

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Band: 41 (1916)

Artikel: Entropie générique et mélanges gazeux
Autor: Guillaume, Edouard
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-742653>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 18.10.2024

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

ENTROPIE GÉNÉRIQUE ET MÉLANGES GAZEUX

PAR

Edouard GUILLAUME

§ 1. DEUX HYPOTHÈSES ARBITRAIRES DE LA THERMODYNAMIQUE

Lorsque l'on compare les résultats généralement admis de la Thermodynamique classique, avec les conséquences de la Théorie statistique, on se heurte à maintes difficultés.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'en examiner deux.

Nous avons montré ⁽¹⁾ que l'entropie statistique d'une masse gazeuse monoatomique M , comprenant N molécules de masse m , et occupant un volume V à la température T , avait pour expression :

$$(1) \quad -\bar{H} = N \left\{ \log \frac{V}{v} + \frac{3}{2} \log T + \log \left(\frac{\pi e k}{\varepsilon} \right)^{\frac{3}{2}} \right\},$$

où k est la constante universelle d'énergie moléculaire; v est le domaine élémentaire de volume et ε le domaine élémentaire d'énergie. Pour avoir en mémoire leur signification mathématique, il suffit, par exemple, de se rappeler que toutes les molécules qui sont dans un même domaine v sont censées avoir des coordonnées identiques; on peut dire que ces domaines ou cases jouent un rôle analogue aux éléments infiniment petits dans le calcul différentiel et intégral ⁽²⁾.

¹⁾ Ed. Guillaume, la Théorie des Probabilités et la Physique, *Archives*, 1915, t. XXXIX, p. 316.

²⁾ Quant à une signification physique simple, voir *Archives*, ce numéro, p. 487.

Comparons la formule ci-dessus à l'expression donnée dans les traités de Thermodynamique. On a :

$$(2) \quad S = \frac{M}{\mu} \left(\frac{R}{J} \log \frac{V}{M} + c_v \log T + s_0 \right),$$

où s_0 est une constante arbitraire ne dépendant pas de M ; μ est la « masse moléculaire ». Or :

$$M = Nm ; \quad \mu = N_A m ; \quad R = kN_A ; \quad c_v = 3 ,$$

d'où

$$(3) \quad S = \frac{k}{J} N \left\{ \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log T + \left(\frac{J}{k} s_0 - \log m \right) \right\} .$$

On voit immédiatement que (1) ne pourra être identifié à (3) que si l'on pose par exemple :

$$(4) \quad v = v_0 N ,$$

où v_0 est une constante aussi petite que l'on veut, puisqu'on pourra toujours reléguer $\log v_0$ dans la constante arbitraire.

Boltzmann, et avec lui la plupart des cinétistes, tournent la difficulté en prenant d'emblée le *volume spécifique*, ce qui revient à faire implicitement une hypothèse analogue à (4).

M. Planck, par contre, introduit explicitement une relation semblable. Prenant le domaine élémentaire total, il pose

$$(4') \quad v \varepsilon^{\frac{3}{2}} = \frac{g}{(2m)^{\frac{3}{2}}} N$$

et le fait ainsi varier en outre avec la masse m ; g est supposé indépendant de N et de m .

Il l'avait déduite de certaines conséquences du postulat thermique de Nernst, suivant lequel l'entropie d'un corps liquide ou solide au zéro absolu, est nulle. Il en concluait que les domaines élémentaires devaient avoir une signification chimique, analogue à une sphère d'influence (*Wirkungssphäre*). MM. O. Sackur et H. Tetrode ont même cru déduire des constantes expérimentales des différents gaz, notamment de l'argon et du mercure, que g était égal à h^3 , où h est le quantum d'action de la théorie du rayonnement de Planck. Si cette relation

devait se vérifier d'une façon générale, dit alors M. Planck, on aurait acquis un résultat d'une importance fondamentale pour toute la Thermodynamique et la théorie de l'affinité⁽¹⁾.

