur absolue du minimum d'énergie potentielle E_m , profondeur du trou de potentiel, et la distance r_0 pour laquelle le potentiel s'annule, distance assimilable au diamètre de la molécule, étant donné la rapide montée du potentiel répulsif

$$E(r) = 4E_m \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (5)$$

La force

$$F(r) = \frac{24E_m}{r} \left[2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (6)$$

s'annule pour $r = r_m$ tel que

$$r_m^6 = 2r_0^6. \quad (7)$$

Quels renseignements peut-on tirer de l'équation d'état sur la valeur de E_m ? Cherchons l'équation d'état valable pour de faibles écarts à la loi des gaz parfaits, donc pour de faibles pressions, c'est-à-dire l'expression de PV en fonction des puissances croissantes de $\frac{1}{V}$, dont les coefficients s'appellent coefficients du viriel.

D'après le théorème du viriel de Clausius, l'énergie cinétique d'un gaz est égale à son viriel, valeur moyenne de $-\frac{1}{2} \Sigma (xX + yY + zZ)$, où la somme Σ est étendue à toutes les molécules du gaz, et où X , Y , Z sont les composantes de la force agissant sur chaque molécule. On en tire

$$PV = NkT + \frac{1}{3} \Sigma \Sigma r F(r) \quad (8)$$

(la somme double est étendue à toutes les paires de molécules; N est le nombre de molécules, nombre d'Avogadro si l'on prend pour V le volume molaire).

En tenant compte de la probabilité de trouver 2 molécules à la distance r , l'équation précédente devient

$$PV = NkT \left\{ 1 + \frac{2\pi N}{3V kT} \int_0^\infty r^3 F(r) e^{-\frac{E(r)}{kT}} dr \right\} \\ = NkT \left\{ 1 + \frac{2\pi N}{V} \int_0^\infty r^2 \left[1 - e^{-\frac{E(r)}{kT}} \right] dr \right\}. \quad (9)$$

On appelle point de Mariotte-Boyle T_M la température pour laquelle le second coefficient du viriel s'annule. Dans le réseau d'isothermes du diagramme P, PV , c'est la température à laquelle le lieu des minima de PV coupe cet axe. Lennard-Jones [5] a indiqué pour ce coefficient un développement en série valable pour toute valeur de s et de s' . Pour $s = 12$ et $s' = 6$, la condition de son annulation est, en posant $\sqrt{\frac{E_m}{kT}} = x$,

$$\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) = \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \frac{x}{5} + \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) \frac{x^2}{5} + \Gamma\left(\frac{5}{4}\right) \frac{x^3}{3} + \dots \\ + \Gamma\left(\frac{2n-1}{4}\right) \frac{2^{n-2} x^n}{n!} + \dots, \quad (10)$$

soit $x = 0,54$ ou, en posant $\Theta_m = \frac{E_m}{k}$,

$$\frac{\Theta_m}{T_M} = \frac{E_m}{kT_M} = 0,29. \quad (11)$$

Quelle relation y a-t-il entre le point de Mariotte-Boyle et la température critique? D'après l'équation réduite de Van der Waals,

$$\frac{T_M}{T_c} = \frac{27}{8} = 3,375. \quad (12)$$

Pour les faibles pressions, la meilleure équation réduite est celle de D. Berthelot-Clausius

$$\left(P' + \frac{16}{3} \frac{1}{T'V'^2} \right) \left(V' - \frac{1}{4} \right) = \frac{32}{9} T'. \quad (13)$$

Les lettres primées désignent des quantités réduites. On en tire

$$\left[\frac{d(P'V')}{dP'} \right]_{P'=0} = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{6}{T'^2} \right) \quad (14)$$

et

$$\frac{T_M}{T_c} = \sqrt{6} = 2,45. \quad (15)$$

Les quelques valeurs expérimentales varient entre 2,6 et 2,8. Adoptons 2,7, d'où

$$\Theta_m = 0,8T_c. \quad (16)$$

On peut identifier le coefficient du potentiel attractif $4E_m r_0^6$ dont les constantes sont fournies par l'étude de l'équation d'état (second coefficient du viriel et covolume) avec les expressions du paragraphe précédent : $\frac{3}{4} \alpha^2 V_i$, pour les molécules non polaires, et $\frac{3}{4} \alpha^2 V_i + \alpha p^2 + \frac{2}{3} \frac{p^4}{kT}$, pour les molécules polaires. Margenau [6] a trouvé un bon accord pour un certain nombre de gaz.

Dire que l'état d'un gaz peut être représenté à l'aide de deux constantes caractéristiques, c'est dire qu'il existe une loi des états correspondants. Or on sait que cela est près d'être vérifié, mais que ce n'est pas rigoureux. La manière la plus simple de rendre compte de ces petits écarts est de prendre un exposant s variant un peu d'un gaz à l'autre.

4. Énergie de vaporisation. — On peut aussi chercher à relier E_m à l'énergie de vaporisation. Désignons par d la distance moyenne entre molécules voisines dans la phase liquide, et soit $w(r)$ la fonction de distribution du liquide [7] : le nombre de centres de molécules compris dans une couche sphérique de rayon r et d'épaisseur dr autour d'une molécule centrale est

$$\frac{4\pi N}{V} \omega(r) r^2 dr. \quad (17)$$

Aux grandes distances, $w(r) = 1$.

L'énergie potentielle de N molécules est

$$NE_v = \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty E(r) \omega(r) r^2 dr. \quad (18)$$

C'est l'énergie nécessaire pour séparer les unes des autres les molécules du liquide, c'est-à-dire, au signe près, l'énergie de vaporisation

$$Q - RT, \quad (19)$$

en désignant par Q la chaleur latente de vaporisation.

