

La dégénérescence des gaz et les propriétés des fluides aux basses températures

Autor(en): **Schidlof, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **8 (1926)**

PDF erstellt am: **15.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742374>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

LA DÉGÉNÉRESCENCE DES GAZ

ET

LES PROPRIÉTÉS DES FLUIDES AUX BASSES TEMPÉRATURES

PAR

A. SCHIDLOF

SOMMAIRE :

- I. Loi de répartition de l'énergie et expression de l'énergie totale d'un gaz parfait à molécules monoatomiques. Expression de l'entropie du gaz en fonction d'une seule variable caractéristique.
- II. L'équation d'état d'un gaz dégénéré.
- III. Equation d'état générale des fluides dégénérés et propriétés des fluides aux basses températures.
- IV. Application de la théorie aux propriétés thermodynamiques de l'hélium liquide.

Dans un mémoire récent j'ai fait usage de la méthode statistique de M. S.-N. Bose ¹, imaginée par ce savant afin d'établir, par un raisonnement purement statistique basé sur la notion des quanta de lumière, la loi du rayonnement de Planck. Cette méthode statistique permet de trouver les limites de validité de la loi classique de répartition de l'énergie, dans le cas d'un gaz parfait monoatomique ². En poursuivant ces consi-

¹ S.-N. BOSE. *Zeitschr. f. Phys.* Vol. 26, p. 178 (1924).

² A. SCHIDLOF. Les quanta du rayonnement et la théorie des gaz, *Archives*, (V), 6, pp. 281 et 381 (1924).

dérations, j'ai été amené ensuite à une théorie des propriétés des fluides aux très basses températures ¹.

La première application de la statistique de Bose à la théorie des gaz est due à M. A. Einstein ² qui a soumis à un examen approfondi la signification générale de cette méthode. La question de l'introduction de la loi des quanta dans la théorie des gaz a été de même traitée récemment par M. M. Planck ³ à un point de vue plus général.

Dans mes considérations antérieures je me suis servi de l'expression de l'énergie cinétique moléculaire en faisant abstraction de l'énergie d'une molécule à l'état de repos. Or, il n'est pas évident *a priori* que les coefficients des expressions thermodynamiques en soient indépendants. Pour cette raison je reprendrai, dans les pages qui suivent, les calculs précédemment publiés, mais en tenant compte, cette fois, de la portion de l'énergie qui est indépendante de la vitesse des molécules. Les résultats auxquels je suis parvenu dans mes notes antérieures ne se trouvent d'ailleurs nullement affectés par cette modification, ni par quelques autres changements de forme apportés à la théorie dans le présent mémoire.

I. Répartition de l'énergie et expressions de l'énergie et de l'entropie d'un gaz parfait à molécules monoatomiques.

J'ai établi précédemment les expressions statistiques du nombre n des molécules dont l'énergie est comprise entre les limites ϵ et $\epsilon + d\epsilon$:

$$n = \frac{A e^{-\left(\frac{\epsilon}{\beta} + \varphi\right)}}{1 - e^{-\left(\frac{\epsilon}{\beta} + \varphi\right)}}, \quad (1)$$

¹ A. SCHILDORF. Sur l'équation d'état d'un gaz dégénéré. *Archives*, (V), 6, suppl. p. 17 (*C. R. Soc. phys.*, Genève, Vol. 42, N° 1, 5 février 1925). — Sur les propriétés des gaz aux températures extrêmement basses, *ibid.* p. 29 (séance du 19 février 1925). — Sur l'équation d'état d'un fluide dégénéré. Application à l'hélium, *ibid.* p. 32 (séance du 5 mars 1925). — Dans la suite du présent mémoire les quatre publications citées seront indiquées par le renvoi *l.c.* suivi du numéro I, II, III, IV. La numérotation se rapporte à l'ordre de publication.

² A. EINSTEIN. *Ber. Berl. Akad.* 1924, p. 261 et 1925, p. 3, 18.