Or, il faut l'avouer, il est extrêmement difficile, pour ne pas dire impossible, de donner une interprétation physique satisfaisante aux relations (4) et (4').

Et l'on est conduit à chercher autre chose.

La relation (1) est, comme nous l'avons montré ailleurs, une conséquence rigoureuse des Principes généraux de la Théorie statistique; cette théorie ne cherche qu'à donner une interprétation statistique du Principe de l'équivalence et du Principe de Carnot; il serait dès lors très grave que les relations (2) ou (3) fussent une conséquence rigoureuse de ces seuls Principes, parce que, dans ce cas, leur interprétation statistique serait liée à l'équation (4) ou (4') ou d'autres analogues, dont la signification est fort obscure. Heureusement, il n'en est rien; et il est aisé de montrer que les relations (2) ou (3) contiennent une hypothèse particulière, tout à fait étrangère aux deux Principes.

En effet, en Thermodynamique, l'entropie est définie, en unités thermiques, par :

$$(5) \quad dS = \frac{dU + p dV}{JT} .$$

D'autre part, l'équation d'état des gaz parfaits peut s'écrire sous la forme universelle :

$$(6) \quad pV = kNT .$$

En appelant c_m la chaleur moléculaire à volume constant, et en posant :

$$c = \frac{J c_m}{k N_A} ,$$

on a :

$$(7) \quad dU = cN dT ,$$

de sorte qu'en substituant dans (5) et en intégrant, on trouve :

$$(8) \quad S = \frac{k}{J} N(\log V + c \log T) + f(N, m) .$$

¹⁾ M. Planck, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung et Die gegenwärtige Bedeutung der Quantenhypothese für die kinetische Gastheorie*, conférence tenue à Göttingue en 1913.

Dans cette relation, $f(N, m)$ désigne la constante d'intégration qui, en effet, peut dépendre de N et de m .

Nous voyons donc que l'expression de l'entropie d'un gaz, telle qu'elle résulte des deux seuls Principes de la Thermodynamique et de l'équation d'état, peut parfaitement être identifiée à l'entropie statistique sans faire appel à une hypothèse spéciale sur les domaines élémentaires.

Par contre, pour retrouver l'expression habituelle (2) ou (3), il faut faire une hypothèse supplémentaire, à savoir poser pour la fonction arbitraire :

$$(9) \quad f(N, m) = \frac{k}{j} \left\{ N \left(\frac{j}{k} s_0 - \log m \right) - N \log N \right\},$$

D'où vient-il donc que, dans tous les traités de Thermodynamique, on donne l'expression (2) et non l'expression (8)? Simplement du fait que l'on part toujours, non d'un volume quelconque V , mais du *volume spécifique* v . L'équation différentielle s'accorde de l'un et de l'autre, puisque :

$$(10) \quad \frac{dv}{v} = \frac{dV}{V},$$

mais, lorsqu'on intègre, on est conduit à $\log v$ au lieu de $\log V$, ce qui change la fonction arbitraire d'intégration et introduit explicitement $\frac{V}{M}$ au lieu de V .

Tant qu'on opère sur la même masse d'un gaz, ou sur deux masses différentes d'un même gaz, la fonction arbitraire d'intégration ne joue aucun rôle, et nous pouvons la choisir comme bon nous semble. Par contre, cette fonction prendra une importance très grande dans les mélanges gazeux, et il est piquant de constater que la belle théorie de la dissociation, les théories de Gibbs et de Planck, la loi d'action de masse, reposent toutes sur deux hypothèses arbitraires :

1° La fonction $f(N, m)$ a la forme (9).

2° L'entropie d'un mélange de plusieurs gaz est égale à la somme des entropies qu'aurait chacun d'eux s'il occupait seul le volume entier du mélange à la même température.

Ces théories ne sont donc nullement des conséquences *pures* des deux Principes et de l'équation d'état.

Nous allons montrer que la théorie statistique peut rendre compte très facilement de l'expression généralement adoptée pour l'entropie d'un mélange gazeux, si l'on introduit, comme le propose Gibbs dans ce but, les *ensembles génériques*.

