

JOURNAL  
DE  
MATHÉMATIQUES

PURES ET APPLIQUÉES

FONDÉ EN 1836 ET PUBLIÉ JUSQU'EN 1874

PAR JOSEPH LIOUVILLE

---

J. HAAG

**Sur la répartition des molécules d'une masse gazeuse;  
application à la formule de Van der Waals**

*Journal de mathématiques pures et appliquées 9<sup>e</sup> série*, tome 3 (1924), p. 403-427.

[http://www.numdam.org/item?id=JMPA\\_1924\\_9\\_3\\_403\\_0](http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1924_9_3_403_0)

 gallica

NUMDAM

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

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

*Sur la répartition des molécules d'une masse gazeuse;  
application à la formule de Van der Waals;*

PAR J. HAAG.

I. Considérons une masse gazeuse, comprenant  $N$  molécules sphériques et identiques, incluse dans un récipient de volume  $V$ ; et proposons-nous de calculer la probabilité  $P_n$  pour qu'il y ait  $n$  molécules dans un volume donné  $v$ , arbitrairement choisi dans  $V$ .

Lorsque les molécules sont infiniment petites, la question est très simple. La probabilité cherchée est  $e^{-X} \frac{X^n}{n!}$ ,  $X$  étant la valeur probable du nombre de molécules contenues dans  $v$  (<sup>1</sup>).

Je vais traiter, dans ce qui suit, le cas où l'on tient compte des dimensions des molécules. Chacune sera supposée entourée d'une sphère protectrice, de volume  $\omega$ , à l'intérieur de laquelle le centre de toute autre molécule ne saurait pénétrer. Par contre, en dehors des sphères protectrices, le centre d'une molécule quelconque peut occuper n'importe quelle position, avec une probabilité que nous supposerons uniforme. Cette hypothèse convient au cas où les molécules sont des sphères élastiques, n'exerçant entre elles une action appréciable que lorsqu'elles sont en contact. La sphère de protection a alors un rayon double du rayon moléculaire et, par conséquent, un volume  $\omega$  huit fois plus grand que celui de la molécule.

---

(<sup>1</sup>) Cf. BOREL, *Introduction géométrique à quelques théories physiques*, Note V, et J. HAAG, *Bulletin de la Société mathématique de France*, 1924.

1. — Probabilité pour qu'il y ait un centre de molécule dans un volume infiniment petit.

2. Nous commencerons par traiter le cas particulier où le volume  $v$  est infiniment petit. D'abord, il est évident qu'il ne peut contenir plus d'un centre de molécule. Donc,  $P_n = 0$ , si  $n \geq 2$ . Il nous reste à calculer  $P_0$  et  $P_1$ . Nous évaluerons directement  $P_1$ , que nous désignerons simplement par  $P$ ;  $P_0$  sera ensuite donné par la formule

$$P_0 = 1 - P.$$

Considérons une molécule déterminée parmi les  $N$  molécules de la masse gazeuse et, pour faciliter le langage, imaginons qu'on l'ait peinte en rouge, les  $N - 1$  autres étant peintes en bleu. Pour que la molécule rouge ait son centre dans  $v$ , il faut que  $v$  ne se trouve dans la sphère protectrice d'aucune molécule bleue; autrement dit, les molécules bleues doivent avoir leurs centres en dehors de la sphère  $S$  ayant pour centre un point  $O$  de  $v$  et pour rayon le rayon  $R$  des sphères de protection. Soit  $\omega$  la probabilité d'une telle répartition des molécules bleues.

La condition précédente étant supposée remplie, la probabilité pour que la molécule rouge soit dans  $v$  (1) est  $\frac{v}{V}$ , en appelant  $V'$  la partie de  $V$  qui est extérieure aux sphères protectrices des molécules bleues. Si  $p$  est la probabilité de la répartition considérée des molécules bleues, quand on sait déjà que celles-ci sont extérieures à  $S$ , la probabilité totale pour que la molécule rouge soit dans  $v$  est

$$\omega \left( \sum p \frac{v}{V} \right) = \omega v \left( \frac{\bar{1}}{V} \right),$$

en désignant par le symbole  $\bar{Q}$  la valeur probable de la quantité  $Q$ .

Pour que  $v$  renferme une molécule quelconque, la probabilité est

(1) Ou, plus exactement, ait son centre dans  $v$ . C'est ce qui sera dorénavant sous-entendu, quand nous dirons qu'une molécule se trouve dans un certain volume.

enfin

$$(1) \quad P = N\omega v \left( \frac{\bar{1}}{V'} \right),$$

puisque'il y a  $N$  manières différentes de choisir la molécule rouge.

3. *En première approximation*, nous pouvons prendre

$$\omega = 1 - (N-1) \frac{w}{V}.$$

Vu la grandeur de  $N$ , on peut d'ailleurs remplacer  $N-1$  par  $N$ . Nous poserons, dans tout ce qui suit,

$$\frac{Nw}{V} = \varepsilon.$$

cette quantité représentant, en somme, le *volume total des sphères de protection des molécules situées dans l'unité de volume*. Nous avons alors

$$(2) \quad \omega = 1 - \varepsilon.$$

Ensuite,

$$(3) \quad \left( \frac{\bar{1}}{V'} \right) = \frac{1}{V - Nw} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{1 - \varepsilon}.$$

Portant (2) et (3) dans (1), il vient

$$(4) \quad P = \frac{Nv}{V}.$$

4. Quand nous avons calculé la probabilité  $\omega$ , nous avons supposé implicitement que le volume  $v$  était *loin de la paroi* du récipient. S'il en est, au contraire, très rapproché, nos conclusions doivent être modifiées. Le centre de toute molécule ne peut approcher de la paroi à une distance inférieure à  $\frac{R}{2}$ ; autrement dit, il doit se trouver en dehors de la *couche protectrice* comprise entre la paroi et la surface parallèle à celle-ci, menée à la distance  $\frac{R}{2}$ .

Ceci étant, si  $v$  est dans la couche protectrice, la probabilité  $P$  est évidemment nulle.

Si  $v$  est à une distance de la paroi comprise entre  $\frac{R}{3}$  et  $\frac{3R}{3}$ , la sphère  $S$  a une certaine portion intérieure à la couche protectrice. Dans cette portion, aucune molécule bleue ne peut se trouver et la probabilité  $\pi$  correspondante est égale à 1. Appelons  $\theta v$  le volume de la partie de  $S$  qui est extérieure à la couche protectrice. C'est exclusivement sur ce volume que doit porter le calcul de  $\pi$  et, si l'on s'en tient toujours à la même approximation, la formule (2) doit être remplacée par

$$(5) \quad \pi = 1 - \theta z.$$

Dès lors, (4) devient

$$(6) \quad P = \frac{Nv}{V} \frac{1 - \theta z}{1 - z} = \frac{Nv}{V} [1 + (1 - \theta)z],$$

en négligeant les puissances de  $z$  supérieures à la première.