³ M. PLANCK. Zur Frage der Quantelung einatomiger Gase. *Ber. Berl. Akad.* 5 févr. 1925, p. 49-57.

de l'énergie totale E du gaz:

$$E = \sum n\varepsilon, \quad (2)$$

et de l'entropie S définie, à une constante additive près, par:

$$S = -k \sum A \log \left(1 - e^{-\left(\frac{\varepsilon}{\beta} + \rho\right)} \right) + \frac{kE}{\beta} + kN\rho^1. \quad (3)$$

Ces expressions renferment le coefficient A signifiant, selon Bose, le nombre des cellules d'état auxquelles correspond une énergie moléculaire comprise entre les limites ε et $\varepsilon + d\varepsilon$:

$$A = \frac{4\pi m^3}{h^3} V u^2 du. \quad (4)$$

ε est l'énergie totale d'une molécule monoatomique de masse m et de vitesse u , h la constante de Planck, et V le volume occupé par N molécules monoatomiques supposées en équilibre thermodynamique à la température absolue T . Quant aux autres symboles contenus dans les formules (1), (2), (3), k signifie la constante de Boltzmann qui est le rapport entre la constante des gaz parfaits R et le nombre de Loschmidt-Avogadro L :

$$k = \frac{R}{L}. \quad (5)$$

β et ρ sont deux fonctions de l'état macroscopique du gaz, en d'autres termes, des fonctions des variables thermodynamiques V et T . Je désignerai, de plus, par E_0 la portion de l'énergie qui ne dépend pas de l'état thermodynamique, et par U la portion variable de l'énergie. Je poserai donc:

$$U = E - E_0. \quad (6)$$

On trouve la valeur de la fonction β en calculant la dérivée de l'entropie par rapport à U , ou par rapport à E , le volume V étant supposé constant.

¹ A. SCHIDLOF, *l. c.*, I.

La différentielle de l'expression (3) est:

$$dS = -k \sum n d \left(\frac{\varepsilon}{\beta} + \rho \right) + k d \left(\frac{E}{\beta} \right) \\ + k N d \rho - k \sum dA \cdot \log \left(1 - e^{-\left(\frac{\varepsilon}{\beta} + \rho \right)} \right) .$$

Grâce à la supposition :

$$V = \text{constante} ,$$

il vient:

$$dA = 0 .$$

Les termes qui restent peuvent être simplifiés, et on obtient le résultat:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{k}{\beta} .$$

Or, thermodynamiquement, la dérivée partielle isochore de l'entropie a la valeur:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} .$$

On trouve donc par l'identification des deux expressions de cette dérivée partielle:

$$\beta = kT . \quad (7)$$

Désignons maintenant par ε_0 l'énergie contenue dans une molécule à l'état de repos; l'énergie totale d'une molécule lorsqu'elle se meut avec une vitesse u est alors:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{mu^2}{2} . \quad (8)$$

Pour simplifier l'écriture des formules, j'introduis une nouvelle variable α par la substitution:

$$\rho + \frac{\varepsilon_0}{kT} = -\log \alpha , \quad (9)$$

qui permet de donner aux expressions (1), (2), (3) la forme suivante:

$$n = A \alpha \frac{e^{-\frac{mu^2}{2kT}}}{1 - \alpha e^{-\frac{mu^2}{2kT}}}, \quad (10)$$

$$U = \sum n \frac{mu^2}{2}, \quad (11)$$

$$S = -k \sum A \log \left(1 - \alpha e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \right) + \frac{U}{T} - kN \log \alpha^1. \quad (12)$$

On obtient les deux dernières formules en utilisant la définition (6) et en posant:

$$\sum n \varepsilon_0 = N \varepsilon_0 = E_0,$$

Le nombre total des molécules du gaz remplissant le volume V est:

$$N = \sum n = \sum A \frac{\alpha e^{-\frac{mu^2}{2kT}}}{1 - \alpha e^{-\frac{mu^2}{2kT}}}. \quad (13)$$

Il est indiqué de remplacer la fonction qui forme, dans les termes de la somme (13), le facteur de A, par un développement suivant les puissances croissantes de la variable α .

On obtient de cette façon l'expression:

$$N = \alpha \sum A e^{-\frac{mu^2}{2kT}} + \alpha^2 \sum A e^{-\frac{2mu^2}{2kT}} + \dots$$

Si l'on introduit ensuite à la place de A l'expression (4), en remplaçant en même temps les sommes par des intégrales prises entre les limites 0 et ∞ , on trouve facilement la valeur du second membre de l'équation (13). On obtient, en effet, la formule:

$$N = \frac{4\pi m^3}{h^3} V \left(\alpha \int_0^\infty e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u^2 du + \alpha^2 \int_0^\infty e^{-\frac{2mu^2}{2kT}} u^2 du + \dots \right). \quad (14)$$

¹ A. SCHIDLOF, *l. c.* II.

