Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 6 (1924)

Artikel: 1. L'entropie de gaz et la théorie de quanta
Autor: Schidlof, A.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741921

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 25.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

SUPPLÉMENT AUX ARCHIVES DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES
1924

COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

SOCIÉTÉ DE PHYSIQUE ET D'HISTOIRE NATURELLE

DE GENÈVE

Vol. 41, N° 2. 1924 Avril-Juillet.

Séance du 24 avril 1924.

A. SCHIDLOF. — 1. *L'entropie des gaz et la théorie des quanta.*

Comment faut-il quantifier le mouvement de progression des molécules d'un gaz ? Cette question n'est pas dépourvue d'importance, car l'expression de l'entropie déduite des considérations statistiques pourrait, en principe, dépendre de la « forme » des cellules d'égale probabilité contenant la trajectoire des phases d'une molécule dans un état « quantifié » déterminé [1]. La *grandeur* de ces cellules, définie par le principe des quanta, est h^3, h désignant la constante de Planck. Soient donc q_1 q_2 q_3 les coordonnées et p_1 p_2 p_3 les impulsions généralisées d'une molécule mono-atomique, on a

$$h^3 = \int\int\int\int\int\int dp_1\, dp_2\, dp_3\, dq_1\, dq_2\, dq_3 \,. \qquad (1)$$

[1] Dans la mécanique statistique classique l'expression de la probabilité de l'état d'un système est indépendante de la forme des cellules d'égale probabilité selon le théorème de Liouville, mais on ne peut pas, sans autres, appliquer ce théorème à la théorie des quanta où la grandeur de ces cellules est définie d'avance.

L'intégrale triple

$$\int\int\int dq_1\, dq_2\, dq_3 = v \qquad (1a)$$

signifie le volume dans lequel évolue le mouvement quantifié de la molécule. O. Sackur [1] suppose que ce volume présente la valeur

$$v = \frac{V}{N} \qquad (2)$$

pour un gaz composé de N molécules contenu dans un récipient de capacité V. Cette supposition semble conduire à des conséquences étranges qui se retrouvent sous une forme atténuée si l'on quantifie avec E. Schrödinger [2] à l'intérieur du cube du libre parcours moyen de la molécule [3].

De plus, le choix de l'un ou de l'autre de ces volumes est arbitraire. Il existe un seul cas où il n'y a pas de doute quant au volume dans lequel le mouvement est à quantifier, à savoir le cas où le récipient de volume V renferme une seule molécule qui successivement prendra tous les états de mouvement compatibles avec les conditions imposées. Si V est suffisamment grand, la molécule se comporte comme l'un des systèmes à trois degrés de liberté d'une répartition canonique de Gibbs [4] de « module » kT (T = température absolue; $k = \frac{R}{N}$ = cons-

[1] O. Sackur. Ann. der Phys. Vol. 40 (1913), p. 67.

[2] O. Schrödinger. Phys. Z. S. Vol. 25 (1924), p. 41.

[3] Supposons que la molécule accomplisse à l'intérieur d'un cube de volume $v = l^3$ un mouvement « quasi-périodique » et soit ξ la composante de sa vitesse suivant l'une des dimensions du cube. On doit avoir selon A. Sommerfeld (*Atombau und Spektrallinien*, 3me édit , p. 243)

$$\oint \Delta p dq = 2ml\Delta\xi = h$$

où $\Delta\xi$ signifie les sauts de la composante ξ correspondant au passage de la molécule d'un état quantifié à l'état le plus voisin, m = masse de la molécule. Pour une molécule d'hélium à 0° et à une pression de 1 atmosphère on trouve ainsi des variations discontinues de la vitesse d'environ 15 m /sec. S'il en était ainsi en réalité le gaz n'aurait pas les propriétés connues, conformes à la théorie cinétique classique.

[4] J. W. Gibbs. *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, 1902.

tante des gaz divisée par le nombre d'Avogadro). L'expression de la fonction caractéristique Ψ de cette répartition, modifiée uniquement par l'introduction de la grandeur h^3 des cellules, théoriquement finie, mais pratiquement infiniment petite, est:

$$\Psi = -kT \log \frac{1}{h^3} \int\int\int\int\int\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dp_1\, dp_2\, dp_3\, dq_1\, dq_2\, dq_3 \qquad (3)$$

ε signifiant l'énergie de la molécule dans l'un des états compatibles avec les limites de l'intégrale. Remplaçons dans cette expression $\int\int\int dq_1\, dq_2\, dq_3$ par V, désignons par ξ, η, ζ les composantes de vitesse rectangulaires de la molécule, par m sa masse, il vient [1]

$$dp_1\, dp_2\, dp_3 = m^3\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \; ; \qquad \varepsilon = \frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \varepsilon_0 \, .$$

