donc la variation dN_1 ne dépend pas seulement de la valeur N_1. Si $n = 1$, F_1 et $\frac{da_1}{dt}$ ne dépendent que de I et de a_1, $\frac{dN_1}{dt}$ ne dépend que de N_1. En ce cas, l'hypothèse fondamentale, qui a conduit au système (2), est directement applicable au noir.

Cas d'une intensité nulle.

Partant des résultats expérimentaux I, nous allons montrer que l'on a

$$\varphi_1(0, a_1 \ldots, a_n) = 0, \qquad \ldots,$$

ou plus généralement que les $\varphi_k(0, a_1, \ldots, a_n)$ sont excessivement petits, quelles que soient les valeurs des variables.

On sait que les noirs sont sensiblement les mêmes, quand le développement est fait plusieurs mois après la pose, ou quand il est fait immédiatement. Nous sommes donc certains, ou bien que la condition précédente est satisfaite, ou bien que si elle ne l'est pas au moment même où la lumière est interceptée, elle le devient un temps très court après : tout au plus pouvons-nous supposer que les décompositions ne s'arrêtent pas brusquement, mais tendent rapidement vers un état asymptotique. Cette hypothèse est fausse, dans nos hypothèses.

Car soient $a_1, \ldots, a_n$ les valeurs des variables au moment où la lumière est interceptée, $a'_1, \ldots, a'_n$ les valeurs asymptotiques, nous aurions par hypothèse

$$\varphi_k(a_1, \ldots, a_n) \gtrless 0 \qquad \text{et} \qquad \varphi_1(a'_1, \ldots, a'_n) = 0.$$

Mais rien n'empêche que nous ne recommencions l'expérience en choisissant la fonction (1) $I = f(t)$, pour qu'au moment où la lumière est interceptée, les valeurs des variables soient précisément $a'_1, \ldots, a'_n$ et nous devions avoir dans ce cas

$$\varphi_k(a'_1, \ldots, a'_n) \gtrless 0;$$

ce qui est contradictoire. Donc, nous pouvons admettre que, dès le moment de l'interruption, les variations $\frac{da_1}{dt}, \ldots, \frac{da_n}{dt}$ sont immédiatement nulles ou très petites; ou, ce qui revient au même, que la plaque reste dès ce moment indéfiniment dans le même état, ou dans un état peu différent. En tous cas, des résultats I et du système (2) on peut conclure que, aussitôt après l'interruption de la lumière, la plaque ne passe pas rapidement vers un état asymptotique sensiblement différent de celui qu'elle possédait au moment de l'interruption.

Influence des interruptions de la lumière.

De ce qui précède, il suit que les interruptions de la lumière n'ont aucune influence sur le noir obtenu. En particulier, si la lumière est constante d'intensité, on peut remplacer une pose de soixante secondes par soixante poses de une seconde, espacées comme on voudra. Car, pendant l'interruption, les variables $a_1, \ldots, a_n$ conservent la valeur qu'elles avaient au début de l'interruption; donc, à la reprise de l'action lumineuse, tout se passe comme si elle n'avait pas cessé. Or, nous savons, d'après les résultats expérimentaux VI, VII, VIII, qu'il n'en est pas ainsi; qu'au contraire les interruptions ont une influence considérable. Donc, le système (2) n'est certainement pas assez général et ne peut représenter les phénomènes, quel que soit le nombre des variables qu'on y suppose.

Généralisation du système (2).

Le système (2) exprime que la variation des $a_1, \ldots, a_n$ pendant le temps dt ne dépend que de l'intensité actuelle de la lumière et non des états antérieurs. Nous sommes donc conduits à poser que les décompositions au temps t sont fonction de l'intensité lumineuse au temps t_1 et des intensités aux époques antérieures à t_1.

L'hypothèse la plus simple consiste à admettre que les décompositions sont fonction d'une variable i, que pour abréger nous désignerons sous le nom d'*agitation*, la valeur de i au temps t_1 dépendant des valeurs de I à toutes les époques antérieures à t_1. Mais, comme les intensités antérieures à t_1 doivent avoir une importance d'autant plus faible qu'elles précèdent plus, nous introduirons un coefficient d'extinction et poserons

$$i = \int_0^\infty Q(\mathrm{I}) e^{-\gamma\theta} d\theta, \tag{3}$$

avec la condition $t = t_1 - \theta$.

Soit d'abord $Q(\mathrm{I}) = a\mathrm{I}$, d'où

$$i = \int^\infty a\mathrm{I} e^{-\gamma\theta} d\theta. \tag{4}$$

Système fondamental.

Il revient au même de poser

$$(3') \quad \frac{di}{dt} = Q(I) - \gamma i \qquad \text{ou} \qquad (4') \quad \frac{di}{dt} = aI - \gamma i.$$

On le vérifie immédiatement en différentiant (3) ou (4) par rapport aux limites.

En nous bornant donc aux hypothèses les plus simples, nous essayerons, pour représenter les phénomènes, le système suivant :

$$(1) \quad I = f(t), \qquad (3') \quad \frac{di}{dt} = Q(I) - \gamma i \quad \text{ou} \quad (4') \quad \frac{di}{dt} = aI - \gamma i.$$

$$(5) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{da_1}{dt} = \Phi_1(i, a_1, \ldots, a_n), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{da_n}{dt} = \Phi_n(i, a_1, \ldots, a_n). \end{array} \right.$$

La connaissance du système (5) et de la fonction $I = f(t)$ entraîne la solution du problème. Transportant cette valeur de I dans (3′), intégrant, déterminant la constante par la condition que l'agitation soit nulle au moment où la lumière commence à agir, on trouve l'agitation en fonction du temps $i = f_1(t)$. On transporte cette valeur dans le système (5), on intègre, on détermine les constantes en posant que, pour $t = 0$, les quantités $a_1, \ldots, a_n$ prennent des valeurs $a_{10}, \ldots, a_{n0}$ qui généralement ne sont pas nulles.