Or, on a :

$$\int_0^{\infty} e^{-s \frac{mu^2}{2kT}} u^2 du = \frac{(2kT)^{3/2} \sqrt{\pi}}{4 (sm)^{3/2}}, \quad (s = 1, 2, 3 \dots) . \quad (15)$$

Il en résulte l'équation suivante :

$$N = \frac{(2\pi kmT)^{3/2}}{h^3} V \left(\alpha + \frac{\alpha^2}{2^{3/2}} + \frac{\alpha^3}{3^{3/2}} + \dots \right) . \quad (16)$$

Pareillement, en remplaçant le premier terme de l'expression (12) de l'entropie par :

$$k \left(\alpha \sum A e^{-\frac{mu^2}{2kT}} + \frac{\alpha^2}{2} \sum A e^{-\frac{2mu^2}{2kT}} + \dots \right) .$$

et en traitant cette série de la même façon que la série (14), on obtient :

$$k \frac{(2\pi kmT)^{3/2}}{h^3} \left(\alpha + \frac{\alpha^2}{2^{3/2}} + \frac{\alpha^3}{3^{3/2}} + \dots \right) . \quad (17)$$

Dans la suite de ces considérations je désignerai par :

$$f_1(\alpha) = \alpha + \frac{\alpha^2}{2^{3/2}} + \frac{\alpha^3}{3^{3/2}} + \dots \quad (18)$$

la fonction de α qui intervient dans la formule (16) et par :

$$f_2(\alpha) = \alpha + \frac{\alpha^2}{2^{3/2}} + \frac{\alpha^3}{3^{3/2}} + \dots \quad (19)$$

l'autre fonction qui constitue l'un des facteurs du terme (17) ¹.

Selon l'équation (16) on a :

$$f_1(\alpha) = \frac{h^3}{(2\pi kmT)^{3/2}} \frac{N}{V} . \quad (20)$$

La grandeur α est donc une fonction transcendante des variables thermodynamiques T et V; ou, plus exactement,

¹ Dans mes publications antérieures (II, III, IV) j'ai désigné la fonction f_1 par le symbole η , et la fonction f_2 par $f(\alpha)$.

de l'argument $VT^{3/2}$. Selon les formules (12) et (17), l'entropie S est exprimée, en fonction de $\frac{U}{T}$ et de α , par la formule:

$$S = \frac{U}{T} + kN \frac{f_2(\alpha)}{f_1(\alpha)} - kN \log \alpha . \quad (21)$$

Or, le terme $\frac{U}{T}$, lui aussi, est une fonction de la seule variable α , car on déduit de (10) et de (11) le développement suivant :

$$U = \frac{2\pi m^4}{h^3} V \left(\alpha \int_0^\infty e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u^4 du + \alpha^2 \int_0^\infty e^{-\frac{2mu^2}{2kT}} u^4 du + \dots \right) .$$

En utilisant la formule:

$$\int_0^\infty e^{-s \frac{mu^2}{2kT}} u^4 du = \frac{3}{8} \left(\frac{2kT}{sm} \right)^{5/2} \sqrt{\pi} , \quad (s = 1, 2, 3 \dots) , \quad (22)$$

on trouve:

$$U = \frac{3}{2} \frac{(2\pi kmT)^{3/2}}{h^3} V kT \left(\alpha + \frac{\alpha^2}{2^{5/2}} + \frac{\alpha^3}{3^{5/2}} + \dots \right) ,$$

d'où l'on déduit, selon (19) et (20), l'expression:

$$U = \frac{3}{2} N k T \frac{f_2(\alpha)}{f_1(\alpha)} . \quad (23)$$

Grâce à cette dernière formule, l'entropie S est une fonction de la seule variable α . Il vient, en effet, selon (21) et (23):

$$S = \frac{5}{2} N k \frac{f_2(\alpha)}{f_1(\alpha)} - N k \log \alpha , \quad (24)$$

où α est une fonction transcendante de l'argument $VT^{3/2}$.

II. Equation d'état d'un gaz dégénéré.

Des formules obtenues au premier chapitre on peut déduire la théorie complète de l'état d'un gaz monoatomique. Cette théorie, reposant sur la statistique des quanta de Bose-Einstein, comprend les phénomènes de dégénérescence, pour autant que ces phénomènes concernent l'énergie cinétique des molécules.

