

THÉORIE QUANTIQUE DU GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE
2ÈME MÉMOIRE *

par A. EINSTEIN

Dans un mémoire paru récemment dans ces comptes rendus (22, 1924, p. 261), on a indiqué, en se servant d'une méthode inventée par M. D. Bose pour la déduction de la formule du rayonnement de Planck, une théorie de la dégénérescence d'un gaz parfait. L'intérêt de cette théorie est qu'elle est basée sur l'hypothèse d'une très large parenté formelle entre un rayonnement et un gaz. D'après cette théorie, le gaz dégénéré diffère du gaz de la mécanique statistique comme le rayonnement correspondant à la loi de Planck diffère du rayonnement correspondant à la loi de Wien. Si on prend au sérieux la démonstration donnée par Bose de la loi de Planck, alors on ne doit pas non plus éviter cette théorie du gaz parfait ; car s'il est justifié de concevoir le rayonnement comme un gaz de quanta, alors l'analogie entre le gaz de quanta et le gaz de molécules doit être complète. Le mémoire cité plus haut sera complété ici par de nouvelles considérations qui semblent donner encore plus d'intérêt à ces

* Sitzungsber. Preuss. Ak., phys.math. K., 23, 3, 1925. On trouvera dans des notes ajoutées à la fin de cet article les principales formules du premier mémoire (d'ailleurs devenues classiques depuis), ainsi que les quelques explications nécessaires à la compréhension du texte traduit ici. Signalons aussi que nous avons omis de traduire le § 11, qui donnait seulement une application numérique. La Rédaction.

questions. Pour plus de commodité, j'écrirai le présent mémoire comme une suite du mémoire précédent.

§ 6. Le gaz parfait saturé

Dans la théorie du gaz parfait, il paraît tout naturel d'exiger que le volume et la température d'une certaine quantité de gaz puissent être fixés à volonté. La théorie détermine alors l'énergie et la pression du gaz. L'étude de l'équation d'état contenue dans les équations (18), (19), (20), (21)[¹] montre cependant que, pour un nombre de molécules n et pour une température T donnés, le volume ne peut être rendu aussi petit que l'on veut. L'équation (18) exige en effet que pour tous les s , on

ait $\alpha^s \geq 0$, ce qui signifie d'après (20) que A doit être ≥ 0 . Ceci veut dire que dans l'équation (18b)[²] valable

dans ce cas, $\lambda (= e^{-A})$ doit être compris entre 0 et 1. Il suit alors de (18b) que le nombre des molécules dans un tel gaz ne peut être, pour un volume V donné, plus grand que

$$n = \frac{(2\pi m \kappa T)^{3/2} V}{h^3} \int_0^\infty \tau^{-3/2} \quad (24)$$

Mais alors que se passe-t-il si je continue à faire croître, à cette température (par exemple par compression isotherme), la densité de la substance ?

Je dis que, dans ce cas, au fur et à mesure que la densité globale croît, un nombre toujours croissant de molécules passe dans le 1er état quantique (état sans énergie cinétique), tandis que les molécules restantes se répartissent conformément à la valeur 1 du paramètre. Je dirai même qu'il se passe là quelque chose d'analogue à ce qui arrive lors de la compression isotherme d'une vapeur au-delà du volume de saturation. Il se produit une séparation, une partie "se condense", et le reste demeure à l'état de "gaz parfait saturé" ($A = 0$

$\lambda = 1$). Le fait que les deux parties sont en équilibre thermodynamique, se reconnaît à ce que la substance "condensée" et le gaz parfait saturé ont la même fonction de Planck $\phi = S - \frac{E + pV}{T}$ par mole. En effet, pour la substance "condensée" ϕ disparaît parce que S , E et V s'annulent séparément(*). Pour le "gaz saturé", d'après (12) et (13)[³], pour $A = 0$, on a en premier lieu

$$S = -\kappa \int_s \lg(1 - e^{-\alpha^s}) + \frac{\bar{E}}{T} \quad (25)$$

On peut écrire la somme comme une intégrale et la transformer en intégrant par parties. On obtient alors

$$\int_s = - \int_0^\infty s \cdot \frac{\exp\left\{-\frac{cs}{\kappa T}\right\}^{2/3}}{1 - \exp\left\{-\frac{cs}{\kappa T}\right\}^{2/3}} \cdot \frac{2}{3} \frac{cs^{-1/3}}{\kappa T} ds$$