L'énergie potentielle moyenne par molécule est donc, en valeur absolue,

$$-E_\nu = \frac{Q}{N} - kT. \quad (20)$$

Posons

$$\theta_\nu = \frac{-E_\nu}{k} = \frac{Q}{Nk} - T. \quad (21)$$

Si l'on ne tient pas compte de l'ordre à petite distance de l'état liquide, on prend $w(r) = 0$ pour $r < r_0$ et $w(r) = 1$ pour $r > r_0$. On trouve ainsi

$$-E_\nu = \frac{16\pi}{9} \frac{Nr_0^3}{V} E_m. \quad (22)$$

Pour des structures compactes rappelant les réseaux cubique centré et cubique à faces centrés,

$$Nd^3 = V\sqrt{2}. \quad (23)$$

La distance d est voisine de r_m , donc, d'après la relation (7),

$$Nr_0^3 = V, \quad (24)$$

et

$$\theta_\nu = 5,6\theta_m. \quad (25)$$

On peut au contraire schématiser à l'extrême la fonction $w(r)$, en « gelant » la structure réticulaire du liquide qui n'est en réalité que statistique, et considérer qu'une molécule est entourée d'une couche de z voisines immédiates à la distance d , puis de couches de z_2, z_3, \dots , molécules aux distances d_2, d_3, \dots (z est la coordinence moléculaire). Si l'on ne tient compte que des voisines immédiates, on obtient, avec $d = r_m$,

$$\theta_\nu = \frac{z}{2} \theta_m. \quad (26)$$

Tenons compte des trois premières couches. Pour un réseau cubique à faces centrées,

$z = 12,$	$d = r_m,$	contribution :	$6 E_m;$
$z_2 = 6,$	$d_2 = d\sqrt{2},$	»	$0,69 E_m;$
$z_3 = 24,$	$d_3 = d\sqrt{3},$	»	$0,78 E_m.$

Pour un réseau cubique simple,

$z = 6,$	$d = r_m,$	contribution :	$3 E_m;$
$z_2 = 12,$	$d_2 = d\sqrt{2},$	»	$1,38 E_m;$
$z_3 = 8,$	$d_3 = d\sqrt{3},$	»	$0,26 E_m.$

Comme contribution des molécules plus éloignées, prenons le terme correctif

$$-\frac{2\pi N}{V} \int_{d_n}^{\infty} E(r) r^2 dr = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{r_0}{d_n} \right)^3 E_m, \quad (27)$$

avec pour limite inférieure de l'intégrale la moyenne entre d_3 et $d_4 = 2d : d_n = 2,1r_0$; ce terme correctif vaut $0,91 E_m$. Les valeurs du rapport $\frac{\theta_\nu}{\theta_m}$ sont

donc respectivement 8,4 et 5,5. On n'obtiendrait une relation précise qu'en connaissant bien la fonction de distribution $w(r)$. Les données déduites des diagrammes X de liquides sont encore trop peu nombreuses. Q et $w(r)$ doivent être pris à la même température (en plus de la dilatation, il peut y avoir changement de la structure quasi réticulaire).

Par l'étude de la forme des isothermes avec leur modèle, Lennard-Jones et Devonshire [8] ont trouvé la relation

$$\frac{T_c}{\theta_m} = \frac{z}{9}. \quad (28)$$

La relation (16) serait donc obtenue pour z voisin de 11. En utilisant la relation (16) pour toutes les structures, on trouve une valeur de $\frac{\theta_\nu}{T_c}$ pouvant varier de 6,7 à 4,4. En fait, ce rapport est souvent voisin de 6. C'est une forme de la règle de Pictet et Trouton. D'après une règle de Guldberg, le rapport du point d'ébullition sous la pression atmosphérique T_e à la température critique est voisin de 0,6. D'autre part, la formule de Cederberg,

$$\frac{Q}{RT} = \frac{\left(1 - \frac{P}{P_c}\right) \ln \frac{P_c}{P}}{1 - \frac{T}{T_c}}, \quad (29)$$

est une bonne approximation. Pour de nombreux corps, la pression critique est de l'ordre de 50 atm; le point d'ébullition normal est un point correspondant; la formule précédente donne alors la règle de Pictet et Trouton : l'entropie de vaporisation $\frac{Q}{T_e}$ est d'environ 21 cal par degré par molécule; d'où

$$\frac{\theta_\nu}{T_c} = 9,5 \times 0,6 = 5,7. \quad (30)$$

Remarquons qu'en prenant l'équation d'état de Van der Waals, avec les notations habituelles, l'énergie de vaporisation est aussi égale à $\frac{a}{V}$. Alors

$$\theta_\nu = \frac{a}{NkV} \simeq \frac{a}{N^2 k r_0^3}. \quad (31)$$

Le second coefficient du viriel, $NkTb - a$, s'annule pour

$$T_M = \frac{3}{2\pi} \frac{a}{N^2 k r_0^3} \quad (32)$$

(avec la valeur $b = \frac{2}{3} \pi N r_0^3$ du covolume). D'où

$$\frac{\theta_\nu}{T_M} = \frac{2\pi}{3} = 2,09, \quad (33)$$

et l'on trouve pour valeurs de $\frac{\theta_\nu}{T_c}$ 7,1, si l'on s'en tient strictement à l'équation de Van der Waals, et 5,7, si l'on prend la valeur expérimentale de $\frac{T_M}{T_c}$.

