

THÉORIE MÉCANIQUE  
DE LA CHALEUR.



THÉORIE MÉCANIQUE  
DE LA CHALEUR

PAR

R. CLAUDIUS

---

DEUXIÈME ÉDITION, REFONDUE ET COMPLÉTÉE

TRADUITE SUR LA 3<sup>ME</sup> ÉDITION DE L'ORIGINAL ALLEMAND

PAR

F. FOLIE ET E. RONKAR

CHARGÉS DE COURS A L'UNIVERSITÉ DE LIÈGE

---

TOME PREMIER

DÉVELOPPEMENT DES FORMULES QUI SE DÉDUISENT  
DES DEUX PRINCIPES FONDAMENTAUX AVEC DIFFÉRENTES APPLICATIONS

---

MONS  
HECTOR MANCEAUX  
ÉDITEUR

PARIS  
GAUTHIER-VILLARS  
LIBRAIRE

1888



## PRÉFACE.

Lorsque M. R. Clausius publia en 1875 une nouvelle édition de sa *Théorie mécanique de la chaleur*, il voulut bien me demander si je me chargerais de la traduire en français.

Quoique fort occupé, je ne pouvais pas décliner cet honneur. Pour l'exécution de ce travail, je comptais, du reste, sur la collaboration de mon beau-frère Louis Houtain, et c'est avec son aide que je traduisis les chapitres I à X du premier volume.

Sa mort, survenue en 1880, me laissa seul en présence de la tâche à accomplir, et des travaux personnels très absorbants m'obligèrent à y renoncer jusqu'à ce que j'eusse trouvé, dans M. Ronkar, un nouveau collaborateur.

C'est lui qui s'est chargé, en utilisant ma traduction des *Mémoires* de M. Clausius, de celle de la partie restante, comprenant, outre le second volume, les chap. XI, XII et XIII du premier.

J'ai revu avec soin toute la traduction, et M. Clausius a bien voulu, comme il l'avait déjà fait pour celle des *Mémoires*, en revoir toutes les épreuves, et nous mettre à même de la rendre entièrement conforme à la troisième édition de l'original, qui vient de voir le jour. Le lecteur peut donc être assuré de la fidélité de la traduction de ces Leçons, qui sera accueillie avec faveur, l'autorité de M. Clausius en est un sûr garant, par les savants et les ingénieurs de langue française.

F. FOLIE.

## PRÉFACE DE L'AUTEUR.

Après avoir publié, durant une longue suite d'années, un grand nombre de Mémoires sur la Théorie mécanique de la chaleur, j'appris à diverses reprises et de divers côtés qu'en présence du vif intérêt que cette théorie excitait au sein d'un public nombreux, il était regrettable que mes Mémoires ne fussent pas accessibles à tous ceux qui désiraient les lire, et je me décidai à en publier une collection<sup>1</sup>.

Une nouvelle édition de cet ouvrage étant devenue nécessaire, je me suis résolu à lui donner une autre forme. La théorie mécanique de la chaleur, dans son état actuel de développement, forme déjà en soi une matière d'enseignement étendue. Or, il n'est pas aisé d'étudier un pareil sujet dans des Mémoires détachés, ayant paru à différentes dates, et qui, s'ils font un ensemble par leur contenu, ne le font pas par leur forme ; et quoique, pour éclaircir le sujet et compléter mes Mémoires, j'eusse fait en maints endroits des remarques et des additions, je n'avais cependant paré qu'en partie à cet inconvénient. Il m'a donc paru plus utile de refondre le contenu de ces Mémoires de telle sorte qu'il forme un ensemble développé avec méthode, et qu'il prenne ainsi la forme d'un ouvrage didactique.

1. La traduction française en a paru chez Lacroix. Paris, 1869-1870.

J'ai été d'autant plus engagé à le faire, que depuis longtemps j'ai enseigné la Théorie mécanique de la chaleur dans une école polytechnique et dans plusieurs universités, et que j'ai eu ainsi de nombreuses occasions d'expérimenter quel ordre des matières et quelle forme d'exposition sont les plus propres à rendre aisément intelligibles cette théorie, que des points de vue et des procédés de calcul nouveaux rendent un peu difficile.

En me décidant, par ces motifs, à refondre l'ouvrage, je pouvais également y introduire maintes recherches d'autres auteurs, et rendre ainsi l'exposition du sujet plus complète et plus uniforme, en n'omettant pas de citer chaque fois ces auteurs. Enfin comme, pendant l'intervalle de dix ans, écoulé depuis la publication de ma collection de Mémoires, beaucoup de recherches nouvelles ont paru sur la Théorie mécanique de la chaleur, j'en ai tenu compte également, et il en résulte une augmentation considérable des matières.

Je pense donc que la nouvelle exposition de la Théorie mécanique de la chaleur, dont je livre le premier volume à la publicité, quoique ne formant, par son origine, que la seconde édition de ma précédente collection de Mémoires, peut être considérée, à divers égards, comme un ouvrage neuf.

Bonn, décembre 1875.

R. CLAUDIUS.

---





# INTRODUCTION MATHÉMATIQUE.

---

## DU TRAVAIL MÉCANIQUE ET DE L'ÉNERGIE, ET DE LA MANIÈRE DE TRAITER LES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES NON INTÉGRABLES.

---

### § 1.

#### Notion et mesure du travail mécanique.

Toute force tend à mettre en mouvement le corps sur lequel elle agit; mais elle peut en être empêchée par d'autres forces qui agissent en sens contraire, de telle sorte que l'équilibre s'établit, et que le corps reste en repos. Dans ce cas, la force n'effectue aucun travail. Mais aussitôt que le corps se meut sous l'influence de la force, il y a production de travail.

Pour déterminer le travail, commençons par choisir le cas le plus simple; supposons d'abord qu'au lieu d'un corps, il n'y ait qu'un simple point matériel sur lequel la force agit. Si ce point, que nous désignerons par  $p$ , se meut dans la direction même que la force tend à lui imprimer, le *produit du chemin par la force* exprime le travail mécanique que la force effectue pendant le mouvement. Si, au contraire, le mouvement du point a lieu dans une direction quelconque, qui peut être différente de celle de la force, le *produit du chemin par la composante de la force estimée suivant la direction du chemin* représente alors le travail effectué par la force.

La composante de la force, qui figure dans cette définition, peut être positive ou négative, selon que cette composante tombe dans le sens même du mouvement ou en sens contraire, sur la droite le long de laquelle le mouvement a lieu. Dans le premier cas, le travail est aussi regardé comme *positif*, et dans le second, comme *négatif*. Si l'on préfère exprimer cette différence par le verbe, auquel on a recours pour parler du travail, ce qui peut être commode dans certaines circonstances, on pourra, comme je l'ai proposé antérieurement, dire, dans le premier cas, que la force *produit* ou *effectue* un travail; dans le second cas, qu'elle *subit* un travail.

On voit, par ce qui précède, que la grandeur du travail est représentée par des nombres dont l'unité est le travail effectué par l'unité de force sur l'unité de chemin. Afin d'avoir une mesure aisément applicable, nous devons choisir, comme force normale, une force facile à connaître et à mesurer. On choisit habituellement, comme telle, la pesanteur.