3. *Valeur probable du nombre de molécules contenues dans un volume donné.* — Partageons ce volume  $v$  en volumes infiniment petits  $dv$ . La valeur probable cherchée est

$$\bar{n} = \frac{N}{V} \int \int \int [1 + (1 - \theta)z] dv$$

ou

$$(7) \quad \bar{n} = \frac{Nv}{V} (1 + z - \theta z),$$

en posant

$$(8) \quad \theta = \frac{1}{v} \int \int \int \theta dv.$$

Pour un élément de volume situé à la distance  $x$  de la couche protectrice, on a

$$(9) \quad \theta = \frac{\frac{1}{3} \pi (x + R)^2 (2R - x)}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{x}{R}\right)^2 \left(2 - \frac{x}{R}\right),$$

si  $x \leq R$  et  $\theta = 1$ , si  $x \geq R$ .

Si le volume  $v$  est tout entier à une distance de la paroi supérieure à  $\frac{3R}{3}$ ,  $\theta'$  est évidemment égal à un et

$$\bar{n} = \frac{Nv}{V}.$$

Si l'on a, au contraire, affaire à une pellicule infiniment mince en contact avec la couche protectrice, on a

$$\theta = \theta' = \frac{1}{3} \quad \text{et} \quad \bar{n} = \frac{Nv}{V} \left( 1 + \frac{2}{3} \right).$$

Dans le cas intermédiaire, coupons  $v$  par une surface parallèle à la paroi et située à la distance  $x$  de la couche protectrice. Soit  $A$  l'aire de la section obtenue. On a

$$(10) \quad \theta = \frac{1}{v} \left[ \int_0^h A \theta dx + v' \right],$$

$\theta$  étant donné par (9) et  $v'$  désignant la partie de  $v$  située à une distance de la couche protectrice supérieure à  $R$ .

*Remarque.* — Lorsque le volume  $v$  est éloigné de la paroi, la probabilité  $P$  et la valeur probable  $\bar{n}$  sont les mêmes que si les molécules étaient des points, au second ordre près en  $\varepsilon$ .

**6. Deuxième approximation.** — Pour calculer  $\pi$  avec une approximation plus grande, considérons le nombre probable  $m$  de molécules bleues contenues dans la sphère  $S$ . Si l'on appelle  $\pi_i$  la probabilité pour que  $S$  contienne  $i$  molécules bleues, on a

$$m = \pi_1 + 2\pi_2 + 3\pi_3 + \dots$$

D'autre part,

$$1 = \pi + \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 + \dots,$$

d'où

$$(11) \quad \pi = 1 - m + \pi_2 + 2\pi_3 + \dots$$

Pour avoir la deuxième approximation, nous calculons  $m$  au second ordre près en  $\varepsilon$ , au moyen de la formule (7) et nous négligeons  $\pi_3$ ,

$\varpi_1, \dots$ . Nous avons d'abord

$$(12) \quad m = \frac{\lambda \alpha^2 g}{\sqrt{1-\alpha^2}} (1 + \varepsilon - g' \varepsilon) = g \varepsilon + g(1 - g') \varepsilon^2,$$

$\theta$  étant relatif au centre  $O$  de la sphère  $S$ , soit

$$(13) \quad g = \frac{1}{4} \left( 1 + \frac{h}{R} \right)^2 \left( 2 - \frac{h}{R} \right),$$

si  $h \leq R$  et  $\theta = 1$ , si  $h > R$ , en appelant  $h$  la distance de  $O$  à la couche protectrice. Quant à  $g'$ , il est donné par la formule (10), appliquée à la partie de  $S$  qui est extérieure à la couche protectrice.

Si  $h \geq 2R$ ,  $g' = 1$ .

Si  $h < 2R$ , nous appliquons la formule (10). D'abord,

$$g' = \frac{\pi}{3} h^2 (3R - h).$$

Puis,

$$A = \pi [R^2 - (h - x)^2]$$

si  $x > h - R$  et  $A = 0$ , si  $x \leq h - R$ .

Dès lors, deux cas sont à distinguer :

Si  $h < R$ , on a

$$\begin{aligned} \int_0^R A g dx &= \frac{\pi}{4} \int_0^R [R^2 - (h - x)^2] \left( 1 + \frac{x}{R} \right)^2 \left( 2 - \frac{x}{R} \right) dx \\ &= \frac{\pi R}{4} \left( 2R^2 + \frac{18}{5} hR - \frac{13}{4} h^2 \right); \end{aligned}$$

d'où

$$(14) \quad g' = \frac{3}{8} + \frac{37}{40} t + \frac{9}{64} t^2 - \frac{1}{4} t^3,$$

en posant  $t = \frac{h}{R}$ . Si  $h > R$ ,

$$\begin{aligned} \int_0^R A g dx &= \frac{\pi}{4} \int_{h-R}^R [R^2 - (h - x)^2] \left( 1 + \frac{x}{R} \right)^2 \left( 2 - \frac{x}{R} \right) dx \\ &= \frac{\pi R^3}{4} (2 - t) \left( \frac{4}{3} + \frac{34}{15} t - \frac{13}{15} t^2 - \frac{13}{30} t^3 + \frac{t^4}{30} + \frac{t^5}{60} \right) \\ &= \frac{\pi R^3}{4} \left( \frac{8}{3} + \frac{16}{5} t - 4t^2 + \frac{t^4}{2} - \frac{t^5}{60} \right); \end{aligned}$$

d'où

$$(15) \quad \theta' = \frac{1}{2} + \frac{3}{5}t - \frac{t^3}{4} + \frac{3}{32}t^4 - \frac{t^6}{320}.$$

Comme vérification, pour  $t = 1$ , les formules (14) et (15) donnent la même valeur pour  $\theta'$ , à savoir  $\theta' = \frac{301}{320}$ . Pour  $t = 2$ , (15) donne  $\theta' = 1$ .

7. Il s'agit maintenant de calculer  $\varpi_2$ .

Cherchons la probabilité pour que deux molécules bleues déterminées soient dans S. Si l'on sait que la première a son centre en un point A de S, la probabilité pour que la deuxième soit aussi dans S est  $\frac{w'}{V}$ ,  $w'$  désignant le volume de la partie de S qui est extérieure à la couche protectrice et à la sphère S', de centre A et de rayon R. Or, la probabilité pour que le centre de la première molécule se trouve dans un volume élémentaire  $dv$  intérieur à S et extérieur à la couche protectrice est  $\frac{dw'}{V}$  (1). La probabilité cherchée est donc

$$\frac{1}{V^2} \int \int \int w' dv,$$

le champ d'intégration étant la portion de S extérieure à la couche protectrice.