On peut interpréter ces équations par la comparaison suivante. Imaginons devant un foyer ardent un système de corps S susceptibles d'être décomposés par la chaleur, en une série d'autres corps dont l'existence simultanée puisse avoir de l'influence sur la vitesse des décompositions. Le foyer émet des radiations absorbées en partie par le système S suivant l'état actuel des décompositions ; la température est limitée par une dissipation d'énergie sous forme quelconque. Soit T cette température, $a_1, \ldots, a_n$ des variables qui définissent l'état du système S. Remarquant que le refroidissement comme l'échauffement dépend de l'état de la plaque, on peut poser Λ, $l_1, \ldots, l_m$ γ étant des fonctions à déterminer, $I_1, \ldots, I_m$ les intensités des diverses radiations,

$$\frac{dT}{dt} = A\left[l_1\left(a_1, \ldots, a_n, I_1, \frac{dI_1}{dt}\right), \quad l_2\left(a_1, \ldots, a_n, I_2, \frac{dI_2}{dt}\right), \quad \ldots, \quad \gamma(a_1, \ldots, a_n T)\right],$$

dont l'équation (3′) n'est qu'une forme particulière.

Mais, d'après l'hypothèse faite sur les décompositions, on peut poser

$$\frac{da_1}{dt} = \Phi_1(T, a_1, \ldots, a_n), \qquad \ldots.$$

Le système précédent de $n+1$ équations différentielles, résout complètement la question des décompositions par la chaleur dans le système S. L'idée fondamentale de la théorie qu'on va développer consiste à transporter cette notion de température aux radiations chimiques, et d'imaginer une sorte de température chimique que, pour ne rien préciser, nous appellerons *agitation*.

Étude du système (5) *pour une agitation nulle.*

Supposons qu'au temps t_0, l'agitation soit i_0 et que la lumière soit interceptée, l'agitation ne cesse pas immédiatement; elle diminue suivant l'équation $\frac{di}{dt} = -\gamma i$, c'est-à-dire suivant la loi $i = i_0 e^{-\gamma(t-t_0)}$. Le rapport i/i_0 diminue rapidement; on a par exemple

$\gamma(t-t_0)$..........	0	1	2	3	4
i/i_0..............	1	0,368	0,135	0,050	0,018

Après un temps τ dont la durée dépend de γ, l'agitation reste inférieure à une quantité très petite ε. Les décompositions au temps $\theta > t_0 + \tau$ sont données par le système (5) avec la condition $i < \varepsilon$. Dans ces conditions, si l'on a $\Phi_k(i, a_1, \ldots, a_n) < \varepsilon_1$, il viendra pratiquement, si ε_1 est suffisamment petit, $a_1 = \text{const.}, \ldots, a_n = \text{const.}$; le noir est le même, que le développement ait lieu au temps θ peu différent de $t_0 + \tau$ ou beaucoup plus tard.

Réciproquement, dans cette dernière hypothèse, $\Phi_k(i, a_1, \ldots, a_n)$, avec la condition $i < \varepsilon$, sont pratiquement nuls; car résolvons le système (5), exprimons les $a_1, \ldots, a_n$ en fonction du temps, substituons dans

$$N_1 = F_1(a_1, \ldots, a_n),$$

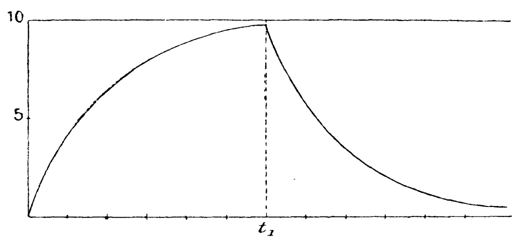
qui est par hypothèse constant quel que soit θ ; il en résulte nécessairement pour les a_1 des valeurs constantes. Or, l'expérience montre que le noir est le même, au moins très sensiblement, que le cliché soit développé quelques instants ou quelques mois après la pose. Donc, les $\Phi_k(i, a_1, \ldots, a_n)$ sont plus petits qu'une quantité ε_1 très petite, dès que i est $< \varepsilon$, qui est elle-même petite.

Cas où la fonction $\mathrm{I} = f(t)$ *se réduit à une constante.*

La pose commence au temps o et finit au temps t_1. L'agitation est donnée jusqu'au temps t_1 par la formule

$$i = \mathrm{Q}(\mathrm{I})\gamma^{-1}(1 - e^{-\gamma t}).$$

Fig. 14.



A partir du temps t_1, l'intensité redevient nulle. L'agitation est régie par la loi

$$i = \mathrm{Q}(\mathrm{I})(1 - e^{-\gamma t_1})e^{-\gamma(t-t_1)}.$$

Ces formules sont construites ci-contre.

On a

$$\int_0^{t_1} i\,dt = \mathrm{Q}(\mathrm{I})\gamma^{-1}[t_1 - \gamma^{-1}(1 - e^{-\gamma t_1})],$$

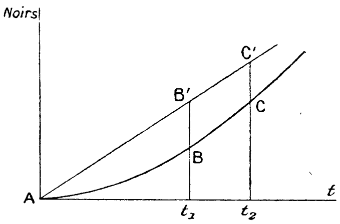
$$\int_{t_1}^{\infty} i\,dt = \mathrm{Q}(\mathrm{I})\gamma^{-2}(1 - e^{-\gamma t_1}),$$

$$\int_0^{\infty} i\,dt = \mathrm{Q}(\mathrm{I})\gamma^{-1} t_1.$$

La somme des agitations est, à un facteur près, égale à l'énergie dispensée; mais la distribution des agitations dans le temps est loin d'être constante. Soit θ la durée pendant laquelle l'agitation a une valeur non négligeable. Le rapport θ/t_1 est très grand pour des poses courtes; il décroît rapidement et devient sensiblement égal à l'unité pour des poses croissantes. La valeur moyenne de l'agitation est donc très petite pour des poses courtes, croît rapidement et reste constante pour des poses longues.