La gravité agit sur un poids donné comme une force dirigée verticalement vers le bas, et qu'on peut considérer comme constante le long d'un trajet suffisamment court. Si nous voulons élever ce poids à une certaine hauteur au moyen d'une force dont nous disposons, nous aurons à vaincre la pesanteur, et celle-ci sera la mesure de la force que nous devons employer pour soulever le poids uniformément.

D'après cela, prenons pour unité de travail, le travail qu'il faut effectuer pour soulever l'unité de poids à l'unité de hauteur. L'unité de poids et l'unité de longueur à choisir sont naturellement indifférentes; en mécanique appliquée, on prend le kilogramme pour unité de poids, le mètre pour unité de longueur; et l'on donne à l'unité de travail le nom de *kilogrammètre*.

Il résulte d'abord de là que, pour soulever  $a$  kilogrammes à une hauteur de  $b$  mètres, il faut faire un travail de  $ab$  kilogrammètres, et l'on pourra de même exprimer en kilogrammètres d'autres quantités de travail dans lesquelles la pesanteur n'entre pas directement en jeu, en comparant la force employée avec la pesanteur.

## § 2.

### Détermination mathématique du travail dans le cas d'une composante variable.

Dans la définition précédente du travail, il a été admis tacitement que la composante de la force qui agit a une même valeur déterminée, tout le long du chemin considéré. Mais, en réalité, ce n'est pas ce qui a généralement lieu pour un chemin de longueur finie. D'une part, la force n'est pas nécessairement la même en différents lieux de l'espace; et d'autre part, si même la force était constante en grandeur et en direction dans tout l'espace considéré, la composante de cette force suivant la direction du chemin serait variable, si celui-ci, au lieu d'être rectiligne, était curviligne. D'après cela, l'évaluation du travail au moyen d'un simple produit ne peut s'appliquer qu'à un chemin infiniment petit ou élément de chemin.

Soit  $ds$  un élément de chemin et  $S$  la composante, suivant la direction de cet élément, de la force qui agit sur le point  $p$ ; pour déterminer le travail effectué pendant ce mouvement infiniment petit, travail que nous représenterons par  $dW$ , nous aurons l'équation :

$$dW = Sds. \quad (1)$$

Si nous représentons par  $P$  la force totale qui agit sur

le point, et par  $\varphi$  l'angle que fait la direction de cette force avec la direction du mouvement, au point initial de l'élément de chemin, nous aurons :

$$S = P \cos \varphi,$$

et, par suite, nous pourrons écrire :

$$dW = P \cos \varphi \cdot ds. \quad (2)$$

Pour le calcul, il est commode d'introduire un système de coordonnées rectangulaires, et de faire usage des projections, sur les axes, de l'élément de chemin, et des composantes de la force suivant les directions de ces axes.

Nous commencerons par supposer, pour plus de simplicité, que le mouvement dont il s'agit ait lieu dans un plan, c'est-à-dire que la direction du mouvement initial, ainsi que celle des forces qui agissent, sont situées dans ce plan. Prenons dans ce plan un système de coordonnées rectangulaires, et désignons par  $x$  et  $y$  les coordonnées du point mobile  $p$  à un certain instant. Si le point se meut dans le plan, à partir de cette position, d'une quantité infiniment petite  $ds$ , les projections de ce chemin seront  $dx$  et  $dy$ , et elles seront comptées comme positives ou comme négatives, suivant que les coordonnées auront augmenté ou diminué en vertu de ce petit mouvement. Désignons en outre par  $X$  et  $Y$  les composantes de la force  $P$  estimée suivant les directions des axes.

Si la force  $P$  fait avec les axes des angles dont les cosinus sont  $a$  et  $b$ , on aura :

$$X = aP, \quad Y = bP.$$

Si, de plus, l'élément de chemin  $ds$  fait avec les axes des angles dont les cosinus sont  $\alpha$  et  $\beta$ , on aura :

$$dx = \alpha ds; \quad dy = \beta ds.$$

En multipliant respectivement ces équations par les précédentes, et en ajoutant les produits, on obtient :

$$Xdx + Ydy = (\alpha x + b\beta) Pds.$$

Or, on sait par la géométrie analytique que la somme qui figure entre parenthèses représente le cosinus de l'angle compris entre la direction de la force et celle de l'élément de chemin, c'est-à-dire que :

$$\alpha x + b\beta = \cos \varphi.$$

Nous obtenons ainsi :

$$Xdx + Ydy = \cos \varphi \cdot Pds,$$

et, par suite, en vertu de l'équation (2) :

$$dW = Xdx + Ydy. \quad (3)$$

Afin de déduire de cette équation, qui se rapporte à un mouvement infiniment petit, le travail effectué pendant un mouvement fini, nous aurons à en effectuer l'intégration.

### § 3.

#### Intégration de la différentielle du travail.

Dans l'intégration d'une équation différentielle de la forme (3), dans laquelle X et Y sont des fonctions de  $x$  et de  $y$  et qui, par suite, peut s'écrire :

$$dW = \varphi(x, y) dx + \psi(x, y) dy, \quad (3a)$$

il y a à établir une distinction qui est d'une grande importance, non seulement pour le cas actuel, mais encore pour les équations que nous trouverons par la suite, dans la théorie mécanique de la chaleur ; nous saisissons donc l'occasion qui se présente pour en traiter d'une manière un peu complète, afin de n'avoir qu'à renvoyer plus tard à cette exposition.

D'après la nature des fonctions qui multiplient les différentielles  $dx$  et  $dy$ , les équations différentielles de la forme précédente se partagent en deux classes essentiellement distinctes, tant par la manière dont on doit les traiter, que par le résultat auquel elles conduisent. A la première classe appartiennent les cas dans lesquels les fonctions vérifient l'équation de condition :

$$\frac{dX}{dy} = \frac{dY}{dx}, \quad (4)$$

et la seconde classe renferme tous les cas dans lesquels cette condition n'est pas vérifiée.

Si l'équation de condition (4) est vérifiée, l'expression qui forme le second membre de l'équation différentielle donnée (3) ou (3<sub>u</sub>) est intégrable, c'est-à-dire qu'elle est la différentielle totale d'une fonction de  $x$  et de  $y$  dans laquelle ces deux variables peuvent être considérées comme indépendantes l'une de l'autre ; et l'on obtient, par suite, en intégrant, une équation de la forme :

$$W = F(x, y) + \text{constante.} \quad (5)$$

Si l'équation de condition (4) n'est pas vérifiée, le second membre de l'équation différentielle donnée n'est pas intégrable, et il en résulte que *W ne peut pas se représenter par une fonction de  $x$  et de  $y$ , aussi longtemps que ces deux variables sont considérées comme indépendantes l'une de l'autre.* Et, en effet, si l'on voulait poser :

$$W = F(x, y),$$

on en déduirait :

$$X = \frac{dW}{dx} = \frac{dF(x, y)}{dx},$$
$$Y = \frac{dW}{dy} = \frac{dF(x, y)}{dy},$$

et par suite :

$$\frac{dX}{dy} = \frac{d^2F(x, y)}{dxdy},$$

$$\frac{dY}{dx} = \frac{d^2F(x, y)}{dydx}.$$

Or, on sait que, si l'on différencie successivement, par rapport à chaque variable, une fonction de deux variables indépendantes, l'ordre des différentiations est indifférent; on peut donc poser :

$$\frac{d^2F(x, y)}{dxdy} = \frac{d^2F(x, y)}{dydx};$$

et les deux équations précédentes conduiraient, par suite, de nouveau à l'équation (4), que nous avons supposé ne pas être vérifiée dans le cas actuel.