§ 2. ENTROPIE GÉNÉRIQUE

Résumons brièvement les résultats que nous avons développés dans notre travail sur la *Théorie des Probabilités et la Physique*.

Considérons un système physique dont l'énergie

$$E(x_1, x_2, \dots, x_n; a_1, a_2, \dots)$$

est fonction d'un nombre immense n de paramètres x_1, x_2, \dots, x_n , et de *coordonnées extérieures* a_1, a_2, \dots , supposées invariables qui définissent la position d'ensemble du système par rapport aux corps extérieurs, tels, par exemple, que le cylindre et le piston pour un gaz. Un état du système, c'est-à-dire un groupe de valeurs des n paramètres, pourra être représenté par un seul point de l'hyperespace à n dimensions. Par suite de l'agitation thermique, etc., ces valeurs changent constamment, et cela d'une manière continue. Pour obtenir la discontinuité nécessaire à l'application du calcul des probabilités, nous ne considérerons pas le point représentatif à deux instants infiniment rapprochés t et $t + dt$, mais à deux instants séparés par un intervalle fini τ , qui peut être grand, comme le montre la lenteur des phénomènes de diffusion. Nous pourrions alors dire que les états aux instants t et $t + \tau$ sont à peu près *indépendants* l'un de l'autre, parce que la trajectoire du point représentatif dans l'espace à n dimensions est très *compliquée*; cette complication résulte directement de ce que n est très grand; c'est un postulat qui sert de base à la théorie que nous esquissons. Nous *pointerons* alors, à intervalles fixes τ , un grand nombre de fois n_0 , la position du point représentatif; nous obtiendrons ainsi un ensemble de n_0 points formant une certaine

répartition R ; nous recommencerons cette opération un grand nombre de fois, et nous obtiendrons une série de répartitions :

$$R_1, R_2, R_3, \dots$$

dont nous déterminerons la moyenne. Pour que celle-ci existe, il faut et il suffit que l'énergie du système oscille autour d'une valeur moyenne \bar{E} . Nous dirons que le système est *quasi-conservatif*. De plus, pour définir complètement les répartitions, nous imaginerons l'hyperespace divisé en un très grand nombre de domaines élémentaires ou cases, si petits, que l'on puisse dire que tous les points représentatifs qui se trouvent dans une même case, représentent le système dans des états identiques. S'il y a $n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ points dans la case de coordonnées x_1, x_2, \dots, x_n , la probabilité pour que le système soit dans l'état considéré, sera par conséquent :

$$(11) \quad p = \frac{n(x_1, x_2, \dots, x_n)}{n_0} .$$

Il est dès lors facile de montrer que la répartition moyenne, — qui est en même temps la plus probable, — compatible avec l'énergie $\bar{E}(x_1, x_2, \dots, x_n; a_1, a_2, \dots)$, est définie par la probabilité :

$$(12) \quad \bar{p} = e^{\frac{\psi - E}{\theta}} ,$$

où ψ et θ sont deux constantes; θ est lié à la température absolue par :

$$(13) \quad \theta = kT .$$

A cet effet, on introduit l'*entropie statistique* par l'expression :

$$(14) \quad -H = - \sum_{\mathfrak{D}} p \log p ,$$

où la somme est étendue au domaine \mathfrak{D} comprenant toutes les cases; c'est le domaine à l'intérieur duquel varient les paramètres x . On a alors le théorème fondamental ⁽¹⁾ :

¹⁾ *Loc. cit.*, p. 219.