En effectuant l'intégration par rapport à ξ, η, ζ entre les limites $-\infty$ et $+\infty$ on trouve:

$$\Psi = -kT \log \left\{ \frac{V}{h^3} (2\pi kmT)^{3/2} \right\} + \varepsilon_0 \, . \qquad (4)$$

A un terme additif de la forme $-cT + b$ près, Ψ signifie l'énergie libre thermodynamique de la molécule. Désignons par s la valeur correspondante de l'entropie reliée à Ψ par la formule thermodynamique

$$s = -\frac{\partial \Psi}{\partial T} + c \, ,$$

il vient:

$$s = k \log \left\{ \frac{V}{h^3} (2\pi kmT)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} k + \text{const.} \, . \qquad (5)$$

Supposons qu'on établisse une communication entre N récipients de même volume V contenant chacun une seule molécule. On obtient alors un système dont l'entropie est égale à Ns, à condition que toutes les molécules soient *identiques* les unes aux autres. Ce gaz occupe un volume NV. Par une compression isotherme réversible réunissons toutes les molécules

[1] Cf. M. PLANCK. *Wärmestrahlung*. 4me édit. 1921, p. 134, équ. 201 *a*.

dans un seul récipient de volume V; l'entropie du gaz prend alors la valeur:

$$S = Ns + kN \log \frac{V}{NV} = Ns - kN \log N .$$

On obtient ainsi:

$$S = kN \log \left\{ \frac{e^{3/2} V}{h^3 N} (2\pi kmT)^{3/2} \right\} + \text{const.} \qquad (6)$$

Si dans l'équation (6) nous supprimons la constante, nous avons la formule indiquée par O. Sackur [1]. H. Tetrode [2] et M. Planck [3], par contre, utilisent l'expression suivante:

$$S = kN \log \left\{ \frac{e^{5/2} V}{h^3 N} (2\pi kmT)^{3/2} \right\} . \qquad (6a)$$

On obtient l'équation (6 *a*) en divisant par N! — nombre des permutations possibles entre les N molécules du gaz — l'argument du logarithme de la « somme d'état » qui intervient dans les fonctions Ψ et s. H. Tetrode justifie cette opération par la nécessité d'obtenir une expression de S conforme à l'expérience. Selon M. Planck il faut limiter l'étendue de la multiplicité des phases du gaz (système à 6N dimensions) à la portion où chaque cellule comprend un état effectivement distinct. P. Ehrenfest [4] a protesté contre l'introduction du facteur $\frac{1}{N!}$, car ni thermodynamiquement, ni statistiquement l'entropie ne peut être considérée comme une fonction définie du nombre des molécules présentes.

Le désaccord entre les formules (6) et (6 *a*) s'explique donc aisément: ni le théorème de Nernst, ni la théorie des quanta ne nous autorisent à supprimer la constante additive qui intervient dans l'expression de l'entropie. Cette constante étant proportionnelle au nombre des molécules, les formules (6) et (6 *a*) ont, si l'on ajoute à la seconde une constante additive appropriée, la même signification physique.

[1] O. Sackur. *l. c.*
[2] H. Tetrode. Ann. der Phys. Vol. 38 (1912), p. 434.
[3] M. Planck. *Wärmestrahlung*, p. 211, equ. 442.
[4] Cf. P. Ehrenfest et V. Trkal, Ann. der Phys. Vol. 65 (1921), p. 609.

Ces considérations semblent conduire aux deux conclusions suivantes:

1. Le mouvement moléculaire de progression est à quantifier à l'intérieur du volume entier du récipient qui contient le gaz [1].

2. La notion de « l'entropie absolue » donne lieu à des difficultés qui disparaissent, si l'on complète l'expression de l'entropie par une constante additive.

2. *Sur la constante chimique des gaz mono-atomiques.*

La déduction de l'expression de la constante chimique à partir de la condition thermodynamique de l'équilibre de sublimation se heurte, paraît-il, à une difficulté qui tient à la façon dont on y introduit le nombre N des molécules [2]. Cela est d'autant plus curieux que le nombre N ne figure pas dans l'expression de cette constante. Est-il donc vraiment indispensable de faire intervenir dans le raisonnement une grandeur qui s'élimine du résultat ?