Dans ce cas, l'intégration n'est donc pas possible, si l'on conserve aux variables  $x$  et  $y$  la propriété d'être des variables indépendantes. Si, au contraire, on admet qu'il existe entre ces deux variables une relation déterminée, l'intégration de l'équation donnée pourra s'effectuer. En effet, si nous posons :

$$f(x, y) = 0, \tag{6}$$

$f$  représentant une fonction quelconque, nous pourrons, à l'aide de cette équation, exprimer l'une des variables au moyen de l'autre, et éliminer ainsi cette variable, et sa différentielle, de l'équation (3) ou (3<sub>a</sub>). La forme générale, sous laquelle est donnée l'équation (6), renferme naturellement, comme cas particulier, celui dans lequel dans l'une des variables serait considérée comme constante; ce cas, la différentielle de cette variable, étant nulle, disparaît d'elle-même de l'équation, et la variable est simplement remplacée par la constante dont il s'agit. Si nous admettons, par exemple, qu'on ait éliminé, à l'aide de l'équation (6), la variable  $y$  et sa différentielle de l'équation (3) ou (3<sub>a</sub>), celle-ci prendra la forme plus simple :

$$dW = \Phi(x) \cdot dx,$$

et sera immédiatement intégrable sous cette forme ;  
l'intégration donnera :

$$W = F(x) + \text{const.} \quad (7)$$

D'après cela, les équations simultanées (6) et (7) peuvent être considérées comme une solution de l'équation différentielle donnée. Comme la fonction  $f(x, y)$  qui entre dans l'équation (6) est arbitraire, et qu'à chaque forme de cette fonction correspondra généralement une autre forme de la fonction  $F(x)$ , on voit qu'il y a une infinité de solutions de cette nature.

Relativement à la forme de l'équation (7), on peut remarquer encore qu'elle est susceptible de différents changements. Si l'on avait exprimé, au moyen de l'équation (6),  $x$  au moyen de  $y$ , et éliminé ensuite la variable  $x$  et sa différentielle, de l'équation différentielle donnée, celle-ci aurait pris la forme :

$$dW = \Phi_1(y) dy,$$

et l'on en aurait déduit par l'intégration une équation de la forme :

$$W = F_1(y) + \text{const.} \quad (7_a)$$

On peut arriver à la même équation en remplaçant, au moyen de l'équation (6), la variable  $x$  par la variable  $y$ , dans l'équation (7) obtenue par le procédé précédent. On pourrait aussi, au lieu d'éliminer complètement  $x$  de l'équation (7), ne l'en éliminer qu'en partie. Si la fonction  $F(x)$  renferme en effet la variable  $x$  plusieurs fois dans différentes combinaisons (résultat auquel on peut arriver aisément au moyen d'un changement de notation, même s'il ne se présentait pas dans la forme première de la fonction, en écrivant au lieu de  $x$ , par exemple,  $(1 - a)x + ax + \frac{x^{n+1}}{x^n}$ ), on pourra remplacer  $x$  par  $y$  dans certaines de ces combinaisons, sans effectuer la



substitution dans les autres. De cette manière, l'équation prendra la forme suivante :

$$W = F_2(x, y) + \text{const.}, \quad (7_b)$$

qui est la forme la plus générale, et qui renferme les deux autres comme cas particuliers.

Mais il va de soi, que ces trois équations (7), (7<sub>a</sub>) et (7<sub>b</sub>), dont chacune n'est valable qu'accompagnée de l'équation (6), ne sont pas des solutions différentes, mais simplement des expressions différentes d'une seule et même solution.

Pour rendre intégrable l'équation différentielle (3), on peut encore admettre qu'au lieu de l'équation (6) on ait une équation de forme moins simple, qui, outre les deux variables  $x$  et  $y$ , renferme encore  $W$ , et qui peut même être une équation différentielle ; toutefois, pour l'objet que nous avons en vue, la forme la plus simple suffira ; nous nous en tiendrons donc à celle-ci, et nous résumerons en quelques mots les résultats de ce paragraphe.

*Si la condition d'intégrabilité (4) est vérifiée, on obtient immédiatement une intégrale de la forme :*

$$W = F(x, y) + \text{const.} \quad (A)$$

*Si, au contraire, cette condition n'est pas remplie, on doit commencer par admettre qu'il existe une relation entre les variables, pour pouvoir effectuer l'intégration, et l'on obtient alors un système de deux équations de la forme suivante :*

$$\begin{cases} f(x, y) = 0 \\ W = F(x, y) + \text{const.}, \end{cases} \quad (B)$$

*dans lequel la forme de la fonction  $F$  dépend à la fois de l'équation différentielle, et de la fonction  $f$  arbitrairement choisie.*

§ 4.

**Interprétation géométrique des résultats précédents, et remarque sur les coefficients différentiels.**

La différence essentielle des résultats obtenus dans les deux cas précédents devient surtout saillante au moyen d'une considération géométrique. Pour traiter celle-ci de la manière la plus simple, nous supposons que la fonction  $F(x, y)$ , qui entre dans l'équation (A), n'admet qu'une seule valeur en chaque point du plan.

Supposons que le mouvement du point  $p$  ait lieu entre un point initial et un point final donnés, dont les coordonnées soient  $(x_0, y_0)$  et  $(x_1, y_1)$ . Alors nous pourrons, dans le premier cas, déterminer immédiatement le travail qui a été effectué, pendant ce mouvement, par la force agissante, sans avoir besoin de connaître la trajectoire. Ce travail, en effet, est exprimé, en vertu de l'équation (A), par la différence :

$$F(x_1, y_1) - F(x_0, y_0).$$

Par conséquent, tandis que le point mobile peut passer par des chemins très différents, de l'une à l'autre position, la quantité de travail que la force a effectuée, le long de ces trajectoires diverses, est indépendante de la nature de celles-ci ; et elle est complètement déterminée, du moment qu'on en connaît le point initial et le point final.

Il en est autrement dans le second cas. Dans le système des deux équations (B) qui s'y rapporte, la première peut être considérée comme l'équation d'une courbe, et l'on peut, par suite, interpréter géométriquement, de la manière suivante, ce qui vient d'être dit : le travail que la force agissante effectue, pendant le mouvement du

point  $p$ , ne peut se déterminer, dans ce cas, que pour autant que la trajectoire de ce point soit entièrement connue. Si l'on en donne à l'avance le point initial et le point final, cette première équation devra être choisie de telle sorte que la courbe qu'elle définit passe par ces deux points ; mais il existera encore une infinité de courbes qui satisferont à ces conditions, et pour lesquelles, bien qu'elles aient mêmes extrémités, on obtiendra une infinité de quantités de travail différentes.