En première approximation on supposera que la variable α est infiniment petite. On tire alors de l'équation (18) la conséquence:

$$f_1(\alpha) = \alpha .$$

De là et de l'équation (20) découle alors toute la théorie classique de l'état gazeux ¹.

On obtient une seconde approximation, applicable aux gaz faiblement dégénérés, si l'on remplace la formule (18) par l'équation du second degré:

$$\alpha^2 + 2^{3/2}\alpha + 2^{3/2}f_1(\alpha) = 0 . \quad (25)$$

Si l'on tire de (25) la valeur de α , et si l'on arrête le développement de la racine carrée aux termes du second ordre, on trouve:

$$\alpha = f_1 - \frac{\sqrt{2}}{4}f_1^2 . \quad (26)$$

Avec la même approximation on a, selon (19):

$$f_2(\alpha) = f_1 - \frac{4}{4\sqrt{2}}f_1^2 . \quad (27)$$

Puisque, d'autre part, selon l'équation (20):

$$\frac{\partial f_1}{\partial V} = -\frac{3}{2}\frac{f_1}{T}\frac{\partial T}{\partial V} - \frac{f_1}{V} , \quad (28)$$

et, selon (23) et (27):

$$\frac{\partial T}{\partial V} = \frac{T}{4\sqrt{2}}\left(1 + \frac{1}{4\sqrt{2}}f_1\right)\frac{\partial f_1}{\partial V} ,$$

on trouve:

$$\frac{\partial f_1}{\partial V} = -\frac{f_1}{V}\left(1 - \frac{3}{8\sqrt{2}}f_1\right) . \quad (29)$$

Dans l'équation (24) on remplacera, selon (26), l'expression $\log \alpha$ par:

$$\log f_1 + \log\left(1 - \frac{2}{4\sqrt{2}}f_1\right) ,$$

Cf. A. SCHIDLOF, *l. c. I.*



soit encore par :

$$\log \alpha = \log f_1 - \frac{2}{4\sqrt{2}} f_1 . \quad (30)$$

L'entropie S peut alors être exprimée, au même degré d'approximation, selon (24) et (27), par :

$$S = \frac{5}{2} Nk - \frac{1}{8\sqrt{2}} Nk f_1 - Nk \log f_1 .$$

La différentielle de l'entropie est donc :

$$dS = - Nk \left(\frac{1}{8\sqrt{2}} + \frac{1}{f_1} \right) df_1 .$$

On en déduit, à l'aide de la formule (28) :

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk}{V} \left(1 - \frac{f_1}{4\sqrt{2}} \right) . \quad (31)$$

En vertu du second principe de la thermodynamique, on a :

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} ,$$

où p signifie la pression et T la température absolue d'un corps homogène quelconque. L'équation (31) est donc l'équation d'état du gaz. En remplaçant f_1 par son expression explicite (20) on obtient cette équation sous la forme suivante :

$$\frac{p}{T} = \frac{Nk}{V} \left(1 - \frac{h^3}{4\sqrt{2} (2\pi kmT)^{3/2}} \frac{N}{V} \right) . \quad (32)$$

Supposons que le récipient de volume V contienne 1 molécule-gramme du gaz monoatomique considéré de masse moléculaire M . Désignons par L le nombre d'Avogrado, par R la constante des gaz parfaits et posons :

$$\frac{L^3 h^3}{4\sqrt{2} R (2\pi M)^{3/2}} = a . \quad (33)$$

L'équation d'état (32), dans laquelle V signifie alors le volume moléculaire, se présente sous la forme suivante :

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2 \sqrt{T}} . \quad (34)$$

¹ Cf. A. SCHIDLOF, *l. c.* II.

On y reconnaît l'équation classique des gaz parfaits complétée par un terme qui, en ce qui concerne le rôle du volume V , est analogue au terme de la pression de cohésion de Van der Waals. Toutefois, dans le cas présent, ce terme n'est pas en relation avec les forces moléculaires. On pourrait appeler cette pression qui se superpose, aux basses températures, à l'effet des forces capillaires, « pression de dégénérescence ».