Pour la répartition moyenne, la valeur de l'entropie statistique est maximum et l'on peut écrire :

$$(15) \left\{ \begin{array}{l} (-H)_{\max} = -\bar{H} = -\overline{\log \bar{p}} = -\log \bar{p}, \\ \text{avec} \quad \bar{p} = e^{\frac{\psi - \bar{E}}{\theta}}. \end{array} \right.$$

Dans cette théorie, nous supposons que tous les paramètres x_1, x_2, \dots, x_n se différencient les uns des autres. Or, tel n'est pas le cas dans les systèmes envisagés, composés d'un très grand nombre de *molécules identiques*. Pour ces systèmes et leur réaction avec d'autres systèmes, peu importe que ce soient les molécules m ou m' qui aient les coordonnées x_0, y_0, z_0 , les vitesses $\dot{x}_0, \dot{y}_0, \dot{z}_0$, etc., puisque m ne se distingue en rien de m' . Nous pouvons dès lors considérer comme identiques tous les états obtenus simplement en permutant entre elles les molécules identiques. Nous dirons que tous ces états forment un seul *état générique*, et les premiers seront désignés sous le nom d'*états spécifiques*. Chaque case représente donc un état spécifique, et à un état générique correspondra un *groupe* de cases. La probabilité pour que le système soit dans un certain état générique sera donc égale à la probabilité pour qu'il soit dans une certaine case multiplié par le nombre de toutes les cases considérées comme identiques à la première. S'il y a ν molécules d'espèces différentes, il y aura autant de cases identiques qu'on pourra faire de permutations entre les molécules de même espèce, de sorte que la probabilité d'un état générique sera :

$$(16) \quad \mathfrak{P} = N_1! N_2! \dots N_\nu! p,$$

où N_1, N_2, \dots, N_ν désignent respectivement le nombre de molécules de chaque espèce ; leur somme N est supposée invariable.

Nous définirons l'*entropie générique* \mathfrak{H} par la valeur moyenne, prise négativement sur tout le domaine \mathfrak{D} , du logarithme de la probabilité générique \mathfrak{P} :

$$(17) \quad -\mathfrak{H} = \frac{\sum_{\mathfrak{D}} \mathfrak{P} \log \mathfrak{P}}{\sum_{\mathfrak{D}} \mathfrak{P}} = -\sum_{\mathfrak{D}} p \log \mathfrak{P}.$$

On a donc :

$$(18) \quad \bar{\mathfrak{G}} = \bar{H} + \log N_1! N_2! \dots N_\nu!$$

et en remplaçant par la formule de Stirling, puisque les N_i sont tous supposés très grands :

$$(19) \quad \bar{\mathfrak{G}} = \bar{H} + \sum_1^\nu N_i \log N_i + \frac{1}{2} \sum_1^\nu \log N_i - N + \log (2\pi)^{\frac{\nu}{2}}.$$

La seconde somme sera toujours très petite par rapport à la première, de sorte que, physiquement, elle ne jouera pas un rôle appréciable.

§ 3. ENTROPIE GÉNÉRIQUE D'UN MÉLANGE GAZEUX

Nous avons montré ⁽¹⁾ que l'entropie spécifique d'un système mécanique quelconque à n degrés de liberté, dont l'énergie potentielle est $U(q_1, q_2, \dots, q_n, a_1, a_2, \dots)$ avait pour expression :

$$(20) \quad -\bar{H} = \log \left\{ e^{\frac{\bar{U}}{\theta}} \left(\sum_{\mathfrak{D}_q} e^{-\frac{U}{\theta}} \right) \left(\frac{\pi e^{\theta}}{\varepsilon} \right)^{\frac{n}{2}} \right\},$$

où la \sum doit être étendue au domaine total \mathfrak{D}_q de variation des paramètres q . Dans le cas des gaz, l'énergie est considérée comme entièrement cinétique; l'énergie potentielle, qui n'a de valeur appréciable qu'au moment des chocs, peut être négligée, vu que le temps pendant lequel deux molécules sont très voisines est extrêmement petit comparé au temps de libre parcours moyen. Par contre, il y a une énergie potentielle due à l'action des gaz sur les parois du récipient qui les contient. La fonction U ne dépend donc que des coordonnées extérieures; elle devient égale à \bar{U} et on peut dès lors sortir le facteur $e^{-\frac{U}{\theta}}$ du signe \sum ; chaque terme de cette somme se réduit à l'unité; devant être

¹⁾ *Loc. cit.*, p. 313.