Représentons les noirs tels qu'on les obtiendrait en supposant le développement effectué instantanément au temps t porté en abscisse. D'après les propriétés des fonctions $\Phi(0, a_1, \ldots, a_n)$, la courbe des noirs part hori-

Fig. 15.



zontalement de l'origine, passe en un certain point B correspondant au temps t_1 auquel la lumière cesse de passer. Mais, l'agitation ne devenant pas immédiatement nulle, la courbe des noirs aboutit au point B′, situé au-dessus de B. Pour une autre pose t_2, la courbe se confond d'abord avec la branche AB, poursuit jusqu'en C et aboutit en C′. La courbe des noirs est donc A′B′C′.

Si la courbe ABC part certainement normalement à l'axe des noirs, elle ne représente pas la courbe de noirs telle que la donne l'expérience, puisqu'à la fin de la pose l'agitation ne devient pas nulle en même temps que l'intensité; le noir progresse encore et ne s'arrête qu'en un point de la courbe AB′C′; donc il n'est plus nécessaire que celle-ci parte horizontalement.

Mais l'expérience montrant que ce fait est très réel, nous pouvons en chercher l'explication, soit dans la forme des équations (5), soit dans la forme des équations qui donnent le noir.

Développons ici cette dernière explication.

L'expérience montre qu'un cliché n'est pas une lame absorbante homogène, mais que, vu au microscope, il apparaît comme granuleux, tel qu'un écran percé de trous; les grains sont opaques sous une très faible épaisseur. De plus, si l'on fait des clichés avec des poses croissantes, on remarque qu'il se produit une sorte de précipitation irrégulière autour de centres de décomposition qui existent déjà pour une pose nulle et qu'en même temps il se forme de nouveaux centres. Enfin, il ne paraît pas se faire plusieurs couches de grains opaques; la décomposition n'atteint pas toute l'épaisseur, à moins de poses extrêmement longues et de lumières très intenses. On peut donc se faire l'idée suivante de la marche des décompositions pour ce qui est de leur localisation dans la couche. Il se produit d'abord de petits grains plus ou moins sphériques, opaques, qui augmentent de dimensions, d'abord dans tous les sens, puis ensuite s'accroissent par couches additionnelles sur les côtés. Au début de la décomposition, le volume décomposé croît plus vite que la surface rendue opaque. Si l'on suppose la décomposition proportionnelle au temps, la courbe des surfaces interceptées part horizontalement. Soit s cette surface, S la surface totale; on a par définition

$$\mathrm{N} + 1 = \mathrm{S}/(\mathrm{S} - s), \quad \text{d'où} \quad d\mathrm{N} = ds\,\mathrm{S}/(\mathrm{S} - s)^2;$$

on voit que dN et ds sont du même ordre : donc la courbe des noirs doit aboutir normalement sur l'axe des noirs. Ce raisonnement est rendu plus concluant par ce fait que, s'il se forme de nouveaux centres, la couche est d'abord trop mince pour être absorbante.

Nous verrons plus loin que les explications tirées de la forme des équations (5) corroborent ces conclusions.

Essai d'explicitation des seconds membres du système (5).

On a fait souvent l'hypothèse suivante : lorsque les intensités lumineuses sont constantes, le temps d'exposition nécessaire pour obtenir une teinte déterminée est en raison inverse de l'intensité de la lumière. Généralisons l'hypothèse en admettant que le temps nécessaire à une certaine variation du noir est, à chaque instant, en raison inverse de l'agitation actuelle. On a généralement

$$\Delta \mathrm{N}_1 = \left(\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial a_1}\frac{da_1}{dt} + \ldots\right)\Delta t = \left[\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial a_1}\Phi_1(i, a_1, \ldots, a_n) + \ldots\right]\Delta t,$$

L'hypothèse revient à poser

$$p\left[\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial a_1}\Phi_1\left(\frac{i}{p}a_1, \ldots, a_n\right) + \ldots\right]\Delta t = \left[\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial a_1}\Phi_1(i, a_1, \ldots, a_n) + \ldots\right]\Delta t,$$

d'où, séparément,

$$p\,\Phi_1\left(\frac{i}{p}, a_1, \ldots, a_n\right) = \Phi_1(i, a_1, \ldots, a_n), \qquad \ldots,$$

car toute autre hypothèse entraînerait une relation entre F et $\Phi_1, \Phi_2, \ldots,$ qui doivent rester indépendantes; d'où, enfin,

$$\Phi_1(i, a_1, \ldots, a_n) = i\mathrm{X}_1(a_1, \ldots, a_n),$$

$$(6) \qquad \frac{da_1}{\mathrm{X}_1(a_1, \ldots, a_n)} = i\,dt = du,$$

en posant

$$u = \int_0^t i\,dt.$$

Résolvant le système (6), on peut écrire

$$a_1 = \eta_1(u), \quad \ldots, \quad \mathrm{N}_1 = \mathrm{H}(u)$$

avec la condition $0 = \mathrm{H}(0)$. L'état de la plaque et le noir ne dépendent que de la somme des agitations. Calculons cette somme : nous avons généralement

$$(3') \qquad \frac{di}{dt} = \mathrm{Q}(\mathrm{I}) - \gamma i;$$

faisons l'intégration pour i entre 0 et ∞ et pour I entre 0 et t_1; il vient

$$\int_0^\infty i\,dt = \gamma^{-1}\int_0^{t_1} \mathrm{Q}(\mathrm{I})\,dt.$$

Posons

$$\mathrm{Q}(\mathrm{I}) = a\mathrm{I} - b\mathrm{I}^2 \quad \text{et} \quad \int_0^{t_1} \mathrm{I}\,dt = \mathcal{E}.$$