Pour l'énergie du gaz dégénéré on trouve, au même degré d'approximation, selon (23) et (27):

$$U = \frac{3}{2} \left(RT - \frac{a}{v \sqrt{T}} \right). \quad (35)$$

L'énergie d'un gaz dégénéré n'est donc plus exclusivement fonction de la température. Il est nécessaire d'en tenir compte lorsqu'on calcule les dérivées partielles $\frac{\partial f_1}{\partial V}$ et $\frac{\partial S}{\partial V}$, l'énergie U étant prise comme seconde variable indépendante.

La valeur numérique de la constante a , qui dépend uniquement de la masse moléculaire du gaz et de constantes universelles, est pour l'hélium:

$$a = 5,76 \cdot 10^{-3} \text{ litres}^2 \cdot \text{atm. degrés}^{\frac{1}{2}},$$

tandis que la constante de la « pression de cohésion » de Van der Waals, calculée au moyen des données critiques du même gaz, est:

$$2,58 \cdot 10^{-2} \text{ litres}^2 \cdot \text{atm.}$$

Pour le néon, le coefficient a aurait une valeur 11 fois plus petite, pour l'argon une valeur environ 31 fois plus petite que pour l'hélium. Le terme correctif de la formule (34) est pratiquement négligeable en ce qui concerne la température indiquée par le thermomètre à hélium à volume constant, même à 1° K, à cause de la faible densité du gaz. En effet, même à cette température, qui est probablement une des plus basses qu'on puisse atteindre, la correction aurait une importance de 0,35% seulement.

La constante a est cependant assez grande, tout au moins pour l'hélium, pour qu'une vérification de la théorie, par l'étude des isothermes expérimentales aux basses températures,

ne semble pas absolument impossible. De plus, la chaleur spécifique des gaz monoatomiques suffisamment comprimés fournirait, selon (35), un autre moyen de contrôle de la théorie.

L'étude approfondie des données expérimentales qui se rapportent à l'hélium présente donc un intérêt extraordinaire. Cette étude permettrait non seulement de savoir si les quanta interviennent effectivement dans le mouvement de progression des molécules du gaz, ce qui semble acquis, vu l'état actuel des recherches théoriques, mais elle projetterait une vive lumière sur la question, pour l'instant encore assez obscure, des lois statistiques suivant lesquelles a lieu la répartition des molécules sur les cellules d'état.

III. *Equation d'état générale d'un fluide dégénéré et propriétés des fluides aux très basses températures.*

La discussion des formules générales établies au premier chapitre se complique si l'on cherche à s'affranchir des restrictions imposées à la variable α .

Dans le cas d'une faible dégénérescence, traité précédemment, on peut sans autres éliminer la variable T entre les deux équations (34) et (35), et mettre l'équation d'état du gaz sous la forme:

$$pV = \frac{2}{3}U . \quad (36)$$

Or, M. Planck ¹ a démontré, par un raisonnement basé sur les théorèmes de la thermodynamique générale, la proposition suivante: *Si l'énergie libre F d'un corps est une fonction du volume V et de la température T , présentant la forme:*

$$F = T\Phi(VT^{3/2}) ,$$

où Φ signifie une fonction quelconque de l'argument $VT^{3/2}$, il existe entre l'énergie U et le produit pV la relation (36).

¹ M. PLANCK, *l. c.*

Selon les équations (23) et (24) du premier chapitre on a :

$$F = U - TS = - NkT \left(\frac{f_2(\alpha)}{f_1(\alpha)} + \log \alpha \right),$$

et, puisque α est une fonction de l'argument $VT^{3/2}$, l'énergie libre a bien, dans la présente théorie, la forme exigée par le théorème de Planck.

L'équation (36) a donc une signification générale et subsiste, quel que soit le degré de dégénérescence du gaz ¹. Les expressions particulières (34) et (35) de la pression p et de l'énergie U , par contre, ont été établies uniquement pour le cas où les termes de dégénérescence sont des infiniment petits de premier ordre. Si cette condition est remplie, nous appellerons le corps un « gaz ». Nous réserverons, d'autre part, la désignation de « fluides » à des corps dont la dégénérescence peut atteindre un degré plus élevé. Les formules générales (23) et (24) doivent, en effet, conserver leur signification même pour l'état liquide, à ceci près qu'on ne peut plus considérer, dans le cas d'un liquide, ces expressions comme complètes, vu l'absence de termes se rapportant à l'énergie potentielle des forces moléculaires. De plus, s'il s'agit d'un liquide, il existe une incertitude quant à la signification de la variable V .