Comme il y a  $\frac{(N-1)(N-2)}{2}$  ou sensiblement  $\frac{N^2}{2}$  manières différentes de choisir les deux molécules ci-dessus considérées, on a

$$(16) \quad \varpi_2 = \frac{N^2}{2V^2} \int \int \int w' dv = \frac{N^2}{2V^2} I.$$

Si  $h > R$ , c'est-à-dire si la sphère S est tout entière extérieure à la couche protectrice, le calcul de l'intégrale I est facile. Si  $r$  désigne la distance OA, on a

$$w' = w - \frac{2\pi}{3} \left( R - \frac{r}{2} \right)^2 \left( 2R + \frac{r}{2} \right) = \pi \left( R^3 r - \frac{r^3}{12} \right).$$

(1) Il est inutile de prendre une valeur plus exacte de cette probabilité, car cela ne modifierait  $\varpi_2$  que d'une quantité de l'ordre de  $\varepsilon^3$ .



Donc

$$1 = 4\pi^2 \int_0^R \left(R^2 - \frac{r^2}{3}\right) r^3 dr = \frac{17}{18} \pi^2 R^6;$$

d'où

$$\pi_2 = \frac{17}{64} z^2.$$

Si  $h < R$ , le calcul est, au contraire, très difficile et nous ne le ferons pas pour l'instant. Bornons-nous à observer que  $\pi_2$  est nécessairement inférieur à la valeur ci-dessus et posons, d'une manière générale,

$$\pi_2 = k z^2,$$

$k$  étant un coefficient numérique, dont la valeur maximum est  $\frac{17}{64}$ .

Si nous revenons maintenant à la formule (11), nous avons

$$(17) \quad \pi = 1 - 6z + (k + 66 - 6)z^2.$$

8. Il nous faut, à présent, évaluer  $\left(\frac{1}{V}\right)$ .

Si les sphères protectrices des molécules bleues n'ont aucune partie commune deux à deux,  $V' = V(1 - z)$ . Mais il peut arriver que certaines de ces sphères empiètent l'une sur l'autre. Dans ce cas, il faut ajouter à  $V(1 - z)$  un certain volume  $\varepsilon$ , mesurant les parties communes retranchées en trop et dont nous allons calculer la valeur probable.

Occupons-nous d'abord de la contribution que peut apporter l'empiètement des sphères protectrices de deux molécules bleues déterminées. La probabilité pour que la distance de leurs centres soit comprise entre  $r$  et  $r + dr$  est  $\frac{4\pi r^2 dr}{V}$ . D'autre part, leur volume commun est alors  $\frac{2\pi}{3} \left(R - \frac{r}{2}\right)^2 \left(2R + \frac{r}{2}\right)$ . Il s'ensuit que la valeur probable de ce volume est

$$\frac{8\pi^2}{3V} \int_0^{2R} \left(R - \frac{r}{2}\right)^2 \left(2R + \frac{r}{2}\right) r^2 dr = \frac{17}{18} \frac{\pi^2 R^6}{V} = \frac{17}{32} \frac{v^2}{V}.$$

Si l'on ne spécifie plus les deux molécules dont les sphères protectrices doivent empiéter, ce résultat doit être multiplié par  $\frac{(N-1)(N-2)}{3}$ ,

soit, pratiquement,  $\frac{N^2}{3}$ . La contribution totale ainsi apportée à  $\bar{\varepsilon}$  est alors  $\frac{17}{64} V \varepsilon^2$ .

Nous devrions maintenant nous occuper des groupes comprenant plus de deux molécules et dont les sphères de protection ont une partie commune. Mais il est évident que cela ne nous donnerait qu'une correction d'ordre supérieur par rapport à  $\varepsilon$ . Nous avons donc, au troisième ordre près en  $\varepsilon$ ,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{17}{64} V \varepsilon^2.$$

Par suite,

$$(18) \quad \bar{V} = V \left( 1 + \varepsilon + \frac{17}{64} \varepsilon^2 \right).$$

Reste à calculer  $\left( \frac{1}{\bar{V}} \right)$ . A cet effet, posons

$$V' = \bar{V} + \alpha = V_0 + \alpha.$$

On a

$$\frac{1}{V'} = \frac{1}{V_0} \left( 1 - \frac{\alpha}{V_0} + \frac{\alpha^2}{V_0^2} - \dots \right);$$

$$\left( \frac{1}{\bar{V}} \right) = \frac{1}{V_0} \left( 1 + \frac{\alpha^2}{V_0^2} + \dots \right).$$

Or, les écarts  $\alpha$  ne peuvent provenir que des fluctuations de  $\varepsilon$ . Sans rien connaître de la loi à laquelle obéissent ces dernières, on peut admettre que  $\overline{\alpha^2}$  est au plus de l'ordre de  $(\bar{\varepsilon})^2$ , c'est-à-dire du quatrième ordre en  $\varepsilon$ . Donc, au quatrième ordre près, on peut prendre

$$(19) \quad \left( \frac{1}{\bar{V}} \right) = \frac{1}{V'} = \frac{1}{V} \left( 1 + \varepsilon + \frac{17}{64} \varepsilon^2 \right).$$

9. Portant (17) et (19) dans (1), nous avons la deuxième approximation de la probabilité cherchée:

$$(20) \quad P = \frac{N^r}{V} \left[ 1 + (1 - \theta) \varepsilon + \left( \frac{17}{64} - 2\theta + \theta\theta' + k \right) \varepsilon^2 \right].$$

Il est entendu que, dans cette formule,  $\theta$  doit être remplacé par (13)

et  $\theta'$  par (14) ou (15). Quant à  $k$ , il est donné par

$$k = \frac{1}{2a^2} = \frac{\int \int \int w' dv}{2a^2}.$$

Par exemple, si  $h > R$ , nous avons vu que  $k = \frac{17}{64}$ . En outre,  $\theta = 1$ . La formule (20) donne, dans ce cas,

$$P = \frac{Nc}{V} [1 - (1 - \theta') z^2],$$

$\theta'$  étant donné par (15), si  $h < 2R$ .

Si  $h \geq 2R$ ,  $\theta' = 1$ ,  $P = \frac{Nc}{V}$ ; la probabilité n'est pas affectée par la grosseur des molécules.