5. **Dynamique des chocs entre molécules.** — Deux méthodes sont employées en théorie cinétique. La méthode purement statistique des libres parcours moyens de Clausius et de Meyer, appliquée au modèle sphérique rigide, cherche à suivre le mécanisme physique des phénomènes. Ses résultats manquent de rigueur, car elle ne fait pas intervenir les conditions dynamiques des chocs. Dans l'étude de la diffusion, elle doit recourir à l'artifice d'un mouvement d'ensemble du gaz, le calcul brut indiquant l'établissement d'une différence de pression. (Voir aussi la théorie élémentaire de la diffusion thermique que j'ai publiée dans ce journal) [9].

L'autre méthode, introduite par Maxwell, analyse complètement les conditions des collisions intermoléculaires. Les calculs sont très compliqués, sauf dans le cas du potentiel d'interaction de Maxwell (fig. 1 b avec $s = 4$). En effet, dans ce cas, la fonction de distribution des vitesses n'intervient pas. Dans le cas général, c'est justement le point de départ laborieux d'obtenir pour un état non stable correspondant à un phénomène de transport la fonction de distribution des vitesses par correction de la fonction de l'état stable.

Le mouvement relatif de 2 molécules de masses m_1 et m_2 ayant une énergie potentielle d'interaction $E(r)$ est le même que celui d'une masse unité autour d'un centre de force fixe avec une énergie potentielle à la distance r

$$\frac{E(r)}{\mu} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} E(r), \quad (34)$$

μ étant la masse réduite. Prenons des coordonnées polaires r, φ dans le plan de l'orbite. En désignant par p la distance du centre de force à l'asymptote de la trajectoire et par g la vitesse relative à l'infini avant le choc, on obtient pour le mouvement les équations classiques

$$\left. \begin{aligned} r^2 \frac{d\varphi}{dt} &= pg, \\ \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right\} &= \frac{1}{2} g^2 - \frac{E(r)}{\mu}. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Posons $\frac{p}{r} = \beta$. L'équation de la trajectoire est donnée par

$$\varphi = \int_0^{\beta} \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \beta^2 - \frac{2E\left(\frac{p}{\beta}\right)}{\mu g^2}}}. \quad (36)$$

Le périhélie (ou apside) est obtenu pour $\frac{dr}{d\varphi} = 0$, c'est-à-dire pour la plus petite racine β_i du radical. L'angle des asymptotes est

$$2\varphi_i = 2 \int_0^{\beta_i} \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \beta^2 - \frac{2E\left(\frac{p}{\beta}\right)}{\mu g^2}}}. \quad (37)$$

Quand il n'y a qu'une sorte de molécules, $\mu = \frac{m}{2}$, et

$$\varphi_i = \int_0^{\beta_i} \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \beta^2 - \frac{4E\left(\frac{p}{\beta}\right)}{mg^2}}}. \quad (38)$$

Définissons deux intégrales qui ont les dimensions d'une surface et qui jouent un rôle analogue à celui du carré du diamètre des molécules rigides :

$$\left. \begin{aligned} I &= 4\pi \int_0^{\infty} \cos^2 \varphi_i p \, dp, \\ J &= 4\pi \int_0^{\infty} \sin^2 \varphi_i \cos^2 \varphi_i p \, dp = \pi \int_0^{\infty} \sin^2 2\varphi_i p \, dp. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

On les appelle sections de choc, la première pour les phénomènes de transport de masse ou d'énergie (diffusion, conductibilité thermique), la seconde pour les phénomènes de transport de quantité de mouvement (viscosité). Dans le cas d'un mélange de gaz, on définirait des sections à double indice pour les différentes sortes de chocs (1 — 1, 2 — 2, 1 — 2).

Prenons le potentiel d'interaction (5), et posons

$$\frac{r_0}{r} = \beta \frac{r_0}{p} = \xi, \quad \frac{p}{r_0} = \rho, \quad \frac{mg^2}{16 E_m} = \tau. \quad (40)$$

Alors

$$\varphi_i = \rho \sqrt{\tau} \int_0^{\xi_i} \frac{d\xi}{\sqrt{\tau(1 - \rho^2 \xi^2) + \xi^6 - \xi^{12}}}, \quad (41)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{I(\tau)}{4\pi} &= \frac{r_0^2}{2} \int_0^{\infty} \cos^2 \varphi_i \, d(\rho^2), \\ \frac{J(\tau)}{\pi} &= \frac{r_0^2}{2} \int_0^{\infty} \sin^2 2\varphi_i \, d(\rho^2). \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

Remarquons que la moyenne de τ est un repère de température; en effet [1],

$$\overline{mg^2} = \frac{8}{3} mU^2 = 8kT, \quad (43)$$

U étant la vitesse quadratique moyenne des molécules. D'où, avec (16),

$$\overline{\tau} = \frac{T}{1,6 T_c}. \quad (44)$$

J'ai effectué les intégrations graphiques sur les formes (41) et (42). Le tableau I donne les résultats obtenus pour $\frac{I(\tau)}{4\pi r_0^2}$ et $\frac{J(\tau)}{\pi r_0^2}$. Les courbes (fig. 3) de $\log \frac{I}{4\pi r_0^2}$ et $\log \frac{J}{\pi r_0^2}$ en fonction de τ ont sensiblement même allure, sauf une perturbation locale de pente un peu plus forte pour $\log J$ au voisinage de $\tau = \frac{1}{2}$, qui semble supérieure aux erreurs d'intégration graphique.

TABLEAU I.