Pour vérifier les formules générales de la théorie, je calculerai directement la pression p correspondant à une valeur *finie* de α . En premier lieu, il faut, dans ce but, évaluer la dérivée partielle de la fonction f , exprimée par la formule générale (28): en formant la différentielle de $\log U$ on obtient, selon (23):

$$\frac{dU}{U} = \frac{dT}{T} + \frac{df_2}{f_2} - \frac{df_1}{f_1}.$$

Si l'on pose dans cette formule:

$$dU = 0,$$

il vient:

$$\frac{\partial T}{\partial V} = T \left(\frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial V} - \frac{1}{f_2} \frac{\partial f_2}{\partial V} \right). \quad (37)$$

¹ Cf. A. SCHIDLOF, *l. c.* III.

Introduisons la fonction :

$$\alpha + \frac{\alpha^2}{\sqrt{2}} + \frac{\alpha^3}{\sqrt{3}} + \dots = f_0(\alpha) . \quad (38)$$

On a :

$$\frac{df_1}{d\alpha} = \frac{f_0}{\alpha} . \quad \text{et} \quad \frac{df_2}{d\alpha} = \frac{f_1}{\alpha} ,$$

d'où l'on tire :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial V} = \frac{d\alpha}{df_1} \frac{\partial f_1}{\partial V} = \frac{\alpha}{f_0} \frac{\partial f_1}{\partial V} , \quad (39)$$

et :

$$\frac{\partial f_2}{\partial V} = \frac{df_2}{d\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial V} = \frac{f_1}{f_0} \frac{\partial f_1}{\partial V} . \quad (40)$$

Selon (37) et (40), on peut alors écrire :

$$\frac{\partial T}{\partial V} = T \left(\frac{1}{f_1} - \frac{f_1}{f_0 f_2} \right) \frac{\partial f_1}{\partial V} .$$

Cette valeur, portée dans la formule (28), fournit l'expression cherchée :

$$\frac{\partial f_1}{\partial V} = \frac{1}{V} \cdot \frac{2f_0 f_1 f_2}{3f_1^2 - 5f_0 f_2} . \quad (41)$$

La dérivée partielle de l'entropie S est, selon (24), (39) et (40) :

$$\frac{\partial S}{\partial V} = Nk \left(\frac{3}{2} \frac{1}{f_0} - \frac{5}{2} \frac{f_2}{f_1^2} \right) \frac{\partial f_1}{\partial V} .$$

Grâce à la formule (41), cette expression se simplifie et devient :

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk}{V} \frac{f_2}{f_1} . \quad (42)$$

La pression d'un fluide dégénéré est donc exprimée par la formule générale :

$$p = \frac{NkT}{V} \cdot \frac{f_2(\alpha)}{f_1(\alpha)} . \quad (43)$$

D'autre part, l'énergie U d'un fluide dégénéré est, selon (23) :

$$U = \frac{3}{2} NkT \frac{f_2(\alpha)}{f_1(\alpha)} .$$

Au moyen de ces deux expressions on retrouve immédiatement l'équation (36), conformément au théorème de M. Planck.



La formule (43) aurait pu, naturellement, être obtenue plus commodément et sans calculs à l'aide de ce théorème.

Vu la généralité des expressions (23) et (24), je ne crois pas qu'il soit permis d'attribuer à la fonction f_1 toutes les valeurs correspondant à l'expression (20) quand on fait décroître indéfiniment T ou V . Selon cette formule, f_1 augmente indéfiniment au fur et à mesure que diminue l'argument $VT^{3/2}$. Or, la variable α , établissant le lien entre les fonctions f_1 et f_2 et déterminant uniformément l'entropie S , ne peut prendre une valeur supérieure à 1. Pour cette valeur de α les séries (18) et (19) sont encore convergentes, mais la dérivée:

$$\frac{df_1}{d\alpha} = 1 + \frac{\alpha}{\sqrt{2}} + \frac{\alpha^2}{\sqrt{3}} + \dots$$

est divergente. Par conséquent la présente théorie perd toute signification pour des valeurs de la fonction f_1 supérieures à:

$$f_1(1) = 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \dots$$

A cette limite supérieure de f_1 correspond une limite inférieure de l'argument $VT^{3/2}$ qui, dans les conditions physiquement réalisables, sera atteinte seulement pour des températures voisines du zéro absolu. La supposition de l'existence d'une limite inférieure finie de l'argument $VT^{3/2}$ s'accorde donc parfaitement avec ce que nous savons sur les propriétés des corps aux très basses températures. Je crois, du reste, pouvoir apporter au chapitre suivant la vérification expérimentale de cette prévision.

