

Contribution à la théorie des quanta

A. EINSTEIN

NDLR. Nous poursuivons ici la publication de traductions des œuvres qu'Einstein a consacrées aux problèmes des quanta avec un article paru aux *Verhandl. Deutsch. Phys. Ges.*, **16**, 1914, p. 820-828, à la suite d'un exposé fait le 24 Juillet 1914 à la Société Allemande de Physique. Nous devons cette traduction à M. Dembno-Tchaikowsky, que nous remercions ici très vivement.

Dans ce qui suit, nous examinerons deux problèmes liés l'un à l'autre, dans la mesure où ils montreront jusqu'à quel point il est possible de déduire les deux plus importants et plus récents résultats de la théorie de la chaleur, à savoir la formule du rayonnement de Planck et le théorème de Nernst, par une voie purement thermodynamique, sans recourir au principe de Boltzmann, mais en utilisant les idées fondamentales de la théorie des quanta. Pour autant que les réflexions ci-après correspondent à la réalité, le théorème de Nernst est valable pour des substances cristallisées chimiquement pures, mais non pour des cristaux mixtes. En raison du manque de clarté qui règne sur la nature de l'état amorphe, nous nous abstenons d'en parler.

Pour justifier la tentative, présentée ici, de démontrer le théorème de Nernst, je noterai simplement l'échec de tous les efforts tentés jusqu'ici en vue de démontrer théoriquement le théorème de Nernst par une voie thermodynamique, à partir du fait expérimental de la disparition de la capacité thermique pour $T = 0$. Je suis prêt à justifier cette affirmation dans chaque cas particulier si des collègues le désirent.

1. Dédution thermodynamique de la formule du rayonnement de Planck

Considérons un gaz chimiquement homogène, dont chaque molécule porte un résonateur. ¹ L'énergie de ce résonateur ne prendra pas n'importe quelle valeur, mais seulement certaines valeurs discrètes ϵ_σ (rapportées à une mole). Je me permettrai maintenant de considérer deux molécules comme chimiquement différentes, c'est-à-dire séparables, en principe, par une paroi semi-perméable, si les énergies ϵ_σ et ϵ_τ de leurs résonateurs sont différentes. Dans ces conditions, je peux aussi concevoir le gaz, initialement conçu comme chimiquement homogène, comme un mélange de gaz chimiquement différents, dont les composants sont caractérisés chacun par une valeur particulière de ϵ_σ . Posant la condition que ce mélange se trouve en équilibre thermodynamique par rapport à tous les changements de valeur des ϵ des molécules, j'obtiendrai la loi statistique de répartition de l'énergie des résonateurs entre les molécules. Traitant alors, de nouveau, l'énergie des résonateurs comme de "l'énergie thermique", j'obtiendrai la partie de la chaleur spécifique du gaz qui correspond aux résonateurs situés sur les molécules.

Soient $n_0, n_1, n_2, \text{ etc.}$ le nombre de moles des molécules dont les résonateurs ont les énergies $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \text{ etc.}$ L'énergie U et l'entropie S du mélange seront alors données par les expressions

$$U = \sum_{\sigma} n_{\sigma} \{cT + u_0 + \epsilon_{\sigma}\}$$

$$S = \sum_{\sigma} n_{\sigma} \{c \ln T + R \ln V\} + \sum_{\sigma} n_{\sigma} \{s_{\sigma} - R \ln n_{\sigma}\}.$$

En accord avec les idées exposées ci-dessus, la chaleur spécifique c (à volume constant) par mole doit être prise à énergie ϵ_σ constante, elle sera donc identique pour tous les composants. s_σ désignant la constante entropique du gaz dont l'énergie des résonateurs est égale à ϵ_σ , cette constante peut a priori, avoir une valeur différente pour chaque σ . Nous avons maintenant à exprimer l'énergie libre $F = U - TS$ et à poser la condition que pour chaque réaction envisageable, on ait :

$$\delta F = \delta(U - TS) = 0$$

¹ Par "résonateur" on entend ici un porteur d'énergie moléculaire interne, dont la constitution n'est pas précisée pour le moment.

Nous prendrons en considération la totalité des réactions possibles des résonateurs, en posant pour chaque σ correspondant à une réaction donnée :

$$\delta n_0 = -1 \quad , \quad \delta n_\sigma = +1$$

On obtient ainsi le système d'équations :

$$\left(s_\sigma - \frac{\epsilon_\sigma}{T} - R \ln n_\sigma \right) - \left(s_0 - \frac{\epsilon_0}{T} - R \ln n_0 \right) = 0$$

soit

$$\frac{n_\sigma}{n_0} = e^{(s'_\sigma - s'_0) - \frac{\epsilon_\sigma - \epsilon_0}{RT}} \quad (1)$$

où l'on a posé $s'_\sigma = s_\sigma/R$. C'est la répartition d'équilibre cherchée.