Soit encore, d'après (8), (11) et (15)[⁴]

$$\int_s = -\frac{2}{3} \int_0^\infty n_s \frac{E^s}{\kappa T} ds = -\frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{\kappa T} = -\frac{pV}{\kappa T} \quad (26)$$

On tire donc de (25) et (26) pour le "gaz parfait saturé"

$$S = (\bar{E} + pV)/T$$

ou -comme il est nécessaire pour assurer la coexistence du gaz parfait saturé avec la substance condensée-

$$\phi = 0. \quad (27)$$

Nous arrivons ainsi à la proposition suivante.

D'après l'équation d'état du gaz parfait obte-

(*)La partie "condensée" de la substance n'occupe pas un volume notable puisqu'elle ne contribue pas à la pression.

nue ici, il existe pour chaque température une densité maximale de molécules en mouvement. Au-delà de cette densité les molécules en surnombre se séparent et deviennent immobiles (elles se "condensent" sans l'intervention de forces d'attraction). Ce qui est remarquable, c'est que le "gaz parfait saturé" représente aussi bien l'état de densité maximale possible des molécules en mouvement que la densité pour laquelle le gaz est en équilibre thermodynamique avec le "condensat". Un analogue de la "vapeur sursaturée" n'existe donc pas pour le gaz parfait.

§ 7. Comparaison entre la présente théorie des gaz et celle qui se déduit de l'hypothèse de l'indépendance statistique mutuelle des molécules de gaz

Il a été reproché, par M. Ehrenfest et d'autres collègues, à la théorie du rayonnement de Bose et à ma théorie analogue du gaz parfait, que, dans ces théories, les quanta, resp. les molécules ne sont pas traités comme des entités statistiquement indépendantes les unes des autres, sans que ceci ait été particulièrement indiqué dans nos deux mémoires. Ceci est parfaitement juste. Si on traite les quanta comme statistiquement indépendants les uns des autres dans leur localisation, on arrive à la loi du rayonnement de Wien ; si on traite d'une manière analogue les molécules du gaz, on arrive à l'équation d'état classique du gaz parfait, même si, pour le reste, on procède exactement comme Bose et moi-même l'avons fait. Je vais ici mettre en regard les deux méthodes pour les gaz, afin que la différence apparaisse bien nettement, et que l'on puisse facilement comparer nos résultats avec ceux de la théorie des molécules indépendantes.

Conformément aux deux théories, dans un domaine infinitésimal ΔE de l'énergie des molécules (on l'appellera par la suite "domaine élémentaire"), se trouve un nombre de "cellules" z_v donné par :

$$z_v = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \Delta E \quad (2a)$$

Supposons que l'état du gaz soit (macroscopiquement) défini par la donnée du nombre n_v de molécules se trouvant dans chacun de ces domaines élémentaires. On doit calculer le nombre W des réalisations possibles (probabilité de Planck) de l'état ainsi défini.

a) d'après Bose :

Un état est défini microscopiquement par la donnée du nombre de molécules dans chaque cellule (complexion). Le nombre des complexions pour le veme domaine infinitésimal est alors

$$\frac{(n_v + z_v - 1)!}{n_v! (z_v - 1)!} \quad (28)$$

En formant le produit sur tous les domaines infinitésimaux, on obtient le nombre total de complexions d'un état d'où, d'après le principe de Boltzmann l'entropie

$$S = \kappa \sum_v \{ (n_v + z_v) \log(n_v + z_v) - n_v \log n_v - z_v \log z_v \} \quad (29a)$$

Il est facile de voir que, dans cette manière de calculer, le partage des molécules entre les cellules n'est pas traité de manière statistiquement indépendante. Ceci est dû au fait que les cas que l'on appelle ici "complexions" n'apparaîtraient pas comme étant également probables dans l'hypothèse d'un partage indépendant des différentes molécules entre les cellules.