En désignant encore par $f_2(1)$ la valeur que prend la fonction f_2 pour $\alpha = 1$, on peut exprimer la valeur limite de l'entropie par:

$$\lim S = \frac{5}{2} Nk \frac{f_2(1)}{f_1(1)} \quad (44)$$

Cette valeur extrême de l'entropie est complètement indépendante des propriétés physiques particulières du fluide considéré.

¹ Cf. A. SCHIDLOF, *l. c.* III.

IV. Application de la théorie à l'hélium liquide.

On peut résoudre l'équation (19) par un développement de la variable α suivant les puissances croissantes de f_1 :

$$\alpha = a_0 + a_1 f_1 + a_2 f_1^2 + a_3 f_1^3 + \dots \quad (45)$$

Si, pour abrégé l'écriture, on pose:

$$\frac{df_1}{d\alpha} = \varphi(\alpha) ,$$

on trouve:

$$\varphi(0) = 1 ,$$

et les coefficients du développement peuvent être exprimés en fonction des dérivées d'ordre croissant de la fonction α , calculées pour la valeur $f_1 = 0$. On a donc:

$$a_0 = 0 , \quad a_1 = \frac{1}{\varphi(0)} = 1 , \quad a_2 = -\frac{1}{1.2} \frac{\varphi'(0)}{\varphi^3(0)} = -\frac{1}{2\sqrt{2}} ,$$

$$a_3 = -\frac{1}{1.2.3} \frac{\varphi''(0)}{\varphi^4(0)} + \frac{1}{1.2} \frac{\varphi'^2(0)}{\varphi^6(0)} = \frac{1}{6} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{\sqrt{3}} \right) ,$$

.

Les coefficients consécutifs sont exprimés par des polynômes dont le nombre de termes croît en même temps que l'indice du coefficient. La valeur numérique des coefficients, par contre, diminue très rapidement. J'ai calculé les huit premiers coefficients qui ont des signes alternés. On trouvera ci-dessous les résultats numériques de ces calculs :

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= 0 , & a_1 &= 1 , & a_2 &= -0,3535534 , \\ a_3 &= 0,0575499 , & a_4 &= -0,0057648 , & a_5 &= 0,0004020 , \\ a_6 &= -0,0000210 , & a_7 &= 0,0000010 . \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Le coefficient a_8 est négatif et de l'ordre de grandeur 10^{-8} . En posant dans le développement (45) $f_1 = 2,62$, on trouve: $\alpha = 1$, avec une précision de 0,00005. La somme de la série convergente:

$$f_1(1) = 1 + \frac{1}{2\sqrt{2}} + \frac{1}{3\sqrt{3}} + \dots$$

doit donc être rapprochée de 2,62. Selon un théorème de convergence connu ¹, on a :

$$f_1(1) < \frac{1}{1 - \frac{1}{\sqrt{2}}} = 2 + \sqrt{2} = 3,414 .$$

Pour l'évaluation de la plus basse température qu'on puisse atteindre dans le cas de l'hélium liquide, il suffira de supposer :

$$f_1(1) < 3 .$$

La masse moléculaire de l'hélium étant $M = 4$, on trouve pour ce corps, si l'on utilise les unités c. g. s. :

$$f_1 VT^{3/2} = 3,956 \cdot 10^2 . \quad (47)$$

Selon M. Kamerlingh Onnes ², la température critique de l'hélium est : $T_c = 5,25^\circ \text{ K}$. Le volume moléculaire critique semble être voisin de 40 cm^3 . On en déduit pour la fonction f_1 la valeur critique :

$$f_1(\alpha_c) = 0,8219 .$$

Au moyen du développement (45) on peut calculer la valeur correspondante α_c de la variable caractéristique α . On trouve alors :

$$\alpha_c = 0,6125 .$$

Cette valeur relativement grande de α indique un haut degré de dégénérescence. Lorsqu'on abaisse la température de l'hélium liquide quelque peu au-dessous de sa température critique, le fluide se contracte considérablement, et, par conséquent, la fonction f_1 augmente très rapidement. Or, nous avons admis que la valeur de f_1 doit nécessairement rester inférieure à 3; il en résulte que la température de l'hélium liquide doit rester supérieure à :

$$\Theta = \frac{h^2 L^2}{2\pi M R} \left(\frac{L}{3V} \right)^{2/3} . \quad (48)$$

¹ Cf. J.-A. SERRET. *Calcul différ. et intégr.*, I, 5^{me} édit., Paris, Gauthier-Villars, p. 141.