Si l'on admet spécialement que le point  $p$  doit décrire une courbe fermée, de sorte que le point final se confonde avec le point initial, ou que les coordonnées  $(x_1, y_1)$  soient respectivement égales aux coordonnées  $(x_0, y_0)$ , alors le travail sera nul, dans le premier cas, pendant le mouvement effectué ; dans le second cas, au contraire, ce travail ne sera pas nécessairement nul, mais il pourra avoir une certaine valeur positive ou négative.

Le cas que nous venons de traiter montre à l'évidence comment une quantité, qui ne peut pas s'exprimer par une fonction de  $x, y$  (aussi longtemps que celles-ci sont considérées comme variables indépendantes), peut néanmoins avoir des dérivées partielles, relatives à  $x$  et à  $y$ , exprimées par des fonctions déterminées de ces variables. Car les composantes  $X$  et  $Y$  sont évidemment, dans la stricte acception du mot, les dérivées partielles, relatives à  $x$  et à  $y$ , du travail  $W$ , puisque, lorsque  $x$  croît de  $dx$ , tandis que  $y$  reste constant, le travail augmente de  $Xdx$  ; et lorsque  $y$  croît de  $dy$ , tandis que  $x$  reste constant, le travail augmente de  $Ydy$ . On peut donc aussi, soit que  $W$  puisse se représenter en général par une fonction de  $x$  et  $y$ , soit que cette quantité ne puisse être déterminée que quand la trajectoire du point mobile

est connue, adopter, pour les dérivées partielles de  $W$ , la notation habituelle, et poser :

$$\begin{cases} X = \frac{dW}{dx}, \\ Y = \frac{dW}{dy}. \end{cases} \quad (8)$$

Par l'emploi de cette notation, on pourra écrire, sous la forme suivante, l'équation de condition (4), qui, selon qu'elle est vérifiée ou ne l'est pas, donne lieu à la distinction que nous avons signalée plus haut, dans la manière de traiter l'équation différentielle, et dans les résultats :

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right). \quad (9)$$

On peut dire encore : la distinction établie, relativement à la quantité  $W$ , dépend de la question de savoir si la différence

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right),$$

est nulle, ou si elle a une valeur assignable.

## § 5.

### Extension des considérations précédentes aux trois dimensions.

Lorsque le point  $p$  n'est pas assujéti à se mouvoir dans un plan, mais qu'il peut se mouvoir dans l'espace, on obtient pour l'élément de travail une expression fort analogue à celle donnée sous le numéro (3). Soient  $a$ ,  $b$ ,  $c$  les cosinus des angles que la force  $P$ , qui agit sur le point, fait avec trois axes rectangulaires, les composantes  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  de cette force seront déterminées par les équations :

$$X = aP; \quad Y = bP; \quad Z = cP.$$

Soient de plus  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , les cosinus des angles que l'élément de chemin  $ds$  fait avec les axes ; les projections  $dx$ ,  $dy$ ,  $dz$  de cet élément sur les axes pourront se représenter par :

$$dx = \alpha \cdot ds ; \quad dy = \beta \cdot ds ; \quad dz = \gamma \cdot ds.$$

De là résulte :

$$Xdx + Ydy + Zdz = (\alpha x + \beta y + \gamma z) \cdot Pds.$$

Or, si l'on représente par  $\varphi$  l'angle que fait la direction de la force  $P$  avec l'élément de chemin  $ds$ , on a :

$$\alpha x + \beta y + \gamma z = \cos \varphi,$$

et par suite :

$$Xdx + Ydy + Zdz = \cos \varphi \cdot Pds.$$

En combinant cette équation avec l'équation (2), on obtient :

$$dW = Xdx + Ydy + Zdz. \quad (10)$$

Telle est l'équation différentielle qui sert à déterminer le travail. Les quantités  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , qui y entrent, sont des fonctions quelconques des coordonnées  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ; car, quelles que soient les valeurs de ces trois composantes, en différents points de l'espace, on pourra toujours en déduire une résultante  $P$ .

Avant de traiter cette équation, il faut tout d'abord considérer les trois équations de condition suivantes :

$$\frac{dX}{dy} = \frac{dY}{dx}, \quad \frac{dY}{dz} = \frac{dZ}{dy}, \quad \frac{dZ}{dx} = \frac{dX}{dz}, \quad (11)$$

et il s'agit de savoir si les fonctions  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , satisfont, ou non, à ces trois équations.

Si ces trois équations sont vérifiées, le second membre de l'équation (10) est la différentielle totale d'une fonction de  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , dans laquelle ces trois variables peuvent être considérées comme indépendantes. On pourra alors effectuer immédiatement l'intégration, et l'on obtiendra ainsi une équation de la forme :

$$W = F(x, y, z) + \text{const.} \quad (12)$$

Supposons maintenant que le point mobile  $p$  se meuve d'un point initial donné  $(x_0, y_0, z_0)$  à un point final également donné  $(x_1, y_1, z_1)$ ; le travail effectué par la force entre ces deux points sera exprimé par la différence :

$$F(x_1, y_1, z_1) - F(x_0, y_0, z_0).$$

Si donc nous admettons de nouveau que la fonction  $F(x, y, z)$  n'a qu'une seule valeur en chaque point de l'espace, le travail sera complètement déterminé par le point initial et le point final de la trajectoire; il résulte de là que, si le point mobile se meut de l'un à l'autre de ces points, en suivant différentes trajectoires, le travail effectué par la force sera toujours le même.

Si les trois équations de condition (11) ne sont pas vérifiées, l'intégration ne pourra pas s'effectuer avec la généralité précédente. Mais, du moment que la trajectoire sera connue, l'intégration deviendra possible. Dans ce cas, si l'on donne le point initial et le point final de la trajectoire, et que l'on imagine, entre ces deux points, différentes courbes sur lesquelles le point soit assujéti à se mouvoir, on obtiendra, pour chacune de ces courbes, une valeur déterminée du travail, mais les valeurs correspondantes aux diverses lignes ne seront pas nécessairement égales, comme dans le cas précédent; elles seront au contraire généralement différentes.

## § 6.

### L'Ergal.

Dans les cas où le travail peut se représenter simplement par une fonction des coordonnées, cette fonction joue un rôle important dans le calcul. Hamilton lui a donné, pour cette raison, un nom particulier, celui de

*force-fonction* ; les Allemands ont souvent traduit ce nom par celui de *Kraftfunktion* ou *Kraeftefunktion*, qui s'applique également au cas plus général où, au lieu d'un seul point mobile, il en existe un nombre quelconque, du moment où le travail ne dépend que des positions de ces points. La signification nouvelle et plus large de la grandeur représentée par cette fonction a fait préférer de donner un nom particulier à la valeur *négative* de cette fonction, ou, en d'autres termes, à la grandeur dont le *décroissement* représente le travail effectué, et Rankine a proposé de l'appeler *énergie potentielle*. Cette dénomination exprime à la vérité très exactement la signification de la grandeur considérée, mais elle est un peu longue, et c'est pourquoi je propose de la remplacer par celle d'*ergal*.