Le dénombrement de ces "complexions" de différentes probabilités ne donnerait pas la valeur exacte de l'entropie dans le cas d'une indépendance effective des molécules. La formule exprime donc indirectement une certaine hypothèse sur une influence réciproque des molécules, influence d'un type tout à fait mystérieux pour l'instant, qui conditionne précisément l'égalité des probabilités statistiques des cas définis ici comme "complexions".

b) d'après l'hypothèse de l'indépendance sta-

tistique des molécules :

Un état est défini microscopiquement par le fait qu'il est précisé pour chaque molécule dans quelle cellule elle se trouve (complexion). Combien de complexions appartiennent-elles à un état défini macroscopiquement ? Je peux partager n_v molécules déterminées de

$$z_v^{n_v}$$

façons entre les z_v cellules du veme domaine élémentaire. Si l'attribution des molécules aux domaines élémentaires a déjà été faite de manière déterminée, il y a alors en tout

$$\Pi(z_v^{n_v})$$

façons différentes de partager les molécules entre les différentes cellules. Pour trouver le nombre des complexions ainsi définies, il faut maintenant multiplier encore cette quantité par le nombre

$$n! / \Pi n_v!$$

des attributions possibles de toutes les molécules aux domaines élémentaires pour n_v donnés. Le principe de Boltzmann donne alors pour l'entropie l'expression

$$S = \kappa \{ n \log n + \sum_v (n_v \log z_v - n_v \log n_v) \} \quad (29b)$$

Le premier terme de cette expression ne dépend pas du choix de la répartition macroscopique, mais seulement du nombre total des molécules. Dans la comparaison des entropies de différents états macroscopiques du même gaz ce terme joue le rôle d'une constante sans importance, que nous pouvons éliminer. Nous devons l'éliminer si -comme il est d'usage en thermodynamique- nous voulons arriver à ce que l'entropie soit, pour un état interne des gaz donné, proportionnelle au nombre des molécules. Nous devons donc poser

$$S = \kappa \sum_v n_v (\log z_v - \log n_v) \quad (29c)$$

On justifie habituellement l'élimination de ce facteur $n!$

de W dans les gaz en disant qu'on ne considère pas comme différentes les complexions qui se déduisent les unes des autres par simple échange de molécules similaires, et donc qu'on ne les compte qu'une fois.

Maintenant nous devons chercher dans les deux cas le maximum de S compte tenu des conditions auxiliaires

$$\bar{E} = \sum E_v n_v = \text{const.}$$

$$n = \sum n_v = \text{const.}$$

Dans le cas a) on trouve :

$$n_v = \frac{z_v}{e^{\alpha + \beta E_v} - 1} \quad (30a)$$

ce qui, la notation mise à part, concorde avec (11)[^s]. Dans le cas b) il vient

$$n_v = z_v e^{-\alpha - \beta E_v} \quad (30b)$$

Dans les deux cas on a $\beta \kappa T = 1$.

On voit en outre que dans le cas b) la loi de répartition de Maxwell s'ensuit. La structure quantique ne se fait pas sentir ici (au moins dans le cas d'un volume du gaz infiniment grand). On voit alors facilement que le cas b) est incompatible avec le théorème de Nernst. En effet pour calculer la valeur de l'entropie au zéro absolu dans ce cas, il faut calculer (29c) pour le zéro absolu. A cette température toutes les molécules se trouveront dans le premier état quantique. Nous devons donc poser

$$\begin{aligned} n_v &= 0 \quad \text{pour } v \neq 1 \\ n_1 &= n \\ z_1 &= 1 \end{aligned}$$

(29c) donne alors pour $T = 0$

$$S = -n \log n \quad (31)$$

Il y a donc dans la manière de calculer b) une contradic-

tion avec le théorème de Nernst. Au contraire la manière de calculer a) est en accord avec ce théorème, comme on le voit aussitôt en remarquant qu'au zéro absolu, il y a une seule complexion ($W = 1$) lorsqu'on calcule de la façon (a). On voit donc que la manière de compter (b) conduit à une incompatibilité soit avec le théorème de Nernst, soit avec l'exigence que l'entropie soit proportionnelle au nombre de molécules, dans un état interne donné. Pour ces raisons, je crois qu'il faut donner la préférence à la manière de calculer a) (c'est-à-dire au point de départ statistique de Bose), même si l'on admet que sa supériorité n'est pas prouvée a priori. Ce résultat renforce à son tour l'idée d'une parenté profonde entre le rayonnement et le gaz, dans la mesure où les mêmes considérations statistiques qui mènent à la formule de Planck, conduisent à un accord de la théorie des gaz avec le théorème de Nernst lorsqu'on les applique au gaz parfait.