$\mathcal{E}$ est l'énergie totale dépensée. Il vient

$$(7) \qquad u = \int_0^\infty i\,dt = \gamma^{-1} a\,\mathcal{E} - \gamma^{-1} b \int_0^{t_1} \mathrm{I}^2\,dt.$$

Conséquences. — Si b est nul, la somme u des agitations est proportionnelle à l'énergie $\mathcal{E}$ dépensée : or, nous avons vu que le noir n'est pas proportionnel à l'énergie dépensée. Donc, ou la forme (6) du système (5) ou la forme (4') de l'équation (3') est à rejeter.

Prenons donc la forme (7) plus générale et supposons, comme dans les expériences, I constant. Il vient, pour la somme des agitations,

$$\gamma^{-1} a\,\mathcal{E} - \gamma^{-1} b\,\mathrm{I}\,\mathcal{E} = \gamma^{-1}\mathcal{E}(a - b\mathrm{I}).$$

Pour une énergie constante, l'expérience montre que le noir croît avec I; donc b est négatif.

Il serait inutile de compliquer l'équation (4′) par un terme en $\frac{dI}{dt}$; il disparaîtrait dans l'intégration. Nous devons cependant rejeter la forme particulière (6) du système (5) pour les raisons exposées au paragraphe suivant et parce que d'autres expériences nous amènent à supposer $b > 0$.

Autre hypothèse sur la forme du système (5).

On pourrait, en généralisant la forme trouvée dans l'hypothèse précédente, chercher à expliciter autrement le système (5). Posons

$$(8) \qquad \frac{da_1}{X_1(a_1 \ldots a_n)} = \psi(i)\,dt, \qquad \ldots,$$

ψ étant une fonction dont la forme resterait à déterminer suivant la nature de la plaque. Connaissant $I = f(t)$, on calcule i en fonction de t; on substitue à i sa valeur et l'on pose $\int_0^t \psi(i)\,dt = u$.

Les équations (8) deviennent

$$\frac{da_1}{X_1} = \frac{da_2}{X_2} = \ldots = du, \quad \text{d'où} \quad a_1 = \eta_1(u)\ldots, \qquad N_1 = H(u).$$

Donc à une valeur déterminée de Q correspond un noir déterminé.

On peut imaginer une infinité de fonctions $I = f(t)$ qui donnent à l'intégrale u, prise entre deux limites arbitraires, une valeur constante. Comme on ignore la forme de la fonction ψ, le calcul est généralement impossible. Il existe cependant des cas où l'on est sûr de donner à u la même valeur; c'est lorsque, les valeurs de i restant les mêmes, la disposition de ces valeurs entre elles se modifie seule; car une intégrale définie ne dépend que de la valeur de ses éléments, non de leur distribution par rapport à la variable (ici le temps). On peut, par exemple, intervertir entre eux des fragments de la courbe $I = f(t)$. C'est à ce résultat que l'on parvient si la fonction $I = f(t)$ se compose de portions quelconques où l'intensité n'est pas nulle, séparées par des intervalles suffisamment longs (plus longs que τ) où elle est nulle. On est sûr de maintenir u constant en intervertissant les portions où I n'est pas nulle. Comme cas particulier, I peut être constant dans chacune de ces parties, sans avoir pour toutes la même valeur. L'expérience (*voir* V) démontre que cette interversion n'est pas indifférente : donc la forme (8) du système (5) est à rejeter.

Forme possible du système (5).

On peut généralement poser

$$\frac{da_1}{dt} = A_1\gamma_1(i) + B_1\gamma_2(i) + C_1\gamma_3(i) + \ldots,$$

et les raisonnements précédents montrent que le second membre est certainement binome.

Développons les fonctions $\gamma(i)$ suivant les puissances de i et remarquons que les Φ sont nuls pour $i = 0$; il vient $\Phi_1 = P_1 i + Q_1 i^2$, en nous bornant aux deux premiers termes. Mais on doit avoir

$$p\Phi(i/p, a_1, \ldots, a_n) < \Phi(i, a_1, \ldots, a_n) \ldots,$$

c'est-à-dire

$$p\,[P_1 i/p + Q_1 i^2/p^2] < P_1 i + Q_1 i^2.$$

On tire de là la condition $Q_1 > 0$.

Ainsi les expériences précédentes permettent de poser le système (5) sous la forme

$$(5)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{da_1}{dt} &= P_1 i + Q_1 i^2, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \frac{da_n}{dt} &= P_n i + Q_n i^2, \end{aligned}\right.$$

avec la condition $Q > 0$.

Retour sur la courbe des noirs avec I = const.

Nous avons vu que, pour les poses courtes, le rapport θ/t_1 est très grand. La somme des agitations est répartie sur une durée plus grande; elle est donc à chaque instant très petite et son carré est négligeable, quelle que soit l'intensité I. Le terme Qi^2 qui est positif disparaît pratiquement : la courbe AB′C′ aborde normalement l'axe des noirs. Quant au premier terme Pi, nous verrons qu'il est lui-même du second ordre.