Selon M. Planck [3] l'équilibre thermodynamique d'une vapeur en présence de sa phase condensée satisfait à la condition:

$$F' - F = p(V - V') \qquad (1)$$

F′ signifiant l'énergie libre de la phase condensée, F celle de la phase gazeuse, p la pression. En négligeant le volume V′ de la phase condensée vis-à-vis du volume V de la vapeur et en supposant que l'équation (1) se rapporte à 1 molécule-gramme de substance, on a (R signifiant la constante des gaz):

$$p(V - V') = RT\ . \qquad (2)$$

Divisons l'expression (1) par le nombre d'Avogadro N et désignons par f l'énergie libre d'une molécule à l'état gazeux,

[1] Il importe de préciser ce point pour pouvoir fixer les conditions dans lesquelles a lieu la « dégénérescence » du gaz.

[2] Cf. P. Ehrenfest et V. Trkal, *l. c.* (voir page 64). O. Stern, Zeitschr. f. Elektrochemie, Vol. 25 (1919), p. 79.

[3] M. Planck. *Thermodynamik*, 3me édit. (1911), § 171. *Wärmestrahlung* (1921), § 187.

par f' l'énergie libre d'une molécule condensée. En posant:

$$\frac{R}{N} = k ,$$

nous obtenons:

$$f - f' = kT . \tag{3}$$

Selon la formule (4) de la page 63, on a:

$$f = - kT \log \left\{ \frac{V}{h^3} (2\pi kmT)^{3/2} \right\} + \varepsilon_0 - cT , \tag{4}$$

c étant une constante caractéristique pour la molécule considérée dont la valeur ne dépend pas de la phase à laquelle appartient la molécule. Désignons par ε_0' l'énergie originaire de la molécule *condensée*, on a aux basses températures:

$$f' = \varepsilon_0' - cT \qquad \text{(Théorème de Nernst)}$$

Introduisons dans l'argument du log. (équ. 4) la pression p à la place du volume V en posant *par définition:*

$$pV = kT \text{ [1]}.$$

Il vient:

$$kT \log \left\{ \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2} \right\} - kT \log p = \varepsilon_0 - \varepsilon_0' + kT .$$

Or, on a selon le principe de l'équivalence

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_0' + kT = \lambda \tag{5}$$

où λ signifie la « chaleur latente de vaporisation » de la molécule.

On trouve donc la formule:

$$\log p = - \frac{\lambda}{kT} + \log \left\{ \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2} \right\} \tag{6}$$

D'où l'on déduit pour la constante chimique du gaz monoatomique la valeur:

$$a = \log \left\{ \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} k^{5/2} \right\} \tag{7}$$

[1] Cette formule résulte du reste de la relation thermodynamique $p = - \frac{\partial f}{\partial V}$ appliquée à l'expression (4).

Cette considération montre que l'expression de la constante chimique peut être trouvée sans qu'on ait à se préoccuper de la façon dont le nombre des molécules N intervient dans l'expression de l'entropie du gaz.

J. CARL. — *Les Diplopodes de la Nouvelle-Calédonie et des Iles Loyalty.*

La Nouvelle-Calédonie et les îles Loyalty étaient jusqu'à ce jour presque inexplorées au point de vue de leur faune de Diplopodes. L'île de Lifu avait fourni une espèce de Colobognathes, le *Rhinotus bivittatus* Poc., et la Nouvelle-Calédonie 5 espèces d'Eugnathes décrites sous le nom générique de « *Spirobolus* ». Or ces espèces ne sont pas décrites d'une façon suffisante pour qu'on puisse les répartir dans les genres, auxquels la division de l'ancien genre *Spirobolus* a donné lieu; leur position générique était donc restée incertaine. Cela revient presque à dire que la faune des Diplopodes néocalédonienne était complètement inconnue. Néanmoins, Attems [1] a cru pouvoir rattacher ces îles au point de vue zoogéographique à l'Archipel de la Nouvelle Guinée, étant donnée, dit-il, «la parfaite identité de leurs faunes ». J'ai déjà eu l'occasion de m'inscrire en faux contre cette affirmation téméraire et prématurée [2]. A l'heure qu'il est, après avoir étudié les riches collections rapportées par MM. Fritz Sarasin et Jean Roux, je suis à même de donner un aperçu de la Faune des Diplopodes de la Nouvelle-Calédonie et des Loyalty et d'en discuter le caractère et les affinités en connaissance de cause.

Liste des espèces.

I. Phylum: EUGNATHA Att.
Ordre: *Polydesmoidea* Koch-Poc.

1. *Cylindrodesmus hirsutus* Poc.
   Seychelles, Christmas Island, Java, Célèbes, Amboine, Luzon, N.-Calédonie et Archipel Loyalty.

[1] ATTEMS, C. *Die indoaustralischen Myriopoden.* Arch. f. Naturg., 80. Jahrg., Abt. A, 4. Heft, p. 37. 1914.
[2] CARL, J. *Miscellanées diplopodologiques.* Rev. suisse de Zool., Vol. 26, p. 467, 1918.