§ 8. Les propriétés des fluctuations du gaz parfait

Soit un gaz de volume V qui communique avec un gaz de même nature et de volume infini. Supposons que ces deux volumes soient séparés par une paroi qui laisse passer seulement les molécules du domaine infinitésimal d'énergie ΔE , mais réfléchit celles d'une autre énergie cinétique. La fiction d'une telle paroi est celle d'une paroi transparente quasi-monochromatique dans le cas de la théorie du rayonnement. On cherche la fluctuation Δ_v du nombre de molécules n_v , qui correspond au domaine d'énergie ΔE . Pour cela on admet qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre molécules de domaines d'énergie différents dans V , si bien qu'il ne peut y avoir de fluctuations des nombres de molécules correspondant à des énergies hors de ΔE .

Soit n_v la valeur moyenne des molécules appartenant à ΔE , $n_v + \Delta_v$ sa valeur instantanée. Alors (29a) donne la valeur de l'entropie en fonction de Δ_v si on

substitue $n_v + \Delta_v$ à n_v dans cette équation. En allant jusqu'aux termes quadratiques, on obtient

$$S = \bar{S} + \frac{\partial \bar{S}}{\partial \Delta_v} \Delta_v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \Delta_v^2} \Delta_v^2$$

Une relation similaire est valable pour le réservoir infiniment grand, soit

$$S^0 = \bar{S}^0 - \frac{\partial \bar{S}^0}{\partial \Delta_v} \Delta_v$$

le terme quadratique est ici infiniment petit en valeur relative en vertu de la taille infinie en valeur relative du réservoir. Si on désigne l'entropie globale par $\Sigma (= S + S^0)$, alors $\partial \Sigma / \partial \Delta_v = 0$, car on a l'équilibre en moyenne. Par addition de ces égalités on obtient pour l'entropie globale la relation

$$\Sigma = \bar{\Sigma} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{\Sigma}}{\partial \Delta_v^2} \Delta_v^2 \quad (32)$$

D'après le principe de Boltzmann, on obtient à partir de là pour la probabilité de Δ_v la loi

$$dW = \text{const.} e^{S/\kappa} d\Delta_v = \text{const.} \exp\left\{\frac{1}{2\kappa} \frac{\partial^2 \bar{\Sigma}}{\partial \Delta_v^2} \Delta_v^2\right\} d\Delta_v$$

De là il vient pour le carré moyen de la fluctuation :

$$\overline{\Delta_v^2} = \frac{\kappa}{-\partial^2 \bar{\Sigma} / \partial \Delta_v^2} \quad (33)$$

En tenant compte de (29a) ceci donne

$$\overline{\Delta_v^2} = n_v + \frac{n_v^2}{z_v} \quad (34)$$

Cette loi des fluctuations est tout à fait analogue à celle du rayonnement quasi-monochromatique de Planck. Nous l'écrirons sous la forme

$$\left(\frac{\Delta_v}{n_v}\right)^2 = \frac{1}{n_v} + \frac{1}{z_v} \quad (34a)$$

Le carré de la fluctuation relative moyenne des molécules de l'espèce considérée se compose de deux termes additifs. Le premier serait seul présent si les molécules étaient indépendantes les unes des autres. A cela s'ajoute, dans le carré moyen de la fluctuation, une partie qui est complètement indépendante de la valeur moyenne de la densité et n'est déterminée que par le domaine élémentaire ΔE et le volume. Dans le cas du rayonnement elle correspond aux fluctuations d'interférences. On peut l'interpréter de manière correspondante dans le cas des gaz, dans la mesure où on attribue au gaz, de façon adéquate, un phénomène de rayonnement dont on calcule les fluctuations d'interférences. Je vais préciser cette interprétation parce que je crois qu'il s'agit là de plus qu'une simple analogie.