Si, au contraire, la pose devient très longue, pendant la majeure partie de sa durée l'agitation est constante. Alors, pour peu que les seconds membres du système (5) se réduisent à une fonction quelconque de l'agitation et que les fonctions F donnant le noir soient à peu près linéaires, la courbe AB′C′ se réduit bientôt pratiquement à une droite. Pour que l'agitation reste ainsi constante, lorsque l'intensité est constante, nous avons dû supposer constants les coefficients de l'équation (3′) ou (4′), ce qui revient à supposer constantes l'absorption de l'énergie et sa dissipation. C'est probablement vrai quand les noirs restent peu intenses et quand, par conséquent, la quantité de matière transformée n'est qu'une minime partie de la quantité totale; si l'action de la lumière devient très prolongée, l'hypothèse ne saurait plus être admissible.

Forme probable des fonctions P.

Les expériences V permettent d'obtenir des indications sur la forme des fonctions P. Il faut exprimer que l'effet de très petites intensités est, au début, excessivement faible. Si P avait la forme $m + \varphi(a_1, \ldots, a_n)$ avec la condition $\varphi(a_{10}, \ldots, a_{n0})$ très petit, m étant une constante, les équations au début, pour de petites intensités, seraient $\frac{da_1}{dt} = mi$, car les seconds termes disparaîtraient devant les premiers. Il y aurait proportionnalité entre les décompositions et les agitations. On ne comprendrait pas pourquoi une petite intensité n'a pas le même effet au début ou après que la plaque a déjà posé quelque temps.

Si au contraire les P contiennent en facteur des termes tels que $\frac{ma_1}{n + a_1}$, les termes en i sont ainsi ramenés au deuxième ordre et les deux termes ont au début une importance de même grandeur. Mais pour des valeurs suffisamment grandes des a, les facteurs $\frac{ma_1}{n + a_1}$ deviennent égaux à m et ce sont alors les termes du premier degré qui reprennent le rôle principal.

Les faibles intensités au début n'ont aucun effet, car le terme en i^2 est toujours très petit et quant au terme en i, il l'est aussi à cause des coefficients eux-mêmes très petits. Mais, venant après une action lumineuse qui a produit des valeurs assez grandes des a, cette même intensité doit avoir un effet plus grand, puisque les termes en i ont reconquis leur importance.

Pour les grandes intensités, au contraire, les termes en Qi^2 comptent même au début; ils sont d'ailleurs positifs puisque l'on a $Q > 0$. (Pour les tout premiers instants, qu'on se reporte page précédente).

Étude des décompositions pour les agitations périodiques.

Proposition. — L'agitation i étant représentée par une fonction périodique quelconque de forme constante et de période variable assez courte, et les décompositions chimiques étant régies par le système (5), l'action lumineuse est indépendante de la période, pourvu quelle soit suffisamment petite.

En effet, supposons que l'état caractérisé par le système des valeurs $a_1, \ldots, a_n$ soit obtenu. On peut généralement poser

$$\frac{da_1}{dt} = A_1 \gamma_1(i) + B_1 \gamma_2(i) + \ldots.$$

Développant les fonctions suivant les puissances de i, on peut écrire

$$\frac{da_1}{dt} = P_1 i + Q_1 i^2 + \ldots,$$

P_1, Q_1 étant des fonctions de a_1, a_n, ne contenant pas l'agitation. Supposons i rapidement variable par rapport à l'intervalle Δt, pendant lequel les a et, par conséquent, les P, Q, ..., conservent très sensiblement la même valeur.

On a

$$\Delta a_1 = P_1 \int_0^{\Delta t} i\,dt + Q_1 \int_0^{\Delta t} i^2\,dt + \ldots,$$

mais nous pouvons nous borner aux deux premiers termes.

Donc, à la seule condition que les deux intégrales $\int i\,dt$ et $\int i^2\,dt$ ou plus généralement les intégrales $\int \gamma(i)\,dt$ conservent la même valeur, les valeurs de l'agitation sont arbitraires et la décomposition reste la même. Par exemple, si, conservant les mêmes éléments des intégrales, on les répartit autrement (et c'est là précisément l'effet d'un changement dans la période de l'agitation, si elle est périodique), l'effet reste le même.

Corollaire. — Nous savons, d'autre part, que $Q_1 > 0$; l'intégrale $Q_1 \int_0^{\Delta t} i^2\,dt$ est donc toujours positive; de plus, sa valeur croît si l'on remplace une agitation constante par une agitation de même somme; donc l'effet est augmenté, quand on remplace une agitation constante par une agitation périodique de même somme, puisque $P \int i\,dt$ ne change pas et que $Q \int i^2\,dt$ augmente.

Étude des agitations pour les intensités périodiques.

Nous ne sommes pas libres de faire varier les agitations; elles dépendent des intensités suivant une loi qu'il faut chercher. Partons d'une forme périodique de l'intensité et déduisons-en la forme correspondante de l'agitation dans les différents cas simples de l'équation

$$\frac{di}{dt} = \mathrm{Q}(\mathrm{I}) - \gamma i. \tag{3'}$$

Hypothèse A. — Soit à intégrer l'équation $\frac{di}{dt} = a\mathrm{I} - \gamma i$ dans le cas où l'intensité est représentée par une fonction périodique

$$\mathrm{I} = \mathrm{I}_0 [1 + \mathrm{A} \sin(2\pi t/\mathrm{T} + \alpha) + \mathrm{B} \sin(4\pi t/\mathrm{T} + \beta) + \ldots]. \tag{9}$$

En déterminant la constante par la condition qu'au temps zéro l'agitation soit nulle, on trouve pour intégrale

$$i = a\mathrm{I}_0 \gamma^{-1} [1 - e^{-\gamma t} + \mathrm{A}_1 \sin(2\pi t \mathrm{T}^{-1} + \alpha_1) + \mathrm{B}_1 \sin(4\pi t \mathrm{T}^{-1} + \beta_1) + \ldots], \tag{10}$$

avec les conditions

$$\mathrm{A}_1 = \mathrm{A}(1 + 4\pi^2 \mathrm{T}^{-2} \gamma^{-2})^{-\frac{1}{2}}, \ldots, \qquad \alpha_1 = \alpha - \operatorname{arc\,tang} 2\pi \mathrm{T}^{-1} \gamma^{-1}.$$