**10. Calcul de  $k$ .** — Ce calcul ne m'a paru praticable que dans le cas particulier où  $h$  est nul.

Appelons  $w''$  la partie de  $S$  qui est extérieure à la couche protectrice et intérieure à  $S'$ . On a

$$w' = \frac{w}{2} - w'',$$

d'où

$$\int \int \int w' dv = \frac{w^2}{4} - \int \int \int w'' dv;$$

$$(21) \quad k = \frac{1}{8} = \frac{\int \int \int w'' dv}{2a^2}.$$

Le second terme du second membre est évidemment indépendant du rayon  $R$ . Pour simplifier, nous pouvons donc supposer  $R = 1$ . La formule (21) devient alors

$$(22) \quad k = \frac{1}{8} - \frac{9V'}{32\pi^2},$$

en posant

$$V' = \int \int \int w'' dv.$$

Prenons trois axes de coordonnées rectangulaires, ayant pour origine le point  $O$  et pour axe des  $z$  la normale à la couche protectrice.

Soient  $\varphi, \theta, \varphi$  les coordonnées polaires du point A. On a

$$V = \int \int \int w'' \rho^2 \sin \theta \, d\rho \, d\theta \, d\varphi.$$

Comme  $w''$  est indépendant de  $\varphi$ , on peut déjà intégrer par rapport à cette variable, ce qui donne

$$V = 2\pi I,$$

en posant

$$I = \int \int w'' \rho^2 \sin \theta \, d\rho \, d\theta.$$

La formule (22) devient

$$(33) \quad k = \frac{1}{8} - \frac{9I}{16\pi}$$

et il nous reste à calculer l'intégrale I.

On pourrait évaluer  $w''$  en fonction de  $\varphi$  et  $\theta$ . Mais les calculs sont extrêmement compliqués et il paraît plus simple d'écrire I sous la forme d'une intégrale quintuple :

$$I = \int \rho^2 \sin \theta \, d\rho \, d\theta \, dx \, dy \, dz,$$

le champ d'intégration étant défini par les inégalités

$$0 < \rho < 1, \quad 0 < \theta < \frac{\pi}{2}, \quad x^2 + y^2 + z^2 < 1, \quad z > 0, \\ (x - \rho \sin \theta)^2 + y^2 + (z - \rho \cos \theta)^2 < 1.$$

Faisons tourner les axes de l'angle  $\theta$  autour de Oy. Si X, Y, Z désignent les nouvelles coordonnées, on a

$$I = \int \rho^2 \sin \theta \, d\rho \, d\theta \, dX \, dY \, dZ,$$

avec le champ

$$0 < \rho < 1, \quad 0 < \theta < \frac{\pi}{2}, \quad X^2 + Y^2 + Z^2 < 1, \quad Z \cos \theta > X \sin \theta, \\ X^2 + Y^2 + (Z - \rho)^2 < 1.$$

Posons

$$X = \sin v \cos t, \quad Y = \sin v \sin t \quad \left(0 < v < \frac{\pi}{2}\right).$$

L'intégrale devient

$$I = 2 \int \rho^2 \sin \theta \sin v \cos v \, d\rho \, d\theta \, dv \, dZ,$$

avec le champ

$$\begin{aligned} 0 < \rho < 1, \quad 0 < \theta < \frac{\pi}{2}, \quad |Z| < \cos v, \quad |Z - \rho| < \cos v, \\ \text{tang } \theta \cos t < \frac{Z}{\sin v}, \quad 0 < t < \pi. \end{aligned}$$

Intégrons d'abord par rapport à  $\theta, t$ . Posons

$$A = \iint \sin \theta \, d\theta \, dt \quad \left( 0 < \theta < \frac{\pi}{2}, \quad 0 < t < \pi, \quad \text{tang } \theta \cos t < \frac{Z}{\sin v} \right).$$

Une fois  $A$  calculé, nous aurons

$$(24) \quad I = 2 \int A \rho^2 \sin v \cos v \, d\rho \, dv \, dZ \\ \left( 0 < v < \frac{\pi}{2}, \quad 0 < \rho < 1, \quad |Z| < \cos v, \quad |Z - \rho| < \cos v \right).$$

Pour calculer  $A$ , nous intégrons d'abord par rapport à  $\theta$  :

$$A = \int_0^{\pi} B \, dt$$

en posant

$$B = \int \sin \theta \, d\theta \quad \left( 0 < \theta < \frac{\pi}{2}, \quad \text{tang } \theta \cos t < \frac{Z}{\sin v} \right).$$

Si  $Z > 0$  et  $t > \frac{\pi}{2}$ , la seconde inégalité est vérifiée identiquement et l'on intègre de 0 à  $\frac{\pi}{2}$ ; donc  $B = 1$ .

Si  $Z > 0$  et  $t < \frac{\pi}{2}$ , on a

$$B = 1 - \frac{\cos t \sin v}{\sqrt{Z^2 + \cos^2 t \sin^2 v}}.$$

Si  $Z < 0$ , il faut que  $t$  soit plus grand que  $\frac{\pi}{2}$  et l'on a alors

$$B = \frac{-\cos t \sin v}{\sqrt{Z^2 + \cos^2 t \sin^2 v}}.$$

Nous avons ensuite :

$$\Lambda = \pi - \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin \nu \cos t \, dt}{\sqrt{Z^2 + \cos^2 t \sin^2 \nu}},$$

si  $Z > 0$ ;

$$\Lambda = - \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{\sin \nu \cos t \, dt}{\sqrt{Z^2 + \cos^2 t \sin^2 \nu}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin \nu \cos t \, dt}{\sqrt{Z^2 + \cos^2 t \sin^2 \nu}},$$

si  $Z < 0$ .

Posons

$$(25) \quad Z = \sin \nu \cot u \quad (0 < u < \pi).$$

On a

$$\int \frac{\sin \nu \cos t \, dt}{\sqrt{Z^2 + \cos^2 t \sin^2 \nu}} = \int \frac{\cos t \, dt}{\sqrt{\frac{1}{\sin^2 u} - \sin^2 t}} = \arcsin(\sin t \sin u).$$

En portant dans les formules ci-dessus, on voit que, quel que soit le signe de  $Z$ , on a

$$\Lambda = \pi - u.$$

Si nous portons ce résultat dans (24), en substituant  $u$  à  $Z$  par la formule (25), il vient

$$(26) \quad I = 2 \int \frac{(\pi - u)}{\sin^2 u} \rho^2 \sin^2 \nu \cos \nu \, d\rho \, d\nu \, du,$$

avec le champ

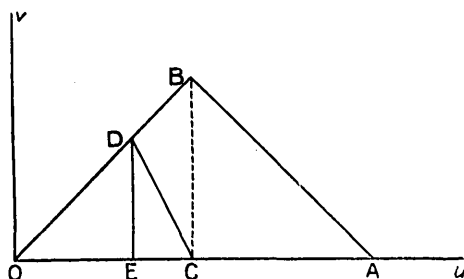
$$(27) \quad 0 < \rho < 1, \quad 0 < \nu < \frac{\pi}{2}, \quad 0 < u < \pi, \\ \text{tang } \nu < |\text{tang } u|, \quad |\sin \nu \cot u - \rho| < \cos \nu.$$