Comment il est possible d'attribuer un champ d'ondes (scalaire) à une particule matérielle resp. un système de particules matérielles, c'est ce qu'a exposé M. L. de Broglie dans un ouvrage très important(*). Tout d'abord on attribue à une particule matérielle de masse m une fréquence ν_0 suivant l'égalité

$$m c^2 = h \nu_0 \quad (35)$$

Supposons maintenant que la particule soit au repos par rapport à un système galiléen K' , dans lequel nous nous représentons une oscillation partout synchrone de fréquence ν_0 . Relativement à un système K , par rapport auquel K' , avec la masse m , est en mouvement à la vitesse v le long de l'axe (positif) des x , il existe alors un phénomène ondulatoire du type

$$\sin \left[2\pi \nu_0 \frac{t - \frac{v}{c^2} x}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}} \right]$$

(*) Louis de Broglie, Thèse Paris (Edit. Masson) 1924. Dans cette thèse on trouve aussi une très remarquable interprétation géométrique de la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld.

La fréquence ν et la vitesse de phase V de ce phénomène sont donnés par

$$\nu = \nu_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2} \quad (36)$$

$$V = c^2 / v \quad (37)$$

ν est alors -comme M. de Broglie l'a montré- en même temps la vitesse de groupe de cette onde. Un autre point intéressant est que l'énergie $m c^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$ de la particule d'après (35) et (36) est juste égale à $h \nu$, en accord avec la relation de base de la théorie quantique.

On voit maintenant qu'on peut attribuer à un tel gaz un champ d'ondes scalaire et je me suis assuré par un calcul que $1/z_0$ est le carré moyen de la fluctuation de ce champ, dans la mesure où il correspond au domaine d'énergie ΔE étudié ci-dessus.

Ces considérations éclairent le paradoxe qui est indiqué à la fin de mon premier mémoire. Pour que deux trains d'ondes puissent interférer de manière notable, ils doivent être presque en accord relativement à V et ν . Pour cela il est nécessaire, d'après (35), (36) et (37) que ν aussi bien que m soient presque les mêmes pour les deux gaz. Les champs d'ondes correspondant à deux gaz de masses moléculaires notablement différentes ne peuvent donc pas interférer de manière notable. De là on peut déduire que, d'après la théorie exposée ici, l'entropie d'un mélange de gaz se compose à partir des entropies des constituants du mélange d'une manière exactement aussi additive que d'après la théorie classique, au moins aussi longtemps que les poids moléculaires des composants diffèrent quelque peu les uns des autres.

§ 9. Remarque sur la viscosité des gaz aux basses températures

D'après les considérations du paragraphe précédent, il semble qu'un champ ondulatoire soit associé à

chaque processus de mouvement, exactement comme le champ ondulatoire optique est associé au mouvement des quanta de lumière. Ce champ ondulatoire dont la nature physique est pour l'instant encore mystérieuse, doit en principe pouvoir être prouvé par les manifestations des mouvements qui lui sont associés. Ainsi, un faisceau de molécules de gaz qui traverse une ouverture devrait subir une diffraction, analogue à celle d'un rayon lumineux. Pour qu'un tel phénomène soit observable, la longueur d'onde λ doit être dans une certaine mesure comparable aux dimensions de l'ouverture. De (35), (36), (37), on déduit alors pour des vitesses petites devant c

$$\lambda = V/v = h/mv \quad (38)$$

Pour les molécules d'un gaz, qui se déplacent avec des vitesses thermiques, ce λ est toujours extraordinairement petit et même le plus souvent sensiblement plus petit que le diamètre moléculaire σ . Il s'ensuit de là tout d'abord qu'il ne faut pas songer à observer cette diffraction à l'aide d'ouvertures, resp. d'écrans, réalisables.

On voit cependant qu'aux basses températures, pour les gaz d'hydrogène et d'hélium, λ devient de l'ordre de σ et il semble en fait que l'influence, que nous devons prévoir d'après la théorie, se fasse sentir sur le coefficient de viscosité.