Supposons maintenant que le résonateur considéré soit monochromatique de fréquence ν , avec *un seul* degré de liberté. Pour obtenir la formule de Planck pour l'énergie moyenne d'un tel résonateur, nous devons introduire deux hypothèses :

1) Les constantes entropiques de tous les composants de notre mélange, qui se distinguent par les énergies de leurs résonateurs, sont égales c'est-à-dire qu'on doit avoir pour chaque σ :

$$s_\sigma = s_0.$$

2) L'énergie des résonateurs (par mole) est un multiple entier de $Nh\nu$:

$$\epsilon_\sigma = \sigma Nh\nu.$$

Ceci est l'hypothèse quantique pour un résonateur monochromatique. Sur la base de ces hypothèses, nous obtenons :

$$n_\sigma = n_0 e^{-\frac{\sigma h\nu}{KT}}, \quad (1a)$$

d'où il suit que :

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \frac{\sum_0^\infty \epsilon_\sigma n_\sigma}{\sum_0^\infty n_\sigma} = +RT^2 \frac{d}{dT} \left\{ \ln \sum e^{-\frac{\epsilon_\sigma}{RT}} \right\} = \frac{\sum \sigma Nh\nu e^{-\frac{\sigma h\nu}{KT}}}{\sum e^{-\frac{\sigma h\nu}{KT}}} \\ &= N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} \end{aligned} \quad (2)$$

C'est la formule de Planck pour l'énergie moyenne d'un résonateur monochromatique unidimensionnel. ²

Le fait qu'on parvienne ainsi à la formule de Planck est remarquable à plus d'un égard. En premier lieu, les différences de principe entre les notions de transformation physique et chimique d'une molécule semblent disparaître. Un changement quantique de l'état physique d'une molécule paraît, en effet, ne pas être différent, par principe, d'un changement chimique. On peut même aller plus loin. Les lois du mouvement brownien ont conduit à effacer la différence de principe entre une molécule et un système physique d'une étendue quelconque ; Debye a montré, d'autre part, qu'on peut attribuer, avec un plein succès, divers états de type quantique à des systèmes d'une étendue quelconque. Ainsi, la modification quantique de l'état d'un système étendu peut même être considérée comme un processus analogue à la modification chimique d'une molécule. En ce sens, les équations (1) et (2) pourront indubitablement être aussi bien appliquées aux oscillations propres d'un système d'étendue quelconque.

Imaginons maintenant que le composant dont le résonateur possède l'énergie ϵ_σ soit séparé du reste du mélange. La supposition que ceci est possible sans modification de l'énergie du résonateur est à la base de notre déduction. Cette supposition est analogue à celle de l'étude de l'équilibre chimique, où l'on suppose qu'un mélange chimique est décomposable en ses constituants chimiquement simples sans que se produisent, pour autant, des transformations chimiques. Imaginons alors que la température du composant ainsi isolé se modifie, l'énergie ϵ_σ du résonateur restant constante. Dans quelle mesure ceci est pratiquement possible dépend de la "vitesse de réaction" avec laquelle les molécules modifient leurs ϵ . Si cette vitesse est suffisamment petite, nous pouvons refroidir le composant d'une façon quelconque sans rien perdre de l'énergie ϵ_σ . Dans ce cas, nous avons affaire à un système qui a une ressemblance avec un système radioactif. Ainsi, pour comprendre le principe des phénomènes radioactifs, le diamagnétisme, etc., il n'est pas nécessaire de supposer l'existence d'une énergie de zéro au sens de Planck. Il suffit de supposer que l'énergie est répartie par quanta, et qu'elle se met suffisamment lentement en équilibre thermique.

² On a attiré mon attention sur la fait que Bernoulli a donné une déduction semblable de la formule de Planck (Zs.f.Electrochem.**20**,269,1914). Mais Bernoulli fondait son résultat sur deux formules fausses [(4) et (5) de son étude].

Mais d'autre part, la présente déduction permet de mieux comprendre le théorème de Nernst, en premier lieu parce que nous avons besoin de l'hypothèse 1 pour déduire la formule de Planck. Afin de mieux saisir ce lien, nous allons essayer d'étendre les considérations précédentes à un système à plus d'un degré de liberté. Imaginons que le résonateur portant l'énergie ϵ_σ soit à deux degrés de liberté ; comment conduirons-nous le raisonnement ? Pour trouver la relation (1), la structure du système porteur de l'énergie ϵ_σ n'a rien d'essentiel. Cette égalité est donc à conserver. De même, on conservera l'hypothèse 2. En s'appuyant encore sur l'hypothèse 1, on obtient à nouveau l'égalité (2) pour l'énergie moyenne : ce sera donc seulement la moitié de la valeur correspondant à un résonateur à deux dimensions. Pour parvenir ici à un résultat correct, nous n'avons donc plus le droit d'égaliser entre elles les valeurs des constantes entropiques qui caractérisent les composants du mélange correspondant aux différentes valeurs de ϵ_σ .