Intégrons par rapport à  $\rho$ . L'intervalle d'intégration est défini par les inégalités

$$0 < \rho < 1, \quad \lambda = \frac{\sin(\nu - u)}{\sin u} < \rho < \frac{\sin(\nu + u)}{\sin u} = \mu.$$

Il nous faut comparer  $\lambda$  et  $\mu$  à 0 et à 1. Pour plus de commodité, figurons le champ d'intégration des variables  $u$  et  $\nu$ . D'après (27), c'est le triangle rectangle isocèle OAB (OA =  $\pi$ ). A l'intérieur de ce triangle,  $\nu < u$ , donc  $\lambda < 0$ ;  $\nu + u < \pi$ , donc  $\mu > 0$ . On a  $\mu = 1$ , pour

$v + 2u = \pi$ , soit sur CD. Au point B,  $\mu = 0$ . Donc,  $\mu$  est plus petit que 1 dans le quadrilatère ABCD et plus grand que 1 dans le triangle OCD.



Dans ce dernier, l'intervalle d'intégration de  $\rho$  est  $(0, 1)$  et l'intégrale a pour valeur  $\frac{1}{3}$ . Dans le quadrilatère, on doit intégrer de 0 à  $\mu$ ; l'intégrale vaut  $\frac{\mu^3}{3}$ .

En définitive,

$$(28) \quad I = \frac{2}{3} (I_1 + I_2),$$

$$I_1 = \int \int_{\text{OCD}} \frac{\pi - u}{\sin^2 u} \sin^2 v \cos v \, du \, dv,$$

$$I_2 = \int \int_{\text{ABCD}} \frac{(\pi - u) \sin^3(u + v)}{\sin^2 u} \sin^2 v \cos v \, du \, dv.$$

Pour calculer  $I_1$ , nous partageons le champ d'intégration suivant les deux triangles ODE et CDE. Dans le premier triangle, on a

$$I_1' = \int_0^{\frac{\pi}{3}} \frac{\pi - u}{\sin^2 u} \, du \int_0^u \sin^2 v \cos v \, dv = \frac{1}{3} \int_0^{\frac{\pi}{3}} (\pi - u) \sin u \, du = \frac{2\pi}{9} - \frac{\sqrt{3}}{6}.$$

Dans le deuxième triangle,

$$\begin{aligned} I_1'' &= \int_{\frac{\pi}{6}}^{\frac{2}{3}\pi} \frac{\pi - u}{\sin^2 u} \, du \int_0^{\pi - 2u} \sin^2 v \cos v \, dv \\ &= \frac{8}{3} \int_{\frac{\pi}{6}}^{\frac{2}{3}\pi} (\pi - u) \sin u \cos^3 u \, du = \frac{1}{3} \left( -\frac{\pi}{24} + \frac{7\sqrt{3}}{32} \right); \end{aligned}$$

d'où

$$(29) \quad I_1 = I'_1 + I''_1 = \frac{5\pi}{24} - \frac{3\sqrt{3}}{32}.$$

Pour  $I_2$ , nous intégrons d'abord par rapport à  $u$ . Nous avons

$$(30) \quad K = \int (\pi - u) \frac{\sin^3(u + v)}{\sin^3 u} du = (\pi - u) K' + \int K' du,$$

en posant

$$K' = \int \frac{\sin^3(u + v)}{\sin^3 u} du = - \int (\cos v + \sin v \cot u)^3 d(\cot u) \\ = - \frac{(\cos v + \sin v \cot u)^4}{4 \sin v} = - \frac{\sin^3(u + v)}{4 \sin v \sin^3 u}.$$

Puis,

$$\int K' du = \frac{K''}{4 \sin v},$$

en posant

$$K'' = - \int \frac{\sin^4(u + v)}{\sin^3 u} du = \int \frac{(\cos v + t \sin v)^4}{1 + t^2} dt \quad (t = \cot u).$$

En intégrant cette fraction rationnelle, on trouve

$$K'' = \frac{t^3}{3} \sin^4 v + 2 t^2 \sin^3 v \cos v + t \sin^2 v (6 \cos^2 v - \sin^2 v) \\ + \frac{1}{2} \sin^4 v \log(t^2 + 1) - \cos^4 v \operatorname{arc} \cot t.$$

Portons les valeurs trouvées pour  $K'$  et  $K''$  dans (30); il vient

$$P = 4 K \sin v = - \frac{(\pi - u) \sin^4(u + v)}{\sin^3 u} + \frac{\sin^4 v \cot^3 u}{3} + 2 \sin^3 v \cos v \cot^2 u \\ + \sin^2 v (6 \cos^2 v - \sin^2 v) \cot u - \sin^4 v \log \sin u - u \cos^4 v.$$

Nous avons maintenant

$$(31) \quad I_2 = \frac{1}{8} (J + J'),$$

en posant

$$J = \int_0^{\frac{\pi}{3}} \sin 2v (P)_{\frac{\pi}{2} - v}^{\frac{\pi - v}{2}} dv, \quad J' = \int_{\frac{\pi}{3}}^{\frac{\pi}{2}} \sin 2v (P)_v^{\pi - v} dv.$$



Calculons d'abord  $J'$ . On a

$$\begin{aligned} \sin 2v(P)^{\frac{\pi-v}{2}} &= 4(\pi-v)(1+\cos 2v)^2 \sin 2v - \frac{4}{3}(1-\cos 4v) \\ &\quad - \frac{11}{3} \sin^2 2v \cos 2v - (\pi-2v) \cos 4v \sin 2v, \end{aligned}$$

dont la primitive est

$$\begin{aligned} &-\frac{2}{3}(\pi-v)(1+\cos 2v)^3 - 3v - \frac{\pi-2v}{6} \cos 2v(1+2\sin^2 2v) \\ &-\frac{3}{2} \sin 2v + \frac{\sin 4v}{12} - \frac{11}{18} \sin^3 2v. \end{aligned}$$