En effet, qu'un groupe de molécules en mouvement à la vitesse v rencontre une autre molécule, que pour la commodité nous prendrons immobile, alors ceci est comparable au cas où un train d'ondes d'une certaine longueur d'onde λ rencontre un petit écran de diamètre 2σ . Il intervient alors une diffraction (de Fraunhofer), qui est la même que celle qui serait obtenue à partir d'une ouverture de même taille. De grands angles de diffraction apparaissent alors quand λ est de l'ordre de grandeur de σ , ou plus grand. Outre les déviations dues aux chocs qui ont lieu d'après la mécanique, d'autres déviations

de molécules, inexplicables par la mécanique, auront lieu aussi souvent, et elles réduiront le libre parcours des molécules. Il y aura donc, assez soudainement, au voisinage de cette température un abaissement accéléré de la viscosité quand la température diminue. Une évaluation de cette température conformément à la relation $\lambda = \sigma$ donne pour H_2 , 56° , pour He, 40° . Bien sûr ce ne sont que des évaluations très grossières ; mais on peut les remplacer par des calculs plus exacts. Il s'agit ici d'une nouvelle interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur l'hydrogène par P. Günther à l'instigation de Nernst, concernant la manière dont le coefficient de viscosité dépend de la température, et pour lesquels Nernst a déjà proposé une explication basée sur la théorie quantique(*).

§ 10. Equation d'état du gaz parfait saturé. Remarques sur la théorie de l'équation d'état des gaz et sur la théorie électronique des métaux

On a montré au § 6 que le paramètre de dégénérescence λ est égal à 1 pour un gaz parfait en équilibre avec de la "substance condensée". La concentration, l'énergie et la pression de la partie des molécules dotée de mouvement sont alors, d'après (18b), (22) et (15)[⁵] déterminées uniquement par T . On a alors les égalités

$$\eta = \frac{n}{NV} = \frac{2,615}{Nh^3} (2\pi m kT)^{3/2} = 1,12 \cdot 10^{-15} (MRT)^{3/2} \quad (39)$$

$$E/n = \frac{1,348}{2,615} kT \quad (40)$$

$$p = \frac{1,348}{2,615} RT\eta \quad (41)$$

où l'on a posé : η concentration en moles
 N nombre des molécules en moles
 M masse molaire (poids moléculaire).

(*) W. Nernst, Sitzungsber. 1919, VIII, p. 118. -
P. Günther, Sitzungsber. 1920, XXXVI, p. 720.

On trouve, à l'aide de (39), que les gaz réels n'atteignent pas des valeurs de la densité telles que le gaz parfait correspondant soit saturé. Cependant, la densité critique de l'hélium est seulement à peu près cinq fois plus petite que la densité de saturation n du gaz parfait de même température et de même poids moléculaire. Pour l'hydrogène le rapport correspondant est à peu près 26. Comme les gaz réels existent aussi à des densités, qui, par l'ordre de grandeur, s'approchent de la densité de saturation, et que, d'après (41), la dégénérescence influence notablement la pression, alors, si la théorie développée ici est juste, un effet quantique non négligeable se fera remarquer sur l'équation d'état ; en particulier on devra chercher si les déviations à la loi de Van der Waals sur les états correspondants peuvent être ainsi expliquées(*).

D'autre part on devra aussi s'attendre à ce que le phénomène de diffraction mentionné dans le paragraphe précédent, et qui produit aux basses températures une agumentation apparente du véritable volume moléculaire, influence l'équation d'état.

Il y a un cas, dans lequel la nature a peut-être réalisé pour l'essentiel le gaz parfait saturé, à savoir celui des électrons de conduction à l'intérieur d'un métal. On sait que la théorie électronique des métaux a expliqué quantitativement avec une remarquable précision le rapport entre la conductibilité électrique et thermique (formule de Drude-Lorentz) grâce à l'hypothèse qu'il existe à l'intérieur des métaux des électrons libres qui conduisent aussi bien l'électricité que la chaleur. Malgré ce grand succès, cette théorie n'est pas considérée actuellement comme exacte entre autres

(*) Ceci n'est pas le cas, comme je l'ai trouvé depuis, par comparaison avec l'expérience. L'influence cherchée est masquée par des interactions moléculaires d'une autre sorte.