Pour une valeur donnée de γ et pour une valeur assez grande du temps, on obtient les résultats suivants :

1° Si T est assez grand, l'agitation a une valeur périodique, telle que sa valeur moyenne $a\mathrm{I}_0\gamma^{-1}$ est la même que si l'intensité était constante et égale à sa valeur moyenne I_0;

2° Si T est assez petit, l'agitation prend une valeur constante $a\mathrm{I}_0\gamma^{-1}$, indépendante de T et de la loi de l'intensité. Elle ne dépend que de l'intensité moyenne $\mathrm{I}_0 = \int_0^1 \mathrm{I}\,dt$. Donc, les diverses intégrales $\int_0^{\Delta t} \gamma(i)\,dt$ et, par conséquent, la décomposition ne dépendent dans cette hypothèse que de l'énergie moyenne versée.

L'hypothèse que nous discutons est donc en contradiction avec les expériences VII, puisque la position de la roue ne devrait pas avoir d'influence, et avec les expériences VIII, puisqu'on devrait obtenir le même noir avec l'intensité 1 avec la roue et l'intensité μ sans la roue. Nous sommes donc conduit à rejeter la forme A de l'équation (3').

Hypothèse B. — Soit à intégrer l'équation

$$\frac{di}{dt} = a\mathrm{I} - d\left(\frac{d\mathrm{I}}{dt}\right)^2 - \gamma i,$$

l'intensité étant représentée par la formule (9). On a

$$\left(\frac{d\mathrm{I}}{dt}\right)^2 = 2\pi^2 \mathrm{I}_0^2 \mathrm{T}^{-2}[\mathrm{A}^2 + 4\mathrm{B}^2 + 9\mathrm{C}^2 + \ldots + \mathrm{A}^2\cos^2(2\pi t\mathrm{T}^{-1} + \alpha) + 4\mathrm{AB}\cos\cos + \ldots].$$

Comme le produit de deux sinus équivaut à une somme de sinus, la forme précédente est un terme constant suivi d'une partie périodique linéaire en sin et cos. On a définitivement

$$a\mathrm{I} - c\left(\frac{d\mathrm{I}}{dt}\right)^2 = a\mathrm{I}_0 - 2\pi\mathrm{I}_0^2\, d\mathrm{T}^{-2}(\mathrm{A}^2 + 4\mathrm{B}^2 + \ldots) + \mathrm{P},$$

P étant linéaire en sin et cos. Quel que soit T, l'agitation reste périodique; sa valeur moyenne varie avec la durée de la période; il en est de même de sa forme.

Les expériences VI écartent cette hypothèse.

Hypothèse C. — Soit à intégrer cette équation

$$\frac{di}{dt} = a\mathrm{I} - c\frac{d\mathrm{I}}{dt} - \gamma i,$$

l'intensité étant représentée par la formule (9). L'intégrale a la forme (10) avec les conditions

$$\mathrm{A}_1 = \mathrm{A}(1 + 4\pi^2 c^2 a^{-2}\mathrm{T}^{-2})^{\frac{1}{2}}(1 + 4\mathrm{A}\pi^2\gamma^{-2}\mathrm{T}^{-2})^{-\frac{1}{2}}, \qquad \ldots,$$
$$\alpha_1 = \alpha - (\beta + \beta_1), \qquad \ldots,$$

en posant

$$\beta = \text{arc tang}\, 2\pi\mathrm{T}^{-1}\gamma^{-1}, \qquad \beta_1 = \text{arc tang}\, 2\pi c a^{-1}\mathrm{T}^{-1}.$$

Pour une valeur de γ donnée et une valeur assez grande du temps, quel que soit T, l'agitation reste périodique; sa valeur moyenne est $a\mathrm{I}_0\gamma^{-1}$, la même que si l'intensité était constante et égale à sa valeur moyenne I_0.

Si T devient très petit, il vient

$$\mathrm{A}_1 = \mathrm{A}c\gamma a, \qquad \beta = \beta_1 = \frac{\pi}{2};$$

l'agitation est indépendante de T; elle dépend de la forme de la fonction périodique qui représente l'intensité; de plus, comme $c\gamma a^{-1}$ est constant et que l'on a à une constante près $\alpha_1 = \alpha$, la loi périodique reste la même pour l'agitation et pour l'intensité.

Si nous nous reportons à la proposition et à son corollaire, $\int i\,dt$ reste le même, $\int i^2\,dt$ augmente, donc l'intensité (1) avec la roue devrait donner un effet plus grand que l'intensité μ sans la roue; or, c'est l'inverse qui se produit; donc l'hypothèse C doit être rejetée.