On en déduit

$$(32) \quad J' = \frac{37\pi}{72} + \frac{49\sqrt{3}}{48}.$$

Nous avons maintenant

$$\begin{aligned} \sin 2v(P)^{\frac{\pi-v}{2}} &= \pi \sin^3 2v + v \cos^2 2v \sin 2v - 2 \sin^2 2v \cos v \log \left( 2 \sin \frac{v}{2} \right) \\ &\quad + 2 \sin^2 v \cos v \left( \frac{2}{3} - \cos v - 4 \cos^2 v \right). \end{aligned}$$

Le terme logarithmique s'intègre par parties. La partie intégrée est nulle. La partie restant à intégrer s'ajoute aux autres termes de l'expression ci-dessus, qui devient

$$\begin{aligned} &\pi \sin^3 2v + v \cos^2 2v \sin 2v - \frac{16}{3} \sin^2 v \cos v \\ &\quad + \frac{20}{3} \sin v^3 \cos v - \frac{1}{6} + \frac{\cos 4v}{6} + \frac{\sin^2 2v \cos 2v}{6}. \end{aligned}$$

La primitive est

$$\begin{aligned} &-\frac{\pi}{6} \cos 2v (\sin^2 2v + 2) - \frac{v}{6} \cos^3 2v + \frac{\sin 2v}{12} \left( 1 - \frac{\sin^2 2v}{3} \right) - \frac{16}{9} \sin^3 v \\ &\quad + \frac{4}{3} \sin^5 v - \frac{v}{6} + \frac{\sin 4v}{24} + \frac{\sin^3 2v}{36}. \end{aligned}$$

On en déduit

$$(33) \quad J = \frac{37\pi}{72} - \frac{13\sqrt{3}}{48}.$$

En portant (32) et (33) dans (31), on a

$$(34) \quad I_2 = \frac{3\sqrt{3}}{32}.$$

En portant (34) et (29) dans (28), on obtient

$$l = \frac{5\pi}{36}$$

et enfin la formule (23) nous donne

$$k = \frac{3}{64}$$

II. *Application à l'équation de Van der Waals.* — Quand on établit l'équation de Van der Waals par la méthode des chocs, on trouve la formule suivante :

$$(35) \quad p + \frac{a}{V^2} = \nu RT,$$

$\nu$  désignant la densité moléculaire au voisinage immédiat de la couche protectrice. Cette densité n'est autre que la probabilité P de la formule (20), où l'on doit faire  $r = 1$  et  $\theta = \frac{1}{2}$ . D'après (14),  $\theta\theta' = \frac{3}{8}$ .

Enfin,  $k = \frac{3}{64}$ . Donc

$$\nu = \frac{N}{V} \left( 1 + \frac{z}{2} + \frac{5}{32} z^2 \right).$$

Portant dans (35), on obtient la *deuxième approximation de la formule de Van der Waals* :

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) V = NRT \left( 1 + \frac{z}{2} + \frac{5}{32} z^2 \right).$$

Si l'on introduit la constante habituelle  $b = \frac{N\omega}{2}$ , on a  $z = \frac{2b}{V}$  et l'équation s'écrit

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) V = NRT \left( 1 + \frac{b}{V} + \frac{5}{8} \frac{b^2}{V^2} \right).$$

C'est exactement l'équation établie par Boltzmann, par la méthode du viriel [BOLTZMANN; *Leçons sur la théorie des gaz*, traduction Gallotti et Bénard, tome II, page 147, équation (156)].

On pourrait se proposer de calculer les approximations suivantes. Mais, pour cela, il eût été nécessaire d'évaluer le coefficient  $k$  pour une

valeur quelconque de  $h$ , ce qui nous a paru inextricable. Les calculs relatifs à la deuxième approximation sont, du reste, comme on vient de le voir, déjà très compliqués. Il ne paraît pas possible pratiquement d'aborder la troisième approximation, du moins par la méthode des chocs.

### 11. — Calcul de la probabilité $P_n$ dans un volume fini.

12. Numérotons nos  $N$  molécules et cherchons la probabilité  $P_n$  pour que les  $n$  premières se trouvent dans  $v$ .

Occupons-nous d'abord de la première et, comme au n° 2, supposons-la peinte en rouge, les  $N-1$  autres étant peintes en bleu. Considérons une répartition quelconque, de probabilité  $p$ , des molécules bleues. Cette répartition étant supposée connue, la probabilité pour que la molécule rouge soit dans  $v$  est  $\frac{v'}{V'}$ , en appelant  $v'$  et  $V'$  les parties de  $v$  et de  $V$  qui sont extérieures aux sphères de protection des molécules bleues. Si l'on considère maintenant toutes les répartitions possibles des molécules bleues, la probabilité totale pour que la molécule rouge soit dans  $v$  est

$$\sum p \frac{v'}{V'} = \left( \frac{\bar{v}'}{V'} \right).$$

Gardant les notations du n° 8, nous avons

$$\frac{v'}{V'} = \frac{v'}{V_0} \left( 1 - \frac{\alpha}{V_0} + \dots \right);$$

d'où

$$(36) \quad \left( \frac{v'}{V'} \right) = \frac{\bar{v}'}{V_0} = \frac{\bar{v}'}{V'}$$

au troisième ordre près en  $\alpha$ .

Pour évaluer  $v'$ , nous observons d'abord qu'il y a lieu de distinguer les molécules dont la sphère de protection empiète seulement sur  $v$ . La contribution qu'elles apportent à  $v - v'$  est certainement inférieure à  $2RS$ , en appelant  $S$  l'aire de la surface qui limite  $v$ . Nous supposerons les dimensions de  $v$  assez grandes pour que le rapport  $\frac{2RS}{v}$  soit négli-

geable et nous n'avons alors à nous occuper que des molécules bleues entièrement situées dans  $v$ .

Cela étant, le rapport  $\frac{\bar{v}'}{v}$  est évidemment indépendant de  $v$ ; il ne dépend que de la densité moléculaire uniforme et du volume  $\omega$ , ainsi qu'on pourrait d'ailleurs le vérifier sur la formule (18). Dès lors il est, en particulier, égal à  $\frac{\bar{V}'}{V}$ . D'où il résulte que

$$\frac{\bar{v}'}{v} = \frac{\bar{V}'}{V}.$$

La probabilité pour que la molécule n° 1 soit dans  $v$  est donc  $\frac{v}{V}$ , c'est-à-dire *la même que si les molécules étaient infiniment petites.*

**15.** La molécule n° 1 étant supposée dans  $v$ , cherchons maintenant la probabilité pour que la molécule n° 2 s'y trouve également. Nous pouvons recommencer exactement le raisonnement précédent, avec cette seule différence que nous devons en abstraire la molécule n° 1, ce qui revient à remplacer  $v$  par  $v - \omega$  et  $V$  par  $V - \omega$ . La probabilité cherchée est donc  $\frac{v - \omega}{V - \omega}$ .