étendue au domaine \mathfrak{D}_q tout entier, elle ne sera autre chose que le nombre K_q de cases en lesquelles ce domaine aura été subdivisé. Comme nous l'avons dit ailleurs, ce résultat trouve son interprétation simple dans le fait que les points représentatifs sont uniformément distribués dans \mathfrak{D}_q .

Pour K_q , nous ne devons pas prendre la valeur vraie, mais une certaine valeur *apparente*, afin de rester en concordance avec l'équation d'état des gaz parfaits. En effet, la relation (6) est universelle et ne dépend pas de l'atomicité de la molécule; la pression p est calculée en envisageant la molécule comme un édifice à *trois* degrés de liberté, et seule, dans ce calcul, la vitesse du centre de gravité de l'édifice est prise en considération. On admet donc que l'énergie autour du centre de gravité ne joue aucun rôle dans la pression, celle-ci ne résultant que de l'énergie de translation. Dans cette hypothèse simple, toutes les molécules peuvent être traitées comme des molécules identiques à 3 libertés. Supposons, pour simplifier, les cases cubiques dans l'espace ordinaire; leur côté sera $\sqrt[3]{v}$ et la case correspondante de l'hypermultiplicité pour tout le gaz sera $(\sqrt[3]{v})^{3N}$ ou v^N ; raisonnant sur V de la même manière, on voit que :

$$K_q = \left(\frac{V}{v}\right)^N,$$

de sorte que :

$$(21) \quad -\bar{H} = N \log V - N \log v + \log \left(\frac{\pi e^3}{\varepsilon}\right)^{\frac{n}{2}}.$$

Appelons l_1, l_2, \dots, l_i le nombre des libertés de chaque espèce de molécules. On a :

$$n = \sum_1^v N_i l_i,$$

$$N = \sum_1^v N_i.$$

Posons⁽¹⁾ :

$$c_i = \frac{l_i}{2},$$

¹⁾ Nous laissons ici de côté les difficultés touchant les relations entre les chaleurs spécifiques et le nombre de libertés.

on trouve alors facilement à l'aide de (19) :

$$(22) \left\{ \begin{aligned} -\bar{\mathfrak{S}} &= \sum_1^{\nu} N_i \log \frac{V}{N_i} + \log T \sum_1^{\nu} N_i c_i - \frac{1}{2} \sum_1^{\nu} \log N_i \\ &+ \frac{n}{2} \log \left(\frac{\pi e k}{\varepsilon} \right) + N \log \left(\frac{e}{v} \right) + \log (2\pi)^{\frac{\nu}{2}} . \end{aligned} \right.$$

Telle est l'expression générale de l'entropie d'un système de ν gaz différents occupant le volume V à la température T . C'est de cette expression, moins la troisième somme, que l'on part pour établir la théorie de la dissociation et la loi d'action de masse, et le terme $-\sum N_i \log N_i$ y joue un rôle prépondérant. Quant à la troisième somme, il est aisé de voir qu'elle ne donnera, lors de la variation du potentiel thermodynamique, que des variations négligeables par rapport à celles que donne la première somme. En effet, celle-ci fournit des termes de la forme :

$$-\delta N_i (1 + \log N_i) ,$$

tandis que l'autre donne des termes de la forme :

$$-\frac{\delta N_i}{N_i} ,$$

comme N_i est immense, ces dernières variations seront insensibles par rapport aux premières.

Nous pouvons donc, en définitive, énoncer le résultat :

La loi d'action de masse est une conséquence immédiate de l'entropie générique, laquelle s'impose lorsque le système comporte des molécules de même espèce en très grand nombre; cette loi n'exprime alors pas autre chose que la permutabilité des molécules identiques.