parce qu'elle n'a pas rendu compte du fait que les électrons libres ne fournissent aucun apport notable à la chaleur spécifique du métal. Cette difficulté disparaît cependant si on se fonde sur la théorie des gaz développée ici. En effet, on conclut de (39) que la concentration de saturation des électrons (en mouvement) à la température ambiante est à peu près de $5,5 \cdot 10^{-5}$, si bien que seule une partie extrêmement faible des électrons pourrait contribuer à l'énergie thermique. L'énergie thermique moyenne par électron prenant part au mouvement thermique est alors à peu près la moitié de ce que donne la théorie moléculaire classique. Pour peu qu'il existe de très faibles forces qui maintiennent les électrons qui ne sont pas en mouvement dans leur position de repos, on comprend que ceux-ci ne participeront pas à la conductibilité électrique. Peut-être même la disparition de ces faibles forces de liaison aux très basses températures pourrait conditionner la supraconductivité. Les forces thermo-électriques seraient absolument incompréhensibles sur la base de cette théorie, tant qu'on traite le gaz d'électrons comme un gaz parfait. Bien entendu une telle théorie électronique des métaux ne devrait pas être fondée sur la loi de répartition des vitesses de Maxwell, mais sur celle du gaz parfait saturé d'après la théorie proposée ici ; on tire de (8), (9), (11) dans ce cas spécial

$$dW = \text{const} \frac{E^{1/2} dE}{e^{E/\kappa T} - 1} \quad (42)$$

En réfléchissant à cette possibilité théorique, on tombe sur la difficulté qu'on doit admettre de très grands libres parcours (ordre de grandeur 10^{-3} cm) pour expliquer la conductibilité mesurée des métaux pour la chaleur et l'électricité, à cause de la très faible densité volumique des électrons qui participent à l'agitation thermique d'après nos résultats. Il ne paraît pas non plus possible, sur la base de cette théorie de comprendre le comportement des métaux vis à vis du rayonnement infra-rouge (réflexion émission).

Notes

[¹] Ces équations, qui figurent dans l'article précédent, sont celles de l'équilibre thermodynamique et ont été obtenues par Einstein grâce à la méthode de Bose appliquée à un gaz monoatomique. Ce sont

$$(18) \quad n = \sum_s (e^{\alpha^s} - 1)^{-1}$$

$$(19) \quad \bar{E} = \frac{3}{2} pV = c \sum_s \frac{s^{2/3}}{e^{\alpha^s} - 1}$$

$$(20) \quad \alpha^s = A + \frac{cs^{2/3}}{\kappa T}$$

$$(21) \quad c = \frac{E^s}{s^{2/3}} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{4}{3} \pi V \right)^{-2/3}$$

où s est un nombre entier variant de 1 à $+\infty$, et sert à numéroter les cellules de volume h^3 de l'extension en phase.

[²] La formule (18b) est une expression approchée de (18), obtenue en y remplaçant la somme discrète par une intégrale :

$$(18b) \quad n = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{\kappa T}{c} \right)^{3/2} \cdot \int_{\tau} \tau^{-3/2} \lambda^{\tau}$$

[³] Les équations (12) et (13) donnent l'expression de l'entropie d'équilibre, par exemple

$$(12) \quad S = -\kappa \left\{ \sum_s \log(1 - e^{-\alpha^s}) - An - \frac{1}{\kappa T} \bar{E} \right\}$$

[⁴] L'expression (8) relie l'énergie au numéro de la cellule, et est équivalente à (21) ; (11) fournit le nombre d'occupation moyen de la cellule s (α^s donné par (20))

$$(11) \quad n^s = 1/(e^{\alpha^s} - 1)$$

Enfin, (15) est l'équation d'état

$$(15) \quad p = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}$$

[⁵] L'égalité (22) est une expression de \bar{E} déduite de (19) comme (18b) l'était de (18) :

$$(22) \quad \frac{\bar{E}}{n} = \frac{3}{2} \kappa T \frac{\sum_{\tau} \tau^{-5/2} \lambda^{\tau}}{\sum_{\tau} \tau^{-3/2} \lambda^{\tau}}$$

Pour (18b) et (15) voir les notes précédentes.