Hypothèse D. — Soit à intégrer l'équation

$$\frac{di}{dt} = a\mathrm{I} - b\mathrm{I}^2 - \gamma i,$$

l'intensité étant représentée par la formule (10). On peut ramener ce cas au premier en montrant que $a\mathrm{I} - b\mathrm{I}^2$ est encore une fonction périodique exprimable linéairement en sin et cos, avec un terme constant qu'il faut calculer complètement. On a

$$\begin{aligned}\mathrm{I}^2 = \mathrm{I}_0^2[&1 + 2\mathrm{A}\sin(2\pi t\mathrm{T}^{-1} + \alpha) + \ldots \\ &+ \mathrm{A}^2\sin^2(2\pi t\mathrm{T}^{-2} + \alpha) + \ldots + 2\mathrm{AB}\sin\sin + \ldots],\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{I}^2 = \mathrm{I}_0^2[&1 + 2^{-1}(\mathrm{A}^2 + \mathrm{B}^2 + \ldots) + 2\mathrm{A}\sin(2\pi t\mathrm{T}^{-1} + \alpha) + \ldots \\ &- 2^{-1}\mathrm{A}^2\cos 2(2\pi t\mathrm{T}^{-1} + \alpha) + \ldots + \ldots].\end{aligned}$$

Comme un produit de deux sinus vaut une différence de cos, I^2 est représenté par un terme constant suivi d'une partie périodique linéaire en sinus et cosinus. On a définitivement

$$a\mathrm{I} - b\mathrm{I}^2 = a\mathrm{I}_0 - b\mathrm{I}_0^2[1 + 2^{-1}(\mathrm{A}^2 + \mathrm{B}^2 + \ldots)] + \mathrm{P},$$

P représentant une partie linéaire en sinus et cosinus; nous sommes ainsi ramenés au premier cas.

1° Si T est grand, l'agitation a une valeur périodique de valeur moyenne,

$$a\mathrm{I}_0 - b\mathrm{I}_0^2[1 + 2^{-1}(\mathrm{A}^2 + \mathrm{B}^2 + \ldots)];$$

2° Si T est petit, l'agitation prend une valeur constante égale à cette dernière valeur moyenne, indépendante de la durée de la période de l'intensité, mais qui dépend de la loi de cette intensité. Elle a sa valeur maxima pour $\mathrm{A} = \mathrm{B} = 0$, c'est-à-dire si l'intensité a une valeur constante égale à sa valeur moyenne I_0.

L'hypothèse D permet d'interpréter les faits; il en serait naturellement de même de toute équation plus générale qui comprendrait les termes caractéristiques de cette hypothèse (*voir* comme confirmation les expériences XIV).

Remarque. — On a vu que la décomposition croît plus vite que l'agitation, ce qui revient à poser $Q > 0$. On trouve maintenant que l'agitation croît moins vite que l'intensité. Il n'y a pas là de contradiction, pas plus que si l'on trouvait que l'échauffement d'un vase par rayonnement croît moins vite que l'intensité du foyer à la chaleur duquel il est soumis, et ce fait que les tensions de vapeur croissent beaucoup plus vite que les températures. Ce sont des phénomènes d'ordre différent.

En définitive, les expériences permettent de poser les systèmes d'équation suivants :

$$\mathrm{I} = f(t), \qquad (1) \qquad\qquad \frac{di}{dt} = a\mathrm{I} - b\mathrm{I}^2 - \gamma i. \qquad (3')$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{da_1}{dt} = \mathrm{P}_1 i + \mathrm{Q}_1 i^2, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \dfrac{da_n}{dt} = \mathrm{P}_n i + \mathrm{Q}_n i^2, \end{array}\right. \qquad (5)$$

avec la condition $Q > 0$ et une forme particulière pour les P.

Il reste encore à savoir le nombre des variables $a_1, \dots, a_n$ et les modifications à introduire si la lumière n'est plus simple.

Nombre des variables $a_1, \dots, a_n$.

Les phénomènes du renversement nous apprennent qu'une droite parallèle à l'axe des temps coupe la courbe des noirs en trois points. Soit

$$\mathrm{N}_1 = \mathrm{F}_1(a_1, \dots, a_n)$$

le noir résultant du réactif employé pour une certaine durée du développement; N peut reprendre trois fois la même valeur et pour ces trois valeurs les tangentes sont différemment inclinées.

Rappelons que dire qu'il y a une seule variable indépendante a ne signifie pas qu'il n'y a qu'un corps produit par la décomposition, mais qu'il y a un nombre quelconque de corps en jeu, dont les réactions sont tellement liées que, l'une étant prise arbitrairement, les autres s'ensuivent nécessairement. Ainsi il est bien certain qu'il y a toujours plus de deux corps en présence, car, à moins de ne pas se décomposer, un corps donne toujours deux autres corps. Ceci dit, nous allons démontrer que le nombre n ne peut être égal à un.

1° Admettons que les coefficients de l'équation (3′) soient constants et employons une intensité I const. $= I_0$; nous avons, au bout d'un temps assez court, une agitation constante i_0; le système (5) se réduit à l'équation unique $\frac{da_1}{dt} = \Phi_1(i_0, a_1)$. Supposons que pour la même valeur de a, soit a'_1, la fonction $\Phi_1(i_0, a_1)$ puisse prendre des valeurs différentes; l'état de la plaque étant caractérisé par cette valeur a_1, elle est identique dans les deux cas : l'agitation est la même, les tangentes ne sont cependant pas les mêmes; donc les décompositions ne seraient pas complètement déterminées par l'état de la plaque. Notre hypothèse actuelle est donc contradictoire avec nos hypothèses fondamentales.

2° Supposons maintenant le cas plus général où les coefficients de l'équation (3′) sont eux-mêmes des fonctions de l'état de la plaque; la même conclusion subsiste. En effet, puisque certainement au début de la pose $\frac{da_1}{dt}$ est positif, quand a_1 revient à la même valeur a'_1, nous pouvons admettre que $\frac{da_1}{dt}$ est négatif. Mais dans le premier cas cette valeur est obtenue par des a_1 croissants, dans le second elle l'est par des a_1 décroissants.

Pour une valeur constante I_0 de l'intensité, aux deux passages à la valeur a'_1, i ne reprend pas la même valeur i_0, puisque l'agitation ne dépend pas seulement de l'état actuel de la plaque, mais des états antérieurs; elle prendra donc deux valeurs certainement peu différentes i'_0 et i''_0. Il faudrait donc admettre $\Phi_1(i'_0, a_0) > 0$ et $\Phi_1(i''_0, a_0) < 0$.