τ .	$\frac{I}{4\pi r_0^3}$.	$\frac{J}{\pi r_0^2}$.
0,25	0,466	0,803
0,5	0,336	0,580
1	0,257	0,393
2	0,223	0,327
4	0,212	0,304

6. **Viscosité.** — La méthode élémentaire des libres parcours moyens conduit à l'expression suivante du coefficient de viscosité

$$\eta = \frac{1}{3} nm\bar{u}l, \tag{45}$$

où n est le nombre de molécules par centimètre cube, m la masse des molécules, \bar{u} leur vitesse moyenne ($\bar{u} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} U$) et l le libre parcours moyen. Elle peut encore s'écrire

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{m\bar{u}}{\sqrt{2}\pi\sigma^2}. \tag{46}$$

On peut apporter quelques corrections au résultat de la théorie élémentaire et se rapprocher du résultat rigoureux que donne la méthode dynamique pour des sphères rigides élastiques (Chapman et Enskog) :

$$\eta = 0,499 \frac{m\bar{u}}{\sqrt{2}\pi\sigma^2}. \tag{47}$$

(On peut vérifier que c'est bien la valeur obtenue avec la formule générale (56) donnée plus bas; pour ce modèle de molécule, $J = \frac{1}{3}\pi\sigma^2$). Le coefficient de viscosité varierait comme \bar{u} , donc comme \sqrt{T} .

Avec la forme de potentiel 1 b en r^{-s} , η varie proportionnellement à T^γ , avec

$$\gamma = \frac{s+4}{2s}. \tag{48}$$

C'est de la valeur moyenne de γ qu'on déduit la valeur de l'exposant s .

Avec le potentiel 1 c, Sutherland a trouvé une proportionnalité de η à

$$\frac{\sqrt{T}}{1 + \frac{S}{T}}. \tag{49}$$

Suivant son raisonnement, on trouve pour la molécule un diamètre efficace σ_{ef} donné par

$$\frac{\sigma_{ef}^2}{\sigma^2} = 1 + \frac{4E_m^S}{mg^2} \tag{50}$$

(et non $1 + \frac{2E_m^S}{mg^2}$, car $\mu = \frac{m}{2}$) [10]. Avec la relation (43), on obtient

$$S = \frac{E_m^S}{2k}. \tag{51}$$

Essayons de relier approximativement E_m^S et le minimum E_m du potentiel 1d de Lennard-Jones. Pour rapprocher le plus possible les deux formes de courbe, prenons $\sigma = r_0$, et faisons coïncider les valeurs obtenues pour r_m (fig. 2) où les deux courbes

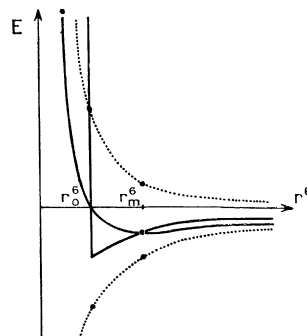


Fig. 2.

sont en trait plein et les parties répulsive et attractive du potentiel 1d en pointillé. Alors,

$$E_m^S = 2E_m, \tag{52}$$

et

$$S = \theta_m = 0,8 T_r. \tag{53}$$

Pour de nombreux gaz, la constante de Sutherland S adoptée est voisine de cette valeur. Posons

$$\gamma = \frac{d \ln \eta}{d \ln T}. \tag{54}$$

S est généralement déterminée par la valeur expérimentale de γ à 0°C

$$\gamma = \frac{3}{2} - \frac{T}{S+T} = \frac{1}{2} + \frac{S}{S+T}. \tag{55}$$

Quand T varie de 0 à ∞ , γ varie de 1,5 à 0,5; pour $T = S$, $\gamma = 1$. La formule de Sutherland représente assez bien les résultats expérimentaux et la décroissance observée de γ .

Hassé et Cook [11] ont fait les calculs pour un potentiel de Langevin-Keesom avec $s' = 4$. Leur résultat ne peut s'exprimer en termes finis, mais leur table de valeurs calculées indique une variation de γ de 1 à 0,5. Ils ont pris ensuite un potentiel de Lennard-Jones avec $s = 8$ et $s' = 4$. Ils font leurs intégrations analytiquement et utilisent des développements limités. Les courbes obtenues indiquent aussi une variation de γ de 1 à 0,5, mais avec un maximum dans la région 0,4 T_r .

Remarquons qu'avec $s = 12$ et $s' = 6$ j'ai trouvé pour J un résultat analogue mais moins accentué et qui va s'atténuer encore dans le calcul de η (courbe K de la figure 3). D'autre part, je trouve cet accident local vers $0,8 T_c$. Cela semble en accord avec le fait qu'avec une forme de potentiel plus raide (s ou s' plus grand) le rapport $\frac{\Theta_m}{T_c}$ augmente (cf. fig. 2).

La formule générale valable dans tous les cas a été donnée par Chapman :

$$\eta = \frac{5}{8} \sqrt{\frac{\pi m}{2J}} \frac{1 + \varepsilon}{K}, \quad (56)$$

avec

$$j = \frac{1}{2kT}; \quad (57)$$

ε est un terme correctif dépendant de s et au plus de l'ordre du centième. L'intégrale K est, en posant

$$\zeta = j \mu g^2 = \frac{1}{2} j m g^2 = \frac{2\tau}{\theta}, \quad (58)$$

$$K(\theta) = \int_0^\infty \zeta^3 e^{-\zeta} J d\zeta. \quad (59)$$

Avec l'expression (40) de τ , on trouve

$$\theta = \frac{T}{2\Theta_m} = \frac{T}{1,6 T_c} = \bar{\tau}. \quad (60)$$

La courbe de variation de $\log K$ avec θ a même allure que celles de I et J . La perturbation de J est étalée et à peine sensible. Posons

$$\delta = - \frac{d \ln K}{d \ln T}, \quad (61)$$

c'est-à-dire

$$\gamma = \frac{1}{2} + \delta. \quad (62)$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. On peut essayer de les représenter par une formule empirique. La formule de Sutherland ne donne pas une variation de γ assez rapide, et en fait, pour la faire cadrer avec les résultats expérimentaux, on doit prendre une constante S de plus en plus petite au fur et à mesure que la température augmente. Cherchons une formule du même type

$$\frac{T^q}{\left(1 + \frac{S'}{T}\right)^{q'}}. \quad (63)$$

La plus simple donnant un bon accord correspond à

$$q = 0,5, \quad q' = 1,5, \quad S' = 0,4 T_c = \frac{S}{2};$$

$$\frac{\sqrt{T}}{\left(1 + \frac{0,4 T_c}{T}\right)^{\frac{3}{2}}}. \quad (64)$$

Elle n'est pas valable pour les basses températures ($< 0,6 T_c$) : elle donne un γ tendant vers 2 quand T tend vers zéro.