Les molécules 1 et 2 étant supposées dans  $v$ , la probabilité pour que la molécule 3 y soit aussi est, de même,  $\frac{v - 2\omega}{V - 2\omega}$ ; et ainsi de suite.

Les molécules 1, 2, ...,  $n$  étant supposées dans  $v$ , la probabilité pour que la molécule  $(n + 1)$  ne s'y trouve pas est identique à la probabilité pour qu'elle se trouve dans  $V - v$ . Elle est égale à  $\frac{V - v}{V - n\omega}$ .

Les molécules 1, 2, ...,  $n$  étant supposées dans  $v$  et la molécule  $(n + 1)$  dans  $V - v$ , la probabilité pour que la molécule  $(n + 2)$  soit dans  $V - v$  est, de même,  $\frac{V - v - \omega}{V - (n + 1)\omega}$ ; et ainsi de suite.

Appliquant maintenant le théorème des probabilités composées, la probabilité  $P'_n$  est égale au produit de toutes les probabilités précédentes, soit

$$P'_n = \frac{\{v(v - \omega)(v - 2\omega) \dots [v - (n - 1)\omega] (V - v)\} \times (V - v - \omega)(V - v - 2\omega) \dots [V - v - (p - 1)\omega]}{V(V - \omega)(V - 2\omega) \dots [V - (N - 1)\omega]}$$

en posant  $N - n = p$ .

Au lieu d'exiger que ce soient les  $n$  premières molécules qui soient dans  $v$ , on peut faire jouer ce rôle à une combinaison quelconque des  $N$  molécules  $n$  à  $n$ . Chacune de ces combinaisons a pour probabilité  $P_n$ . Dès lors, la probabilité totale pour que  $v$  renferme  $n$  molécules quelconques est

$$(37) \quad P_n = C_N^n P_n = \frac{C_N^n A_n}{V(V-w)(V-2w)\dots[V-(N-1)w]},$$

en posant

$$A_n = v(v-w)(v-2w)\dots \\ \times [v-(n-1)w](V-v)(V-v-w)(V-v-2w)\dots[V-v-(p-1)w].$$

Cette formule n'est pas entièrement rigoureuse. D'abord la formule (36), sur laquelle nous nous sommes appuyés, n'est exacte qu'au troisième ordre près en  $z$ . En outre nous avons implicitement admis, dans le raisonnement qui précède, que les molécules déjà supposées dans  $v$  ou dans  $V-v$  n'empiétaient pas les unes sur les autres par leurs sphères protectrices. Si l'on voulait tenir compte de cet empiètement, il faudrait, conformément à la formule (18), remplacer par exemple le facteur  $(v-kw)$  de  $A_n$  par

$$\left[ v - kw + \frac{17}{64} k(k-1) \frac{w^2}{v} \right].$$

On a donc commis, sur chaque facteur du numérateur et du dénominateur, une erreur relative de l'ordre de  $z^2$ . Il serait facile de l'abaisser au troisième ordre, en faisant la modification indiquée ci-dessus. Mais cela compliquerait les calculs et nous nous en tiendrons à l'approximation de la formule (37).

14. Il est intéressant de vérifier l'identité

$$(38) \quad \sum_{n=0}^N P_n = 1,$$

qui n'est pas évidente, puisque l'expression de  $P_n$  n'est pas entière-

ment exacte. Elle s'écrit :

$$(39) \quad \sum_{n=0}^N C_N^n A_n = V(V-w)(V-2w)\dots[V-(N-1)w].$$

Regardons-la comme une équation de degré  $N$  en  $v$ . Il nous suffit de vérifier qu'elle admet  $N + 1$  racines, par exemple  $v = aw$ ,  $a$  étant égal à l'un quelconque des nombres  $0, 1, 2, \dots, N$ . Or, si  $v = aw$ ,  $A_n = 0$  pour  $n > a$ . Pour  $n \leq a$ ,

$$A_n = w^n a(a-1)(a-2)\dots \\ \times [a-(n-1)](V-aw)[V-(a+1)w]\dots[V-(a+p-1)w].$$

On doit donc avoir

$$\sum_{n=0}^a C_N^n \frac{a!}{(a-n)!} w^n (V-aw)[V-(a+1)w]\dots[V-(a+p-1)w] \\ = V(V-w)\dots[V-(N-1)w]$$

ou, en divisant par

$$(V-aw)[V-(a+1)w]\dots[V-(N-1)w], \\ (40) \quad \sum_{n=0}^a C_N^n \frac{a!}{(a-n)!} w^n (V-Nw)[V-(N+1)w]\dots[V-(N+a-n-1)w] \\ = V(V-w)\dots[V-(a-1)w].$$

Ceci peut maintenant être regardé comme une équation de degré  $a$  en  $V$  et il nous suffit de vérifier qu'elle admet, par exemple, les  $a + 1$  racines

$$V = (N + b)w, \quad b = 0, 1, 2, \dots, a.$$

Pour  $n \leq a - b - 1$ , la quantité sous le signe  $\Sigma$  est nulle. Pour  $n \geq a - b$ , elle est égale à

$$w^n C_N^n \frac{a!}{(a-n)!} b(b-1)\dots(b-a+n+1) = w^n C_N^n \frac{a! b!}{(a-n)!(b-a+n)!}.$$

Dès lors, (40) devient

$$\sum_{n=a-b}^a C_N^n \frac{a! b!}{(a-n)!(b-a+n)!} = \frac{(N+b)!}{(N+b-a)!}$$

ou

$$(41) \quad \sum_{n=a-b}^a C_N^a C_b^{a-n} = C_{N+b}^a.$$

Ceci doit avoir lieu pour  $0 \leq b \leq a$  et  $0 \leq a \leq N$ . Or, on aboutit à la formule (41), en égalant les coefficients de  $x^a$  dans les deux membres de l'identité

$$(1+x)^{N+b} \equiv (1+x)^N (1+x)^b.$$

Finalement, l'identité (38) est bien vérifiée.

15. Une autre identité est suggérée en écrivant que la valeur probable du nombre de molécules contenues dans  $v$  est  $\frac{Nv}{V}$ :

$$(42) \quad \sum_{n=1}^N n P_n = \frac{Nv}{V}$$

ou

$$\sum_{n=1}^N \frac{n}{N} C_N^a A_n = v(V-w)(V-2w) \dots [V-(N-1)w].$$

En remplaçant  $\frac{n}{N} C_N^a$  par  $C_{N-1}^{a-1}$  et divisant par  $v$ , on constate que ceci n'est autre que l'identité (39), où l'on remplacerait  $n$  par  $n-1$ ,  $N$  par  $N-1$ ,  $v$  par  $v-w$  et  $V$  par  $V-w$ .