Parmi les cas dans lesquels la force, qui agit sur le point, a un ergal, on doit considérer, en particulier, celui dans lequel elle provient d'*attractions* ou de *répulsions*, que les points fixes exercent sur le point mobile, et dont l'intensité ne dépend que de la distance, ou, en d'autres termes, le cas où la force peut se décomposer en *forces centrales*.

Supposons d'abord un seul point fixe  $\pi$ , de coordonnées  $\xi, \eta, \zeta$ , agissant sur le point mobile  $p$ , et désignons par  $\rho$  la distance de ces deux points ; nous aurons :

$$\rho = \sqrt{(\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + (\zeta - z)^2}. \quad (13)$$

Représentons par  $\varphi'(\rho)$  la force que le point  $\pi$  exerce sur  $p$ , et admettons qu'une valeur positive de cette fonction représente une attraction, et une valeur négative, une répulsion ; les composantes de la force seront :

$$X = \varphi'(\rho) \frac{\xi - x}{\rho}; \quad Y = \varphi'(\rho) \frac{\eta - y}{\rho}; \quad Z = \varphi'(\rho) \frac{\zeta - z}{\rho}.$$

Or on a, par (13) :

$$\frac{d\rho}{dx} = - \frac{\xi - x}{\rho},$$

et, par suite :

$$X = -\varphi'(\rho) \frac{d\rho}{dx},$$

et l'on obtiendra des expressions analogues pour les deux autres axes. Introduisons maintenant la fonction  $\varphi(\rho)$  définie par

$$\varphi(\rho) = \int \varphi'(\rho) d\rho, \quad (14)$$

l'équation précédente pourra s'écrire :

$$X = -\frac{d\varphi(\rho)}{d\rho} \cdot \frac{d\rho}{dx} = -\frac{d\varphi(\rho)}{dx}; \quad (15)$$

et nous aurons de même :

$$Y = -\frac{d\varphi(\rho)}{dy}; \quad Z = -\frac{d\varphi(\rho)}{dz}. \quad (15a)$$

De là résulte :

$$Xdx + Ydy + Zdz = -\left[ \frac{d\varphi(\rho)}{dx} dx + \frac{d\varphi(\rho)}{dy} dy + \frac{d\varphi(\rho)}{dz} dz \right].$$

Or, comme, dans l'expression (13) de  $\rho$ ,  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont seules variables, et que par suite  $\varphi(\rho)$  est aussi une fonction de ces seules variables, la somme [ ] est une différentielle totale, et nous pourrons écrire :

$$Xdx + Ydy + Zdz = -d\varphi(\rho). \quad (16)$$

L'élément de travail est donc représenté par la différentielle de  $\varphi(\rho)$ , prise en signe contraire, d'où il résulte que  $\varphi(\rho)$  est, dans ce cas, l'ergal.

Au lieu d'un seul point fixe, supposons maintenant qu'il y ait un nombre quelconque de ces points  $\pi$ ,  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ , ..., situés à des distances respectives du point  $p$  désignées par  $\rho$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ , ..., et exerçant sur celui-ci des actions représentées par  $\varphi'(\rho)$ ,  $\varphi'_1(\rho_1)$ ,  $\varphi'_2(\rho_2)$ , ... Déduisons de ces dernières fonctions, au moyen de l'intégration, comme nous l'avons indiqué dans l'égalité (14), les fonctions  $\varphi(\rho)$ ,  $\varphi_1(\rho_1)$ ,  $\varphi_2(\rho_2)$ , ...; nous pourrons écrire



l'expression suivante, qui correspond à l'équation (15) :

$$X = - \frac{d \varphi(\rho)}{dx} - \frac{d \varphi_1(\rho_1)}{dx} - \frac{d \varphi_2(\rho_2)}{dx} - \dots$$

$$= - \frac{d}{dx} [\varphi(\rho) + \varphi_1(\rho_1) + \varphi_2(\rho_2) + \dots]$$

ou bien, en employant le signe sommatoire :

$$X = - \frac{d}{dx} \sum \varphi(\rho); \quad (17)$$

nous aurons de même, suivant les deux autres axes :

$$Y = - \frac{d}{dy} \sum \varphi(\rho); \quad Z = - \frac{d}{dz} \sum \varphi(\rho). \quad (17a)$$

De ces équations résulte :

$$Xdx + Ydy + Zdz = - d \sum \varphi(\rho), \quad (18)$$

et, par suite, la somme  $\sum \varphi(\rho)$  est l'ergal.

## § 7.

### Extension du paragraphe précédent.

Dans le dernier paragraphe, nous n'avons considéré qu'un point mobile; nous allons étendre la même analyse à un système d'un nombre quelconque de points mobiles, qui sont soumis à des forces extérieures, ou qui exercent l'un sur l'autre des actions réciproques.

Lorsque ce système de points effectue un mouvement infiniment petit, les forces qui agissent sur l'un d'entre eux, et que nous supposons réduites à une résultante unique, effectuent un travail qui est représenté par l'expression

$$Xdx + Ydy + Zdz;$$

il résulte de là que le travail total effectué par toutes les forces qui agissent sur le système sera représenté par une expression de la forme

$$\sum (Xdx + Ydy + Zdz),$$

dans laquelle le signe sommatoire s'étend à tous les points mobiles. Dans certaines circonstances, cette expression peut jouir, comme l'expression plus simple qui précède, de la propriété d'être la différentielle totale d'une fonction des coordonnées de tous les points mobiles, et alors nous nommerons *ergal du système* la valeur de cette fonction prise en signe contraire. Il résulte en outre de là que le travail total effectué pendant un mouvement fini du système est simplement égal à la différence entre la valeur initiale et la valeur finale, et, par suite (dans l'hypothèse que la fonction qui représente l'ergal n'a qu'une valeur pour chaque position du système mobile), que le travail total est complètement déterminé par la position initiale et par la position finale des points du système, sans qu'il soit nécessaire de connaître les chemins par lesquels ces points ont passé de la position initiale à la position finale.

Ce cas, qui simplifie évidemment beaucoup la détermination du travail, se présente, par exemple, lorsque toutes les forces qui agissent sur le système sont des forces centrales, que celles-ci soient exercées sur les points mobiles par des points fixes, ou qu'elles soient des actions réciproques des points mobiles les uns sur les autres.

En ce qui concerne les forces centrales exercées par des points fixes, nous avons déjà fait la démonstration pour le cas d'un seul point mobile, et cette démonstration est applicable au mouvement d'un système de points,

puisque le travail effectué, dans le mouvement de plusieurs points, n'est que la somme des travaux effectués dans les mouvements de ces divers points. D'après cela, nous pouvons représenter, comme plus haut, par  $\sum \varphi(\rho)$  la partie de l'ergal qui est relative à l'action des points fixes, pourvu que nous étendions la signification du signe sommatoire de telle sorte, qu'il ne renferme pas seulement autant de termes qu'il y a de points fixes, mais qu'il renferme au contraire autant de termes qu'il y a de combinaisons d'un point mobile avec un point fixe.