TABLEAU II.

θ .	$\frac{T}{T_c}$.	δ .	γ .	α_L .
0,5	0,8	0,54	1,04	-0,052
0,63	1	0,45	0,95	
1	1,6	0,28	0,78	+0,127
1,25	2	0,23	0,73	
2	3,2	0,15	0,65	+0,216
4	6,4	0,10	0,60	

Pour les molécules polaires, E_m diminue un peu quand la température augmente, à cause du terme d'orientation (2). Il s'ensuit dans les formules

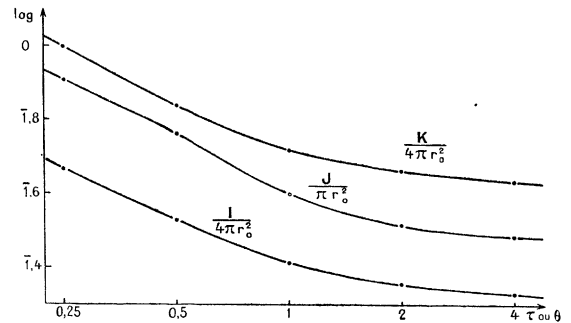


Fig. 3.

précédentes, par exemple, une diminution de S ou S' , c'est-à-dire une diminution supplémentaire de γ . La variation de γ doit donc être plus rapide que pour les gaz non polaires. C'est ainsi que, lorsque la température varie de T_c à $2 T_c$, γ passe environ de 1,05 à 0,75 pour l'ammoniac et de 0,96 à 0,73 pour l'éthylène (d'après les résultats de Trautz et de ses collaborateurs) [12].

7. Corrections quantiques. — Il y en a de deux sortes. La première est due au principe d'exclusion de Pauli. L'erreur introduite résulte de l'application de la statistique classique de Maxwell-Boltzmann à un gaz qui suit les statistiques quantiques de Bose-Einstein ou de Fermi-Dirac, suivant que la fonction d'onde attachée à la molécule est symétrique ou antisymétrique. On trouvera des références bibliographiques dans [4] et [13]. Cette correction est généralement négligeable; elle n'interviendrait qu'aux très basses températures ou aux hautes pressions. La seconde est due au

remplacement de la mécanique classique par la mécanique quantique dans l'analyse des chocs intermoléculaires. En somme, au calcul classique de la déviation par le choc se superpose l'effet de diffraction de l'onde associée à la particule incidente par la particule choquée. Cette correction n'est sensible que lorsque la longueur d'onde associée

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{mkT}} \quad (65)$$

devient comparable au diamètre de la molécule. Cette correction n'est importante que pour l'hélium et l'hydrogène, mais dans ces deux cas jusqu'aux températures ordinaires, puisqu'à 0°C les valeurs de $\frac{\lambda}{\sigma}$ sont encore 0,061 pour l'hélium et 0,069 pour l'hydrogène. Sans reprendre les calculs de Massey et Mohr [14], disons qualitativement que, lorsque la température diminue, la section de choc augmente. Suivons un raisonnement analogue à celui qui a été tenu pour les molécules polaires. Quand la température diminue, la distance r_0 augmente et la partie attractive du potentiel ne change pas (molécules non polaires); cela revient à dire que la profondeur du trou de potentiel E_m diminue, donc que γ diminue. Cette diminution doit se superposer à l'augmentation du cas général. La compensation est telle qu'on peut représenter les variations de la viscosité dans un très grand intervalle de température avec une seule valeur de γ : 0,65 pour l'hélium et 0,68 pour l'hydrogène. Le fait que la valeur de γ soit plus petite pour l'hélium que pour l'hydrogène est en accord avec ce que nous avons vu précédemment, puisque la température critique de l'hélium est inférieure à celle de l'hydrogène et que les corrections quantiques doivent être du même ordre, les valeurs de $\frac{\lambda}{\sigma}$ étant voisines.

8. Diffusion thermique. — Je rappelle l'équation de définition des coefficients de diffusion D et de diffusion thermique D_T

$$c_1(W_1 - W) = -D \text{ grad } c_1 + \frac{D_T}{T} \text{ grad } T; \quad (66)$$

c_1, c_2 sont les titres moléculaires (ou rapports molaires), $c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, c_2 = 1 - c_1$;

W_1, W_2 les vitesses d'ensemble des gaz 1 et 2; $W = c_1 W_1 + c_2 W_2$ la vitesse de convection du mélange.