16. *Valeurs asymptotiques.* — Posons  $v' = V - v$ . La formule (37) peut s'écrire

$$P_n = C_N^a \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{v'}{V}\right)^p \frac{\left(1 - \frac{w}{v}\right) \left(1 - \frac{2w}{v}\right) \dots \left[1 - \frac{(n-1)w}{v}\right] \left(1 - \frac{w}{V}\right) \left(1 - \frac{2w}{V}\right) \dots \left[1 - \frac{(p-1)w}{V}\right]}{\left(1 - \frac{w}{V}\right) \left(1 - \frac{2w}{V}\right) \dots \left[1 - \frac{(N-1)w}{V}\right]}.$$

Appelons  $Q_n$  le facteur correctif, qui représente l'influence de la taille des molécules. On a

$$\log Q_n = \sum_{k=1}^{n-1} \log \left(1 - \frac{kw}{v}\right) + \sum_{k=1}^{p-1} \log \left(1 - \frac{kw}{V}\right) - \sum_{k=1}^{N-1} \log \left(1 - \frac{kw}{V}\right).$$

Or,  $\frac{w}{v}$ ,  $\frac{w'}{v'}$  et  $\frac{w''}{V}$  sont très petits. D'autre part, nous avons vu que le facteur  $1 - \frac{kw}{v}$ , par exemple, est affecté d'une erreur de l'ordre de  $\left(\frac{kw}{v}\right)^2$ . On peut donc, sans diminuer l'approximation, remplacer son logarithme par  $-\frac{kw}{v}$ . On a alors

$$\log Q_n = -\frac{w}{v} \frac{n(n-1)}{2} - \frac{w'}{v'} \frac{p(p-1)}{2} + \frac{w''}{V} \frac{N(N-1)}{2};$$

d'où

$$(43) \quad P_n = C_N^n \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{v'}{V}\right)^p e^{\frac{w''}{V} \left[ \frac{N(N-1)}{2} - \frac{n(n-1)}{2} - \frac{p(p-1)}{2} \right]}.$$

17. *Loi des écarts.* — Supposons que  $n$  ait une valeur voisine de  $\frac{Nv}{V}$ , qui a le maximum de probabilité, lorsque les molécules sont infiniment petites. Posons

$$\frac{v}{V} = \alpha, \quad \frac{v'}{V} = \beta = 1 - \alpha, \quad n = N\alpha + t, \quad p = N\beta - t$$

et cherchons la loi de probabilité de l'écart  $t$ .

On sait que, si  $N$  est très grand et si  $\frac{t^2}{N}$  garde une valeur finie, la valeur asymptotique de  $C_N^n \alpha^n \beta^p$  est

$$\frac{e^{-\frac{t^2}{2N\alpha\beta}}}{\sqrt{2\pi N\alpha\beta}}.$$

D'autre part, l'exposant de  $Q_n$  devient

$$= \left[ -\frac{t^2}{2N\alpha\beta} + \frac{t(\beta - \alpha)}{N\alpha\beta} + \right].$$

On a donc la formule asymptotique

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\alpha\beta}} e^{-\frac{t^2(1+\alpha)}{2N\alpha\beta} + \frac{t(\beta-\alpha)}{N\alpha\beta} + \frac{t}{2}}.$$

On peut d'ailleurs négliger le second terme de l'exposant vis-à-vis



des deux autres. Si l'on pose

$$(44) \quad t = \frac{u\sqrt{2N\alpha\beta}}{\sqrt{1+\alpha}},$$

la probabilité pour que  $u$  soit compris entre  $u$  et  $u + du$  est

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{\frac{\alpha}{2}}}{\sqrt{1+\alpha}} e^{-u^2} du$$

ou, en négligeant  $\alpha^2$ ,

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} du.$$

On obtient la loi de Gauss, comme si les molécules étaient infiniment petites. L'effet de leur grosseur est simplement de diviser l'écart unitaire par  $\sqrt{1+\alpha}$  et, par conséquent, de diminuer les fluctuations de densité, ce qui paraît assez intuitif *a priori*.

**18. Cas où le récipient est infini.** — Reprenons maintenant la formule (43) et supposons que  $N$  et  $V$  augmentent indéfiniment, leur rapport  $\rho = \frac{N}{V}$  restant fixe, ainsi que le nombre  $n$  et le volume  $v$ . Le premier facteur tend vers

$$e^{-\rho v} \frac{(\rho v)^n}{n!},$$

conformément à la formule bien connue rappelée au début de ce travail. Quant à l'exposant de  $Q_n$ , il est facile de voir que sa limite est

$$\frac{\omega}{2} \left[ \rho(2n - \rho v) - \frac{n(n-1)}{v} \right],$$

de sorte qu'on a la formule asymptotique

$$P_n = e^{-\rho v} \frac{(\rho v)^n}{n!} e^{\frac{\omega}{2} (\rho v(2n - \rho v) - n(n-1))}.$$

Si l'on pose  $\rho v = X$ , cette formule devient

$$(45) \quad P_n = e^{-X} \frac{X^n}{n!} e^{\frac{\omega}{2} [n - (n-X)^2]}.$$

En particulier, pour  $n = 0$ , on a la probabilité pour qu'aucune

molécule ne se trouve dans le volume  $v$  :

$$P_0 = e^{-N(1 + \frac{2w}{3})}$$

Si  $n$  est très grand et si l'on introduit l'écart  $n - N = t$ , supposé de l'ordre de grandeur de  $\sqrt{N}$ , la valeur asymptotique du premier facteur de  $P_n$  est

$$\frac{e^{-\frac{t^2}{2N}}}{\sqrt{2\pi N}}$$

Celle du second est, en négligeant  $t$  devant  $t^2$ ,

$$e^{\frac{2w}{3}(1 - \frac{t^2}{N})}$$

On a donc, en posant  $\frac{2w}{3} = \varepsilon$ ,

$$P = e^{\frac{\varepsilon}{2}} \frac{e^{-\frac{t^2}{2N}(1 + \varepsilon)}}{\sqrt{2\pi N}}$$

Si l'on pose enfin

$$t = \frac{u\sqrt{2N}}{\sqrt{1 + \varepsilon}}$$

la probabilité pour que  $u$  soit compris entre  $u$  et  $u + du$  est, au second ordre près en  $\varepsilon$ ,

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} du.$$

On retrouve toujours la loi de Gauss, avec un écart unitaire réduit dans le rapport  $\frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon}}$  par la grosseur des molécules.