² H. KAMERLINGH ONNES. *Communicat. Leiden*, N° 124 b, décembre 1911.

Aux températures les plus basses que ses puissants moyens de réfrigération lui ont permis d'atteindre, M. Kamerlingh Onnes ¹ a observé la densité de l'hélium liquide :

$$\rho = 0,1465 ,$$

densité à laquelle correspond le volume moléculaire de 27,30 cm³. Pour cette valeur de V la formule (47) donne, en y posant : $f_1 = 3$:

$$\Theta = 2^{\circ},9 \text{ abs. } ^2.$$

Par conséquent, selon la présente théorie, le produit $VT^{3/2}$ doit atteindre à cette température la plus petite valeur physiquement réalisable, et on ne peut abaisser la température au-dessous de 2°,9 qu'en provoquant une augmentation de volume. Expérimentalement, on a observé, entre 3° et 2° K, un *maximum de densité de l'hélium liquide* qui, manifestement, ne peut être attribué à un changement de la structure moléculaire du corps et ne semble pas encore avoir reçu une interprétation satisfaisante. Selon la présente théorie ce phénomène doit nécessairement se produire et précisément entre les limites de température observées. La température à laquelle se produit le maximum de densité de l'hélium liquide est, selon M. Kamerlingh Onnes, 2°,4 K. Elle est donc quelque peu inférieure à la température calculée.

De plus, M. Kamerlingh Onnes admet avoir refroidi l'hélium liquide jusqu'à 1°,5 K avec une augmentation de volume relativement insignifiante, et qui certainement ne satisfait pas à la loi :

$$VT^{3/2} = \text{constante} ,$$

prévue par la théorie. Je ne crois pas que ce léger désaccord infirme tant soit peu les considérations théoriques. Il est possible qu'une théorie plus complète permettrait d'abaisser légèrement le chiffre prévu pour le minimum de température.

Toutefois, en ce qui concerne la divergence principale entre la théorie et les faits observés, elle s'explique aisément du point de vue de la théorie même.

¹ H. KAMERLINGH ONNES. *Communicat. Leiden*, N° 119, février 1911.

² Cf. A. SCHIDLOF, *l. c.* IV.

On ne peut, en effet, interpréter correctement les phénomènes observés sans tenir compte des conditions spéciales causées par la dégénérescence du fluide. L'augmentation de volume qui doit accompagner le refroidissement ne peut devenir très considérable. Il est, en effet, invraisemblable qu'un corps continue à fournir spontanément du travail contre des forces intérieures considérables tandis qu'on diminue progressivement son énergie intérieure, en le refroidissant de plus en plus. Aussi la dilatation observée était-elle très petite. Pour cette même raison la température de l'hélium liquide n'a pas pu descendre aussi bas que ne l'indiquent les chiffres observés, mais elle a dû rester constamment voisine de $2^{\circ},9$ abs., même au contact d'un milieu de température notablement inférieure.

Le thermomètre à hélium, par contre, peut prendre la température du milieu ambiant, et, comme nous l'avons dit précédemment, ses indications sont exactes, même à des températures inférieures à 1° K. Toutefois, dans le voisinage du zéro absolu, le thermomètre marque uniquement sa propre température, soit celle du thermostat, mais ne marque plus celle du corps liquide ou solide avec lequel il est en contact. Par conséquent, les observations expérimentales, loin d'infirmes la théorie, s'accordent bien avec nos prévisions. Il est possible que le petit écart entre la température calculée et la température observée du maximum de densité s'explique de la même façon; car nous ne pouvons pas savoir à partir de quelle limite le désaccord entre la température du corps et l'indication du thermomètre a pu exercer une influence sur les observations.

L'impossibilité de refroidir l'hélium liquide au-dessous d'une certaine température voisine de $2^{\circ},9$ K explique aussi l'insuccès des tentatives faites pour solidifier cette substance. Peut-être serait-il cependant possible, en favorisant artificiellement l'augmentation de volume, d'abaisser suffisamment la température de ce corps pour en provoquer la solidification.