Supposons $W = 0$; on peut aussi écrire cette équation en faisant intervenir les nombres de molécules par centimètre cube n au lieu des titres moléculaires c . En désignant par v_1 le flux des molécules 1 par seconde à travers une surface de 1 cm² normale à la direction des gradients, on obtient

$$W_1 = \frac{v_1}{n_1}, \quad (67)$$

et, avec

$$(n_1 + n_2)T = \text{const.}$$

$$\text{ou} \quad (n_1 + n_2) dc_1 = dn_1 + n_1 \frac{dT}{T}, \quad (68)$$

$$v_1 = -D \text{ grad } n_1 + [(n_1 + n_2)D_T - n_1 D] \frac{\text{grad } T}{T}. \quad (69)$$

Reprenant les premières notations, posons

$$\frac{D_T}{D} = ac_1 c_2. \quad (70)$$

(on adopte généralement les appellations suivantes : D_T coefficient de diffusion thermique, $\frac{D_T}{D}$ rapport de diffusion thermique, a facteur de diffusion thermique). Le bilan du passage des molécules à travers un élément de surface conduit [9], [15], dans le cas $c_1 \ll c_2$, au résultat

$$a_\infty = \frac{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}}{2\sqrt{m_2}} = \frac{\Delta(\sqrt{m})}{2\sqrt{m}} \quad (71)$$

qui s'écrit, pour des masses assez voisines (cas des isotopes),

$$a_\infty = \frac{\Delta m}{4m} \quad (72)$$

(a_∞ désignant l'expression de a pour des sphères rigides élastiques).

En réalité, il faut faire intervenir les libres parcours moyens l_1, l_2 différents pour les deux sortes de molécules, et au lieu de l'équation (4) de mon précédent article, on obtient

$$\frac{\bar{u}_1 l_1}{\bar{u}_2 l_2} \frac{dc_1 - \frac{1}{2} c_1 d \ln T}{dc_2 - \frac{1}{2} c_2 d \ln T} = \frac{c_1}{c_2}, \quad (73)$$

\bar{u}_1, \bar{u}_2 étant les vitesses moléculaires moyennes. Cela revient à remplacer \sqrt{m} par $\frac{\sqrt{m}}{l}$. Supposant les molécules de même diamètre, prenons pour expressions des libres parcours moyens [1]

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= \frac{1}{\pi \sigma^2 \left(n_1 \sqrt{2} + n_2 \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}} \right)}, \\ l_2 &= \frac{1}{\pi \sigma^2 \left(n_2 \sqrt{2} + n_1 \sqrt{1 + \frac{m_2}{m_1}} \right)}, \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

d'où

$$\frac{l_2}{l_1} = 1 - \frac{\Delta m}{4m}. \quad (75)$$

On obtient finalement, au lieu de (72), la formule

$$a_\infty = \frac{3\Delta m}{8m} = \frac{3}{4} \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}. \quad (76)$$

Cette théorie élémentaire, utilisant la méthode des libres parcours moyens, s'applique à des sphères rigides élastiques. Pour ce modèle, on emploie généralement la formule suivante tirée des calculs d'Enskog

$$a_{\infty} = \frac{105}{118} \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} = 0,89 \frac{\Delta m}{2m}. \quad (77)$$

Cette formule est en réalité le premier terme d'un développement en série de puissances de $\frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}$ et n'est donc valable que pour des masses assez voisines. Chapman avait aussi donné une formule se réduisant pour $c_1 \ll c_2$ à

$$a_{\infty} = \frac{17}{27,45} \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} = 0,62 \frac{\Delta m}{2m}. \quad (78)$$

Posons pour l'expression de a , dans le cas d'un modèle quelconque,

$$a = a_{\infty} R_T = b \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}. \quad (79)$$

Avec le modèle 1b de potentiel répulsif en r^{-s} , les calculs de Chapman et d'Enskog donnent

$$R_T = \frac{s-4}{s} C(s), \quad (80)$$

où $C(s)$ varie de 0,9 pour $s = 12$ à 0,8 pour $s = 4$. Le phénomène de diffusion thermique s'annulerait pour des molécules maxwelliennes ($s = 4$).

Clark Jones [16] a étudié différentes formes de potentiel rendant mieux compte des interactions moléculaires : potentiel de Sutherland, potentiels de Lennard-Jones avec s quelconque, $s' = 2$ (valeur qui entraîne une simplification des calculs) et avec $s = 8$, $s' = 4$. En attendant de reprendre le calcul complet pour $s = 12$ et $s' = 6$, il a choisi ces formes particulières pour lesquelles de longs calculs préliminaires avaient déjà été effectués en vue de l'application à la viscosité. Avec ces différents potentiels, R_T dépend de la température. Dans le premier et le dernier cas, R_T s'annule pour

$$\frac{E_m}{kT} = 0,53, \quad (81)$$

c'est-à-dire, en utilisant la relation (16) obtenue avec $s = 12$ et $s' = 6$, pour la température

$$T = 1,5 T_c. \quad (82)$$

Les valeurs positives de R_T obtenues sont un peu trop faibles. L'allure de la variation de R_T doit se retrouver dans toutes les formes de potentiel de Lennard-Jones.

9. Diffusion thermique dans le cas de Lorentz.

— C'est le cas d'un mélange de deux sortes de molécules 1 et 2 où les molécules 1 sont rares et beaucoup plus légères que les molécules 2 (dans les

calculs de Lorentz, il s'agissait d'électrons) : $m_1 \ll m_2$, $c_1 \ll c_2$. Dans le cas de Lorentz, l'analyse des chocs se trouve considérablement simplifiée. La vitesse des molécules 2 est négligeable à côté de celle des molécules 1. En ce qui concerne ces dernières, on n'a à considérer que les chocs 1-2, et la vitesse relative g est alors égale à la vitesse u de la molécule 1. La fonction de distribution des vitesses est

$$f = f_0(1 + \psi), \quad (83)$$

où f_0 est la fonction pour l'état stable

$$f_0 = \left(\frac{jm}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-jmu^2}. \quad (84)$$

Pour les phénomènes de transport de masse et d'énergie, l'expression de ψ est, en prenant comme axe des x la direction commune des gradients,

$$\psi = \frac{-u_x \left[\frac{dn_1}{n_1 dx} - \left(mu^2 - \frac{3}{2j} \right) \frac{dj}{dx} \right]}{n_2 u I}. \quad (85)$$

On a posé, pour simplifier l'écriture, $u_1 = u$ et $m_1 = \mu = m$.