En ce qui regarde les actions que les points mobiles exercent les uns sur les autres, nous commencerons par ne considérer que deux de ces points  $p$  et  $p_1$ , de coordonnées  $x, y, z$  et  $x_1, y_1, z_1$ . En désignant par  $r$  la distance de ces deux points, on a :

$$r = \sqrt{(x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2}. \quad (19)$$

Représentons par  $f'(r)$  l'action que ces deux points exercent l'un sur l'autre, une valeur positive représentant une attraction et une valeur négative une répulsion. Les composantes de la force, qui est exercée sur le point  $p$  par cette action mutuelle, sont :

$$f'(r) \frac{x_1 - x}{r}; \quad f'(r) \frac{y_1 - y}{r}; \quad f'(r) \frac{z_1 - z}{r};$$

et les composantes de la force opposée, qui est exercée sur le point  $p_1$  :

$$f'(r) \frac{x - x_1}{r}; \quad f'(r) \frac{y - y_1}{r}; \quad f'(r) \frac{z - z_1}{r}.$$

Or, par (19), on a :

$$\frac{dr}{dx} = -\frac{x_1 - x}{r}; \quad \frac{dr}{dx_1} = -\frac{x - x_1}{r};$$

et, par suite, les deux composantes suivant l'axe des  $x$  peuvent s'écrire :

$$- f'(r) \frac{dr}{dx}; \quad - f'(r) \frac{dr}{dx_1};$$

si l'on pose maintenant :

$$f(r) = \int f'(r) dr, \quad (20)$$

les expressions précédentes deviennent :

$$- \frac{df(r)}{dx}; \quad - \frac{df(r)}{dx_1}.$$

On obtient de même, pour les composantes suivant l'axe des  $y$  :

$$- \frac{df(r)}{dy}; \quad - \frac{df(r)}{dy_1};$$

et, suivant l'axe des  $z$  :

$$- \frac{df(r)}{dz}; \quad - \frac{df(r)}{dz_1}.$$

Si maintenant nous ne voulons déterminer, du travail effectué pendant le mouvement infiniment petit des deux points, que la partie qui se rapporte aux actions mutuelles de ces points, elle sera donnée par l'expression suivante :

$$- \left[ \frac{df(r)}{dx} dx + \frac{df(r)}{dy} dy + \frac{df(r)}{dz} dz + \frac{df(r)}{dx_1} dx_1 + \frac{df(r)}{dy_1} dy_1 + \frac{df(r)}{dz_1} dz_1 \right].$$

Or  $r$  n'étant fonction que des six variables  $x, y, z, x_1, y_1, z_1$ , il en est de même de  $f(r)$ ; la somme entre crochets est donc une différentielle totale, et le travail cherché, relatif à l'action mutuelle des deux points, est représenté simplement par :

$$- d f(r).$$

Pour chaque couple de points, le travail, relatif à leur

action mutuelle, se représentera d'une manière analogue, et le travail total de toutes les actions mutuelles, que les points du système exercent entre eux, aura pour expression la somme algébrique suivante :

$$- d f(r) - d f_1(r_1) - d f_2(r_2) - \dots,$$

que l'on peut écrire :

$$- d [f(r) + f_1(r_1) + f_2(r_2) + \dots]$$

ou bien, en employant le signe sommatoire,

$$- d \sum f(r),$$

le signe sommatoire devant renfermer autant de termes qu'il y a de combinaisons des points mobiles pris deux à deux. Cette somme  $\sum f(r)$  est donc la partie de l'ergal qui se rapporte aux actions mutuelles de tous les points mobiles.

Si, enfin, nous considérons à la fois les deux espèces de forces, nous aurons pour expression du travail total effectué pendant un mouvement infiniment petit du système :

$$\begin{aligned} \sum (Xdx + Ydy + Zdz) &= - d \sum \varphi(\rho) - d \sum f(r) \\ &= - d \left[ \sum \varphi(\rho) + \sum f(r) \right] \end{aligned} \quad (21)$$

d'où il résulte que la quantité

$$\sum \varphi(\rho) + \sum f(r)$$

est l'ergal de toutes les forces qui agissent sur le système.

L'hypothèse, admise plus haut, que le système n'est soumis qu'à des forces centrales, hypothèse qui sert de base à l'analyse précédente, est sans doute un cas très particulier, entre toutes les hypothèses mathématiquement possibles sur les forces; mais ce cas a d'autant plus d'importance, que toutes les forces naturelles peuvent probablement se décomposer en forces centrales.

§ 8.

**Relation entre le travail et la force vive.**

Dans le paragraphe précédent, nous avons considéré les forces qui agissent sur des points mobiles, ainsi que les déplacements de ceux-ci, et nous avons fait abstraction des masses et des vitesses de ces points. Nous allons maintenant avoir égard à ces dernières.

Pour un point libre, de masse  $m$ , on a, comme on sait, les équations suivantes :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X; \quad m \frac{d^2y}{dt^2} = Y; \quad m \frac{d^2z}{dt^2} = Z. \quad (22)$$

Si nous multiplions respectivement ces équations par  $\frac{dx}{dt} dt$ ,  $\frac{dy}{dt} dt$ ,  $\frac{dz}{dt} dt$ , et que nous les ajoutons ensuite, nous obtiendrons :

$$m \left( \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dy}{dt} \cdot \frac{d^2y}{dt^2} + \frac{dz}{dt} \cdot \frac{d^2z}{dt^2} \right) dt = \left( X \frac{dx}{dt} + Y \frac{dy}{dt} + Z \frac{dz}{dt} \right) dt. \quad (23)$$

Le premier membre de cette équation peut se transformer en :

$$\frac{m}{2} \cdot \frac{d}{dt} \left[ \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz}{dt} \right)^2 \right] dt,$$

ou bien, si nous représentons par  $v$  la vitesse du point, en :

$$\frac{m}{2} \cdot \frac{d(v^2)}{dt} dt = \frac{d \left( \frac{m}{2} v^2 \right)}{dt} dt = d \left( \frac{m}{2} v^2 \right);$$

et l'équation deviendra ainsi :

$$d \left( \frac{m}{2} v^2 \right) = \left( X \frac{dx}{dt} + Y \frac{dy}{dt} + Z \frac{dz}{dt} \right) dt. \quad (24)$$

Si, au lieu d'un seul point matériel libre, on a affaire à un système de points matériels libres, la même équation sera applicable à chacun de ces points, et nous pourrons former, par sommation, l'équation suivante :

$$d \sum \frac{m}{2} v^2 = \sum \left( X \frac{dx}{dt} + Y \frac{dy}{dt} + Z \frac{dz}{dt} \right) dt. \quad (25)$$

La quantité  $\sum \frac{m}{2} v^2$  est la force vive totale du système de points. Représentons-la par T, c'est-à-dire, posons :

$$T = \sum \frac{m}{2} v^2 ; \quad (26)$$

l'équation (25) deviendra :

$$dT = \sum \left( X \frac{dx}{dt} + Y \frac{dy}{dt} + Z \frac{dz}{dt} \right) dt. \quad (27)$$

L'expression du second membre est celle du travail effectué pendant le temps  $dt$ .