On comprend cela immédiatement si on remplace le résonateur monochromatique à deux degrés de liberté par deux résonateurs à un seul degré de liberté chacun. L'énergie $\epsilon_{\sigma\tau}$ du résonateur devient alors :

$$\epsilon_{\sigma\tau} = (\sigma + \tau)h\nu$$

Nous obtiendrons la valeur correcte de l'énergie moyenne si nous considérons comme étant toujours séparables l'une de l'autre les molécules d'espèces σ , τ et σ' , τ' (à condition qu'on n'ait pas $\sigma = \sigma'$ et $\tau = \tau'$) et si nous admettons l'hypothèse 1 pour les composants du mélange ainsi défini.

En effet, nous obtenons ainsi :

$$\frac{n_{\sigma\tau}}{n_{00}} = e^{-\frac{\epsilon_{\sigma\tau} - \epsilon_{00}}{RT}}$$

$$\bar{\epsilon} = RT^2 \frac{d}{dT} \left\{ \ln \sum_{\sigma} \sum_{\tau} e^{-\frac{(\sigma+\tau)h\nu}{RT}} \right\} = 2N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} \quad (2a)$$

Le fait que l'hypothèse 1, correspondant au théorème de Nernst, ne puisse plus être admise si le porteur de l'énergie ϵ_σ possède deux degrés de liberté et si l'état de la molécule n'est caractérisé que par l'énergie ϵ_σ (sans tenir compte de la répartition de cette énergie entre les degrés de liberté), est probablement lié à ceci : *L'hypothèse 1 est admissible dans le cas, et seulement dans le cas, où l'état de la molécule, au sens de la*

théorie quantique, qui est indiqué dans la formule (3) ³ par l'indice σ , est complètement caractérisé par la propriété de ne pouvoir être réalisé que d'une seule façon. Dans ce cas, on a la loi de répartition

$$\frac{n_\sigma}{n_0} = e^{-\frac{\epsilon_\sigma - \epsilon_0}{RT}} \quad (1a)$$

Par conséquent, en nous limitant au cas où "l'état interne" de la molécule, auquel se rapportent les ϵ_σ , ne possède que des réalisations discrètes, nous devons nous en tenir à (1a) et, pour chaque réalisation, on choisira un indice particulier (ou un système d'indices particuliers). Avec cette restriction, (1) devient applicable non seulement pour une "molécule", dans le sens ordinaire du mot, mais aussi pour un système physique considéré en théorie quantique par Jeans-Debye. On reste ainsi en accord avec les résultats de la théorie quantique acquis jusqu'à présent.

L'énergie ϵ_σ se rapporte à une molécule-gramme. On pourra toujours introduire la grandeur $\epsilon_\sigma/N = \epsilon^*_{\sigma}$, qui se rapporte à une seule molécule, lorsque la "molécule" est un système accessible à l'expérience en tant qu'objet séparé. On pourra alors poser :

$$\frac{n_\sigma}{n_0} = w_\sigma = e^{-N \frac{\epsilon^*_{\sigma} - \epsilon^*_0}{RT}} \quad (1b)$$

2. Entropie. Théorème de Nernst

Prenons maintenant un système physique jouant le rôle de la "molécule" du paragraphe précédent et considérons ce système non pas comme isolé, mais en liaison avec un réservoir de chaleur infiniment grand. L'état du système sera défini dans le sens thermodynamique par la température T et un ou plusieurs paramètres λ (par exemple le volume). Les états possibles du système, de même que les valeurs réalisables de l'énergie ϵ^*_σ dépendront alors du paramètre λ . L'équation (2a) sera valable pour λ constant. L'énergie moyenne du système sera donnée par :

$$\bar{\epsilon}^* = \frac{\sum \epsilon^*_\sigma w_\sigma}{\sum w_\sigma} = \frac{\sum \epsilon_\sigma e^{-\frac{N\epsilon^*_\sigma}{RT}}}{\sum e^{-\frac{N\epsilon^*_\sigma}{RT}}} = \frac{R}{N} T^2 \frac{d}{dT} \ln \left\{ \sum e^{-\frac{N\epsilon^*_\sigma}{RT}} \right\}. \quad (3)$$

³ N.d.t. La formule (3) vient *après* !! Curieux ! Je suppose qu'on peut mettre par exemple (1). La signification est la même.