Le flux de molécules 1 par seconde à travers une surface de 1 cm² est

$$\begin{aligned} \nu_1 = & \iiint n_1 \left(\frac{jm}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-jmu^2} \\ & \times \left\{ u_x - \frac{u_x^2}{n_2 u I} \left[\frac{dn_1}{n_1 dx} - \left(mu^2 - \frac{3}{2j} \right) \frac{dj}{dx} \right] \right\} \\ & \times du_x du_y du_z. \end{aligned} \quad (86)$$

Faisons d'abord le calcul dans le cas d'un potentiel 1 b répulsif en r^{-s} . Dans ce cas,

$$n_2 u I = n_2 A u^{\frac{s-4}{s}}, \quad (87)$$

où A est une constante numérique dépendant de s . En identifiant les expressions (69) et (86) de ν_1 , on obtient

$$D = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(2 + \frac{2}{s}\right)}{n_2 A (jm)^{\frac{1}{2} + \frac{2}{s}}}, \quad (88)$$

$$a = \frac{\frac{5}{2} \Gamma\left(2 + \frac{2}{s}\right) - \Gamma\left(3 + \frac{2}{s}\right)}{\Gamma\left(2 + \frac{2}{s}\right)}; \quad (89)$$

mais

$$\Gamma\left(3 + \frac{2}{s}\right) = \left(2 + \frac{2}{s}\right) \Gamma\left(2 + \frac{2}{s}\right),$$

d'où

$$a = \frac{s-4}{2s}, \quad (90)$$

c'est-à-dire

$$a_{\infty} = \frac{1}{2}, \quad R_T = \frac{s-4}{s}. \quad (91)$$

Remarquons que le facteur R_T est en première approximation [au coefficient $C(s)$ près] le même que dans le cas général (80) pour cette forme de potentiel; mais a_∞ est plus petit que les valeurs que donneraient les formules (76) ou (77) appliquées brutalement au cas $m_1 \ll m_2$ (dans des rapports respectifs de 1,5 et 1,78).

Avec le potentiel (5) de Lennard-Jones, on obtient

$$D = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{(jm)^{\frac{3}{2}}}{n_2} \int_0^\infty \frac{e^{-jmu^2} u^3 du}{I}, \quad (92)$$

$$a_L = \frac{5}{2} - jm \int_0^\infty \frac{e^{-jmu^2} u^5 du}{I} - jm \int_0^\infty \frac{e^{-jmu^2} u^3 du}{I}. \quad (93)$$

L'intégrale I est en réalité la section I_{12} relative aux chocs 1-2. Les intégrales sont évaluées graphiquement pour trois valeurs de la variable $\theta = \frac{T}{2\Theta_m}$ et les valeurs de a_L portées dans le tableau II. En supposant que Θ_m est le même pour les divers potentiels d'interaction 1-1, 2-2, 1-2, on peut écrire $\theta = \frac{T}{1,6T_c}$. En réalité, T_c serait une moyenne entre les températures critiques des deux gaz. Le facteur de diffusion thermique a_L s'annulerait donc pour θ voisin de 0,55, c'est-à-dire pour une température

$$T_D = 0,88 T_c. \quad (94)$$

A cette température, γ est sensiblement égal à 1.

En supposant les remarques faites sur les relations (91) applicables à cette autre forme de potentiel, nous pouvons nous attendre à ce que, dans le cas des masses m_1 et m_2 voisines, le facteur de diffusion thermique a s'annule à peu près pour la même température 0,9 T_c , mais que le coefficient b de la formule (79) soit supérieur à la valeur a_L du cas de Lorentz. Dans le tableau III sont portées les valeurs de 1,5 a_L en comparaison de quelques résultats expérimentaux de Nier.

10. Approximations et cas des gaz de masses moléculaires égales. — On peut chercher dans un exposé élémentaire à conserver l'image et le raisonnement de la théorie des libres parcours moyens. Il faut alors introduire un diamètre moléculaire variable avec la température. Pour tenir compte de la variation des libres parcours moyens avec la température, remplaçons l'équation du bilan de la diffusion thermique (73) ou

$$\frac{l_1}{\sqrt{m_1}} \left(d \ln c_1 - \frac{1}{2} d \ln T \right) = \frac{l_2}{\sqrt{m_2}} \left(d \ln c_2 - \frac{1}{2} d \ln T \right) \quad (95)$$

par

$$\begin{aligned} & \frac{l_1}{\sqrt{m_1}} \left(d \ln c_1 - \frac{1}{2} d \ln T - d \ln \sigma^2 \right) \\ &= \frac{l_2}{\sqrt{m_2}} \left(d \ln c_2 - \frac{1}{2} d \ln T - d \ln \sigma^2 \right), \end{aligned} \quad (96)$$

en supposant, comme précédemment, les diamètres des molécules 1 et 2 égaux. Cela nous fournit, dans le cas du potentiel répulsif en r^{-s} , la valeur approximative $\frac{s-4}{s}$ de R_T . Dans le cas général, ce ne sont pas en toute rigueur les mêmes sections qui interviennent dans les phénomènes de transport de masse et d'énergie et dans ceux de moment; mais étant donné l'analogie d'allure des courbes I, J, K, on peut prendre pour $d \ln \sigma^2$ le résultat donné par la viscosité. Il faut donc, dans l'équation (95), remplacer $\frac{1}{2}$ par $\frac{1}{2} - \delta$, c'est-à-dire multiplier le résultat (76) par