Par l'intégration de cette équation, depuis un temps initial  $t_0$  jusqu'au temps  $t_1$ , en entendant par  $T_0$  la force vive au temps  $t_0$ , on obtient :

$$T - T_0 = \int_{t_0}^t \sum \left( X \frac{dx}{dt} + Y \frac{dy}{dt} + Z \frac{dz}{dt} \right) dt. \quad (28)$$

La signification de cette équation peut être formulée par ce théorème : *L'accroissement de force vive qui a lieu dans le système pendant un certain temps, est égal au travail effectué, pendant le même temps, par les forces qui agissent sur le système.* Une diminution de force vive sera considérée comme un accroissement négatif.

Dans la déduction de ce théorème, nous avons supposé que tous les points matériels étaient libres. Mais il peut arriver que ces points soient assujettis, dans leurs mouvements, à certaines liaisons. Ainsi, ils peuvent être reliés entre eux de telle sorte que le mouvement d'un point détermine les mouvements de plusieurs

autres ; ou bien, ils peuvent être assujettis à des liaisons extérieures, comme, par exemple, lorsqu'un des points doit se mouvoir sur une surface fixe ou sur une courbe fixe, ce qui limitera évidemment aussi les mouvements des points qui sont reliés au premier.

Lorsque ces différentes liaisons peuvent s'exprimer par des équations qui ne renferment que les coordonnées des points, on démontre, au moyen de considérations auxquelles nous ne nous arrêterons pas ici, que les résistances qui sont implicitement contenues dans ces liaisons n'effectuent aucun travail pendant le mouvement des points ; et il en résulte que le théorème précédent, qui exprime la relation existante entre la force vive et le travail, est encore vrai pour le mouvement gêné, comme pour le mouvement libre.

Ce théorème a reçu le nom de *théorème de l'équivalence de la force vive et du travail*.

## § 9.

### L'énergie.

Dans l'équation (28), le travail, effectué depuis l'instant  $t_0$  jusqu'à l'instant  $t$ , est exprimé par l'intégrale suivante :

$$\int_{t_0}^t \sum \left( X \frac{dx}{dt} + Y \frac{dy}{dt} + Z \frac{dz}{dt} \right) dt,$$

dans laquelle le temps  $t$  est considéré comme la seule variable indépendante, les coordonnées des points et les composantes des forces étant regardées comme des fonctions du temps. Si ces fonctions sont connues, ce qui exige que l'on connaisse entièrement les mouvements



de tous les points, l'intégration pourra toujours s'effectuer, et le travail s'exprimera également en fonction du temps.

Mais, comme nous l'avons vu plus haut, il est des cas où il n'est pas nécessaire que l'on exprime toutes les grandeurs en fonction d'une seule variable, mais où l'intégration peut aussi s'effectuer, lorsque les coordonnées sont considérées comme des variables indépendantes, dans l'expression différentielle écrite sous la forme :

$$\sum (Xdx + Ydy + Zdz).$$

Il faut, pour cela, que l'expression précédente soit la différentielle totale d'une fonction des coordonnées, ou, en d'autres termes, que les forces qui agissent sur le système aient un ergal. Nous représenterons par une seule lettre l'ergal, qui est la valeur de cette fonction prise en signe contraire. En mécanique, on le désigne habituellement par  $U$ . Mais comme cette lettre est employée, dans la théorie mécanique de la chaleur, avec une autre signification dont nous nous occuperons bientôt, nous représenterons l'ergal par  $J$ . Nous poserons donc :

$$\sum (Xdx + Ydy + Zdz) = -dJ; \quad (29)$$

et nous aurons, par suite, en désignant par  $J_0$  la valeur de l'ergal au temps  $t_0$ , l'équation suivante :

$$\int_{t_0}^t \sum (Xdx + Ydy + Zdz) = J_0 - J, \quad (30)$$

qui exprime que le travail est égal au décroissement de l'ergal.

Si nous représentons par  $J_0 - J$  l'intégrale qui entre dans l'équation (28), il viendra :

$$T - T_0 = J_0 - J;$$

ou bien,

$$T + J = T_0 + J_0. \quad (31)$$

De là résulte le théorème suivant : *la somme de la force vive et de l'ergal reste constante pendant le mouvement.*

La somme de la force vive et de l'ergal, que nous représenterons par une seule lettre, en posant :

$$U = T + J, \quad (32)$$

s'appelle l'énergie du système; de sorte que ce théorème peut s'énoncer plus brièvement : *l'énergie reste constante pendant le mouvement.*

Il est connu sous le nom de *théorème de la conservation de l'énergie*. Ses applications ont reçu, dans les temps modernes, une telle extension, qu'il forme aujourd'hui l'une des bases les plus importantes de toute la physique mathématique.

---

## CHAPITRE I.

### PREMIER PRINCIPE DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR,

ou

### THÉORÈME DE L'ÉQUIVALENCE DE LA CHALEUR ET DU TRAVAIL.

---

#### § I.

##### **Point de départ de la théorie.**

L'opinion la plus généralement répandue, autrefois, sur la nature de la chaleur, consiste à regarder celle-ci comme une substance particulière, qui se trouve dans les corps en quantité plus ou moins grande, et qui détermine par cela même leur température plus ou moins élevée ; cette substance est aussi émise par les corps, et parcourt alors l'espace vide, ou bien des espaces qui renferment des masses pondérables, avec une vitesse très grande, ce qui constitue la chaleur rayonnante. Mais, dans les temps modernes, une autre opinion s'est fait jour : c'est que la chaleur est un mouvement. Dans cette manière de voir, la chaleur qui se trouve dans les corps, et qui détermine leur température, est considérée comme un mouvement des atomes pondérables, mouvement auquel l'éther renfermé dans le corps peut aussi

prendre part; et la chaleur rayonnante est considérée comme un mouvement vibratoire de l'éther.

Je ne veux pas analyser ici les faits, les expériences, et les conclusions qui ont conduit à cette nouvelle manière de voir, parce que je devrais entrer dans certains détails qui trouveront mieux leur place dans le corps de l'ouvrage. Je pense que l'accord des résultats déduits de la nouvelle théorie, avec l'expérience, sera la meilleure confirmation des principes de cette théorie.

Nous prendrons donc, comme point de départ de notre analyse, l'hypothèse que la chaleur consiste dans un mouvement des plus petites particules des corps et de l'éther, et que la quantité de chaleur est la mesure de la force vive de ce mouvement. Toutefois, nous ne ferons aucune supposition particulière sur la nature de ce mouvement; nous nous bornerons à appliquer à la chaleur le théorème de l'équivalence de la force vive et du travail, qui est vrai quelle que soit la nature du mouvement; et nous prendrons le théorème qui résultera de cette application, pour premier principe de la théorie mécanique de la chaleur.