De là résulte l'entropie en fonction de T , à λ constant :

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{d\bar{\epsilon}^*}{T} = \left[\frac{\bar{\epsilon}^*}{T} \right]_{T_0}^T + \int_{T_0}^T \frac{\bar{\epsilon}^*}{T^2} dT,$$

ou, par un choix approprié de la valeur de S_0 :

$$S = \frac{\bar{\epsilon}^*}{T} + \frac{R}{N} \ln \left\{ \sum e^{-\frac{N\bar{\epsilon}^*}{RT}} \right\}. \quad (4)$$

Si le système possède un grand nombre de degrés de liberté, alors, comme on le sait, (1b) a pour conséquence qu'on ne retient que les états du système correspondant à un petit intervalle de ϵ_σ^* . On peut alors se limiter à ce petit intervalle dans le calcul de la somme apparaissant dans (4), et supposer ϵ_σ constante. On obtient alors :

$$S = \frac{R}{N} \ln Z,$$

où Z est le nombre des états élémentaires possibles au sens de la théorie quantique, qui est ainsi attribué à la valeur de l'énergie ϵ^* .⁴ L'équation (4a) exprime le principe de Boltzmann au sens de Boltzmann-Planck.

Jusqu'à présent nous n'avons envisagé que des modifications d'état à λ constant. Demandons-nous maintenant si (4a) reste encore valable lors de changements d'état du système pour lesquels λ varie. On ne peut répondre à cette question sans nouvelles hypothèses. L'hypothèse la plus naturelle qui s'offre ici est l'hypothèse adiabatique d'Ehrenfest, qui s'exprime ainsi :

Dans une modification adiabatique réversible de λ , chaque état possible de la théorie quantique se transforme en un état du même type.

Cette hypothèse a pour conséquence que le nombre Z de réalisations possibles d'un état thermodynamique, selon la théorie quantique, au cours d'un processus adiabatique, ne varie pas. Comme ceci est valable aussi pour S , nous devons en conclure selon l'hypothèse adiabatique d'Ehrenfest, qui n'est qu'une généralisation de la loi du déplacement de Wien, que le principe de Boltzmann sous la forme (4a) possède une validité générale. *Par conséquent, l'entropie d'un système a la même*

⁴ Ceci correspond au passage d'un ensemble canonique à un ensemble "microcanonique".

valeur pour tous les états (définis thermodynamiquement) d'un système qui peuvent être réalisés d'un même nombre de manières au sens de la théorie quantique.

Voyons maintenant si nous pouvons déduire de tout cela une idée du domaine de validité du théorème de Nernst. Considérons un système physique qui existe au zéro absolu dans deux états thermodynamiquement définis A_1 et A_2 . Nous pourrions comparer les valeurs respectives de l'entropie de ces deux états, si nous connaissons le nombre Z des possibilités de réalisation du système selon la théorie quantique.

Nous devons considérer l'état du système au zéro absolu comme complètement décrit, tant d'après la théorie quantique que d'après la théorie moléculaire, (micro-état), si on a indiqué les endroits où se trouvent les centres de gravité des atomes individuels (numérotés mentalement) de tous les éléments constitutifs du système. Z est alors le nombre de micro-états possibles correspondant à un même état thermodynamiquement défini.

Si toutes les phases du système sont chimiquement homogènes et forment un réseau cristallin, de telle sorte que les atomes de chaque espèce se trouvent en des points déterminés du réseau, je ne pourrai passer d'un micro-état contenu dans Z à un autre, que si je permute les emplacements des atomes de même espèce. Par contre, les états qui se forment par la permutation de deux atomes d'espèces différentes, ne sont pas à prendre en compte. Si, dans le système entier, existent n_1 molécules de la première espèce, n_2 molécules de la deuxième espèce, etc. il en résulte pour Z la valeur :

$$Z = n_1!n_2!\dots$$

Il s'ensuit, eu égard à (4a), que l'entropie a la même valeur dans tous les états de ce type. *Il en résulte donc la validité du théorème de Nernst sous la forme de Planck, c'est-à-dire pour des substances cristallisées chimiquement simples.*

Mais si, par exemple, deux espèces d'atomes forment un mélange, alors on peut, sans changer l'état thermodynamique du système, permuer entre eux deux atomes d'espèces différentes. On obtient alors :

$$Z = (n_1 + n_2)!,$$

tandis que pour les substances séparées on aurait :

$$Z = n_1!n_2!$$

Par conséquent, l'égalité des entropies au zéro absolu n'aura pas lieu dans ce cas et on trouve comme différence entre les entropies des états respectivement mélangé et séparé, la valeur :

$$\frac{R}{N} \ln \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1!n_2!},$$

qui, pour $n_1 = n_2 = N$ prend la valeur $2R \ln 2$.