Or c'est contraire à l'expérience qui nous apprend que, pour toute valeur de a_1, on peut dans des limites très larges changer les valeurs de l'intensité et, par conséquent, de l'agitation, sans changer le signe de la dérivée.

Nous pouvons donc conclure généralement que si le nombre des a_1 se réduit à un, et si la variable a_1 reprend la même valeur, la valeur de la dérivée redevient sensiblement la même, en tous cas ne change pas de signe. Donc la dérivée ne peut s'annuler qu'asymptotiquement.

Ceci posé, nous avons $\frac{dN_1}{dt} = \frac{\partial F_1}{\partial a_1}\frac{da_1}{dt}$. Pour que le noir passe par un maximum, il faut que l'un des facteurs du second membre s'annule; or le premier ne le peut pas; il en est de même du second. Pour le montrer il faut revenir sur la manière dont se font dans la plaque les décompositions.

Or nous avons vu qu'il se forme d'abord des centres opaques de décomposition, puis que la matière opaque s'agglutine tout autour de ces centres jusqu'à ce que le noir atteigne une valeur considérable; puis il se produit une désagglutination, soit que, suivant la même marche, des centres d'une seconde décomposition se forment et le corps opaque donne naissance à des corps plus ou moins transparents, soit que, par une décomposition inverse, les corps reviennent à leur état antérieur.

Il résulte nécessairement que, s'il n'existe qu'une seule variable indépendante, c'est-à-dire qu'une réaction possible, plus la décomposition est avancée, plus la plaque est opaque. On peut poser $\frac{\partial F}{\partial a_1} > 0$ et $\frac{\partial F}{\partial a_1} = 0$ seulement comme valeur asymptotique pour a_1 très grand. Dans l'expression de la variation du noir avec le temps, nous avons montré que les deux facteurs ne peuvent s'annuler, donc leur produit ne le peut, donc le noir ne peut passer par un maximum. Donc il existe plus d'un système de réactions indépendantes; deux variables a_1 et a_2 sont au moins nécessaires; le premier système de réactions donne des corps tout à fait opaques, le second des corps presque transparents.

On parvient à la même conclusion pour le daguerréotype. La première partie du raisonnement subsiste sans changement; quant à la seconde, il faut remarquer que le noir a une définition très complexe; car les différences d'aspect de la plaque proviennent de phénomènes compliqués de réflexion métallique; mais quelle que soit la nature de la couche déposée, supposée de nature invariable, les phénomènes de réflexion métallique varient dans le même sens vers un état asymptotique, quand elle croît, et l'on peut encore poser $\frac{\partial F}{\partial a_1} > 0$.

Étude des diverses radiations.

Existe-t-il des différences spécifiques entre les diverses radiations, ou tout se borne-t-il à une question de coefficients?

Si la dernière hypothèse est exacte, on peut introduire séparément les radiations de diverses réfrangibilités dans le système (3′), en remplaçant le terme I par un terme de la forme $b_1 I_1 + b_2 I_2 + \ldots$, b_1 étant des coefficients numériques, $I_1, I_2, \ldots$ les intensités des diverses radiations, ou par une intégrale équivalente si les $b_1, \ldots, b_k$ sont continus.

Cette hypothèse consiste donc à chercher la cause des différences de l'effet des diverses radiations dans la forme de l'équation (3′). Les expériences X ne permettent pas de la rejeter; les expériences XV nous montrent qu'elle n'est pas suffisante.

On peut alors généraliser de deux façons : on peut supposer que l'agitation i_1 n'est pas unique et que chaque radiation produit une agitation spéciale; il faut éviter d'introduire une hypothèse aussi vague; on peut ensuite faire porter la généralisation, non plus sur le système (5), mais sur le système (3′), en admettant que les coefficients $b_1, \ldots$ sont fonction de l'état de la plaque et, par conséquent, des $a_1, \ldots, a_n, \ldots$. De sorte que l'action de radiations données n'est pas constante; elles n'influent pas de la même façon sur l'agitation suivant l'état de la plaque : il en résulte que la forme de la courbe des noirs, pour une intensité constante, est toute différente suivant la radiation étudiée, et de même pour deux radiations dont les courbes se confondraient au début, ou dont les maxima auraient même abscisse : les effets seraient tout différents pour d'autres conditions. On s'explique aussi comment au début, pour des noirs peu intenses, l'hypothèse que les b sont constants est suffisante.

S'il en est ainsi, la question de savoir si les rayons peu réfrangibles sont continuateurs ou non perd totalement son intérêt; suivant les cas, ils semblent avoir plus ou moins d'effet que les rayons très réfrangibles; cela dépend des conditions initiales, c'est-à-dire des a_1, a_2 au début de leur action.

Cette explication ne contredit en rien celle donnée page F.23. Là, nous nous sommes appuyé, comme à la page F.43, sur la forme des équations (5); ici nous supposons une forme donnée du système (4′); les deux circonstances peuvent se présenter à la fois.

Conclusion.

En définitive, on peut représenter tous les phénomènes à l'aide du système

$$(1) \qquad I = f(t), \qquad\qquad (3') \qquad \frac{di}{dt} = \Sigma b_1 I_1 - b(\Sigma b_1 I_1)^2 - \gamma i,$$

$$(5) \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{da_1}{dt} &= P_1 i + Q_1 i^2, \\ \frac{da_2}{dt} &= P_2 i + Q_2 i^2. \end{aligned} \right.$$

Les fonctions Q_1, Q_2 sont positives, et les fonctions P_1, P_2 comportent des facteurs de la forme $\frac{m_1 a_1}{n_1 + a_1}$, a_1 étant la variable correspondant à la réaction qui fournit les composés opaques.