Dans le cas d'un seul gaz, on a :

$$(23) \left\{ \begin{aligned} -\bar{\mathfrak{S}}_i &= N_i \log \frac{V}{N_i} + c_i N_i \log T - \frac{1}{2} \log N_i + \frac{N_i l_i}{2} \log \left(\frac{\pi e k}{\varepsilon} \right) \\ &+ N_i \log \left(\frac{e}{v} \right) + \log (2\pi)^{\frac{1}{2}} , \end{aligned} \right.$$

conforme, aux termes très petits près, à l'expression habituellement employée, et l'on voit que :

$$(24) \quad \bar{\mathfrak{H}} = \sum_1^v \mathfrak{H}_i ,$$

autrement dit.

L'entropie d'un mélange gazeux est égale à la somme des entropies qu'aurait chacun des gaz s'il occupait seul le volume total à la même température.

C'est la règle usuelle, énoncée plus haut.

§ 4. PARADOXE DE GIBBS

Enfin, le paradoxe de Gibbs trouve une explication simple dans les considérations précédentes.

Envisageons, en effet, une masse gazeuse de N molécules. Si toutes les molécules sont identiques, on peut toutes les permuter ; la probabilité spécifique est alors multipliée par $N!$. Si les molécules sont la moitié d'une espèce, la moitié d'une autre, il faut multiplier cette même probabilité par $\frac{N}{2}! \frac{N}{2}!$. Il y a donc une discontinuité finie lorsqu'on passe du premier cas au second.

Prenons le cas simple, habituellement considéré, de deux gaz différents, mais dont les molécules ont le même nombre de libertés. Si l'un des gaz occupe seul le volume V à la température T , l'entropie est exprimée par la formule (23), dans laquelle nous supposons l'indice i supprimé. Si les deux gaz occupent ensemble ce volume, la formule (24) nous donne :

$$\bar{\mathfrak{H}}_{1+2} = 2 \left(\frac{N}{2} \log \frac{V}{N} + c \frac{N}{2} \log T - \frac{1}{2} \log \frac{N}{2} + \frac{l}{2} \frac{N}{2} \log \left(\frac{\pi e k}{\varepsilon} \right) + \frac{N}{2} \log \frac{e}{v} + \log (2\pi)^{\frac{1}{2}} \right),$$

d'où l'on tire, à l'aide de (23) :

$$\bar{\mathfrak{H}}_{1+2} = \bar{\mathfrak{H}} + N \log 2 - \frac{1}{2} \log N - \frac{1}{2} \log 8\pi .$$

Comme les deux derniers termes sont très petits, on retrouve bien la différence finie $N \log 2$ calculée en Thermodynamique.

Ainsi, brièvement, *le paradoxe de Gibbs résulte également de la permutableté des molécules de même espèce.*

Une remarque encore : M. Planck voit dans le paradoxe de Gibbs la preuve de la *discontinuité* des propriétés chimiques. Voici comment, selon nous, il convient d'envisager la question. Les molécules de l'espèce 1 peuvent être infiniment peu différentes des molécules de l'espèce 2, de façon qu'à l'*échelle moléculaire*, la discontinuité soit aussi petite qu'on veut ; on prendra, par exemple, m_1 égale à m et m_2 égale à $m + dm$. Mais, à *notre échelle*, où cela a un sens de parler d'entropie, la discontinuité est proportionnelle à N , comme on vient de le voir ; elle sera donc toujours finie puisque N est toujours très grand. Le discontinu est donc une question d'échelle.

CONCLUSIONS

1. En résumé, la Théorie statistique est en parfait accord avec les résultats généraux tirés des deux Principes, quant à l'entropie des gaz.

2. Les hypothèses particulières faites sur l'entropie des gaz dans la Thermodynamique trouvent leur explication immédiate dans la Théorie statistique.

3. Cette explication ne fait pas intervenir les domaines élémentaires, qui restent indéterminés.

En terminant, je me fais un réel plaisir d'associer à ce travail le nom de mon collègue et ami, M. J. Sauter, dont l'esprit pénétrant m'a été si souvent précieux.

Berne, mai 1916.