$$1 - 2\delta = \nu(1 - \gamma). \quad (97)$$

On obtient

$$a = \frac{3}{2}(1 - \gamma) \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}, \quad (98)$$

formule à peu près équivalente à la relation

$$R_T = 1,71(1 - \gamma) \quad (99)$$

obtenue par Clark Jones dans le cas du potentiel répulsif en r^{-s} [avec les formules (77) et (79)]. Les valeurs de $\frac{3}{2}(1 - \gamma)$ sont portées dans le tableau III en regard des valeurs expérimentales de b obtenues par Nier [17] dans les séparations isotopiques du méthane et du néon. La température T indiquée est la température moyenne de Brown [18]

$$T = \frac{T_A T_B}{T_B - T_A} \ln \frac{T_B}{T_A}, \quad (100)$$

où T_A et T_B sont les températures extrêmes. Elle ne diffère pas beaucoup de la moyenne géométrique.

TABLEAU III.

Gaz.	T .	b .	$\frac{3}{2}(1-\gamma)$.	$1,5 a_L$.
CH ₄	405	0,24	0,31	0,25
	449	0,26	0,36	0,27
	129	0,35	-	0,32
Ne	154	0,39	0,45	0,35
	408	0,63	0,54	0,47
				(extrap.)

Dans la diffusion thermique de l'ammoniac, j'ai trouvé [19] un effet isotopique beaucoup plus

faible que pour le méthane dans les mêmes conditions ($T_A = 300$, $T_B = 550$), mais positif : les molécules lourdes se concentrent bien vers les

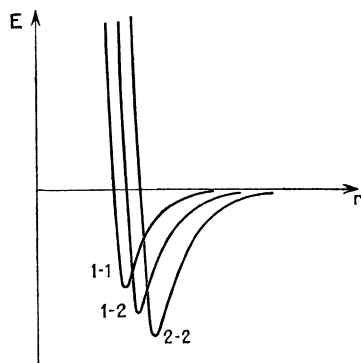


Fig. 4.

régions froides. Le potentiel répulsif en r^{-s} conduit pour l'ammoniac à $s = 3,6$ et fait donc prévoir un effet négatif. Ce potentiel ne convient donc pas

à un phénomène aussi sensible à la forme d'interaction moléculaire que la diffusion thermique. L'accord qualitatif obtenu avec le potentiel de Lennard-Jones est au contraire encourageant.

Dans mon précédent article [9], j'avais tiré quelques conclusions des résultats expérimentaux de Wall et Holey relatifs à la diffusion thermique de paires de gaz de masses moléculaires égales. La figure jointe n'était évidemment pas en accord avec ces conclusions et doit être remplacée par la figure 4 présente. A masse égale, les molécules qui vont vers la paroi froide sont celles qui ont le plus grand diamètre (σ ou r_0) et aussi la plus grande polarisabilité, donc le potentiel attractif le plus grand, les potentiels d'ionisation ne jouant pas le rôle prépondérant et étant du même ordre de grandeur. D'après la forme des courbes, ce sont donc aussi les molécules qui ont le trou de potentiel d'interaction le plus profond, c'est-à-dire la température critique la plus haute. Cette conclusion est vérifiée pour les paires de gaz suivantes : N_2-CO , $CO-C_2H_4$, $N_2-C_2H_4$, CO_2-N_2O , $CO_2-C_3H_8$ et aussi pour le mélange $He-D_2$ [20].

Manuscrit reçu le 24 juillet 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] JEANS, *The dynamical theory of gases*, Cambridge, 1921, Notamment, ch. 6, 8, 9.
 [2] FOWLER, *Statistical mechanics*, Cambridge, 1929. Notamment ch. 10.
 [3] SLATER, *Phys. Rev.*, 1928, **32**, p. 349.
 [4] MARGENAU, *Rev. Mod. Phys.*, 1939, **11**, p. 1.
 [5] LENNARD-JONES, *Proc. Roy. Soc.*, 1924, A **106**, p. 463.
 [6] MARGENAU, *Phys. Rev.*, 1930, **36**, p. 1782.
 [7] DARMOIS, *L'état liquide de la matière*, Paris, 1943.
 [8] LENNARD-JONES et DEVONSHIRE, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **163**, p. 53 et 1938, A **165**, p. 1.
 [9] FOURNIER, *J. de Physique*, 1944, **5**, p. 11.
 [10] SUTHERLAND, *Phil. Mag.*, 1893, **36**, p. 507. BRILLOUIN, *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*, Paris, 1907.
 [11] HASSÉ et COOK, *Phil. Mag.*, 1927, **3**, p. 977 et *Proc. Roy. Soc.*, 1929, A **125**, p. 196.
 [12] TRAUTZ et HEBERLING, *Ann. d. Physik*, 1931, **10**, p. 155.
 On trouvera un tableau résumant les principaux résultats de Trautz et de ses collaborateurs et les références bibliographiques dans [16].
 [13] UEHLING, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, p. 917. HIRSCHFELDER, EWELL et ROEBUCK, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 205.
 [14] MASSEY et MOHR, *Proc. Roy. Soc.*, 1933, A **141**, p. 434 et 1934, A **144**, p. 188.
 [15] GILLESPIE, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 530.
 [16] CLARK JONES, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, p. 111 et 1941, **59**, p. 1019.
 [17] NIER, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, p. 1009 et 1940, **57**, p. 338.
 [18] BROWN, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, p. 661.
 [19] FOURNIER, *Thèse*, Paris 1944.
 [20] WALL et HOLEY, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, p. 348. KOWALSKI, WALDMANN et GLUSIUS cités par FLEISCHMANN et JENSEN, *Ergebn. d. ex. Nat.*, 1942, **20**, p. 121.