## § 2.

### Sens positif et sens négatif du travail mécanique.

Dans le paragraphe 1 de l'introduction, le travail mécanique, pendant le mouvement d'un point, a été défini comme *le produit du chemin par la composante de la force qui agit sur le point, estimée suivant la direction du chemin*. Le travail sera donc positif, si la composante de la force, estimée suivant la droite sur laquelle a lieu le mouvement, a le même sens que ce

dernier; il sera négatif dans le cas contraire. Cette détermination du sens positif du travail mécanique nous permettra d'énoncer, de la manière suivante, le théorème de l'équivalence de la force vive et du travail : *l'accroissement de la force vive est égal au travail produit, ou à l'accroissement du travail.*

Mais on peut aussi envisager la question d'un autre point de vue.

Lorsqu'un point matériel a commencé à se mettre en mouvement, il peut, en vertu de son inertie, persister dans le sens de ce mouvement, lors même que la force qui agit sur lui a une direction opposée, auquel cas sa vitesse, ainsi que sa force vive, diminueront petit à petit. Ainsi, par exemple, lorsqu'un point matériel soumis à l'action de la pesanteur a été lancé verticalement vers le haut, il se mouvra en sens contraire de la pesanteur, et la vitesse qui lui a été imprimée diminuera peu à peu. En pareil cas, le travail est négatif, en tant qu'il est considéré comme un travail produit par la force. Mais on peut aussi envisager le travail de telle sorte que, dans les cas où une force est vaincue par le mouvement qui a lieu en vertu de l'inertie, le travail soit considéré comme positif, et qu'il soit considéré comme négatif dans les cas où le point cède à l'action de la force. Si nous employons l'expression dont nous avons fait usage dans le paragraphe 1 de l'introduction, en indiquant par le verbe la différence relative aux sens opposés que peut avoir la composante de la force, nous pourrions énoncer ce qui précède d'une manière encore plus simple : *on peut convenir que ce n'est pas le travail produit par une force, mais bien le travail subi par une force, qui est compté comme positif.*

Cette convention admise, le théorème de l'équivalence de la force vive et du travail s'énoncera : *le décroisse-*

*ment de la force vive est égal à l'accroissement du travail, ou, la somme de la force vive et du travail est constante.* Cette dernière forme du théorème sera, par la suite, très commode.

Pour les forces qui ont un ergal, nous avons défini, dans le paragraphe 6 de l'introduction, la signification de cette quantité, en disant que le travail est égal au *décroissement* de l'ergal. Si l'on fait usage de la détermination précédente du travail, on doit dire, au contraire, que le travail est égal à l'*accroissement* de l'ergal, et on peut alors, en déterminant d'une manière convenable la constante additionnelle qui entre dans l'ergal, regarder celui-ci comme étant simplement l'expression du travail.

### § 3.

#### Expression du premier principe.

Si nous admettons le sens positif du travail, tel qu'il vient d'être défini, nous pourrions exprimer, de la manière suivante, le premier principe de la théorie mécanique de la chaleur, *celui de l'équivalence de la chaleur et du travail*, qui se déduit du théorème de l'équivalence de la force vive et du travail :

*Dans tous les cas où du travail est produit par la chaleur, il se consomme une quantité de chaleur proportionnelle au travail produit, et réciproquement, la consommation de ce même travail peut produire la même quantité de chaleur.*

Lorsqu'il y a consommation de chaleur, et, à sa place, production de travail, on peut dire que la chaleur s'est transformée en travail ; et réciproquement, lorsqu'il y a consommation de travail, et, à sa place, production de

chaleur, on peut dire que le travail s'est transformé en chaleur. Par l'emploi de ces locutions, le théorème précédent pourra s'énoncer :

*Le travail peut se transformer en chaleur, et la chaleur en travail; et la quantité de l'une est toujours proportionnelle à la quantité de l'autre.*

Ce théorème est confirmé par tant de phénomènes déjà connus auparavant, et il l'a été récemment par tant d'expériences diverses, que, même abstraction faite de cette circonstance qu'il est un cas particulier du théorème de mécanique énoncé plus haut, on peut le regarder comme un théorème déduit de l'expérience et de l'observation.

#### § 4.

##### Rapport numérique entre la chaleur et le travail.

Tandis que le théorème de mécanique exprime que la variation de force vive et le travail correspondant sont *égaux* entre eux, il n'est question que de *proportionnalité* dans celui qui exprime la relation entre la chaleur et le travail. La raison en est que la chaleur ne se mesure pas au moyen de la même unité que le travail. Pour unité de travail, on prend, comme nous l'avons dit plus haut, le *kilogrammètre*; pour la chaleur, au contraire, on a choisi une unité appropriée aux observations les plus commodes, à savoir, *la quantité de chaleur qui est nécessaire pour élever la température d'un kilogramme d'eau de 0° à 1° C.*

Il résulte de là, qu'entre la chaleur et le travail, il ne peut y avoir que proportionnalité, et qu'il est nécessaire d'en déterminer le rapport numérique.

Si l'on choisit ce rapport, de telle sorte qu'il indique le travail qui correspond à une unité de chaleur, on l'appelle *l'équivalent mécanique de la chaleur* ; si l'on choisit, au contraire, ce rapport, de telle sorte qu'il indique la quantité de chaleur qui correspond à une unité de travail, on le nomme *l'équivalent calorique du travail*. Nous désignerons par  $E$  l'équivalent mécanique de la chaleur, et, par conséquent, par  $\frac{1}{E}$  l'équivalent calorique du travail.

On a effectué de diverses manières la détermination de ce nombre  $E$ . En premier lieu, on a cherché à le déduire de données déjà connues, comme Mayer l'a fait le premier, en partant de principes exacts, par une méthode que nous exposerons plus bas ; mais le résultat que ce savant a obtenu était un peu inexact, à cause de l'imperfection des données dont il devait faire usage. En second lieu, on a cherché à déterminer ce nombre, au moyen d'expériences entreprises spécialement dans ce but. C'est surtout à un physicien anglais distingué, Joule, que revient le mérite d'avoir déterminé ce rapport avec le plus grand soin et les plus grandes précautions. Quelques-unes de ses expériences, ainsi que des déterminations effectuées plus tard par d'autres physiciens, seront plus convenablement exposées à la suite des développements théoriques qui les concernent ; je me bornerai donc à résumer ici celles des expériences de Joule qui sont les plus aisées à suivre, et dont les résultats sont en même temps les plus sûrs.

Joule a mesuré la chaleur qui est engendrée par le frottement dans des circonstances diverses, et l'a comparée avec le travail consommé dans la production de ce frottement, travail qu'il faisait effectuer par des poids tombant librement. A cause de leur importance, ces expériences ont déjà été souvent décrites dans plusieurs



ouvrages: récemment, les mémoires de Joule ont été réunis et traduits en allemand par Spengel. Il ne sera donc pas nécessaire de décrire ici ces expériences, mais il suffira d'en donner les résultats, que nous extrairons de préférence du mémoire publié en 1850 dans les *Transactions philosophiques*.

Dans une première série très étendue d'expériences, on a mis, au moyen d'une roue à palettes, de l'eau en mouvement dans un vase; celui-ci était disposé de telle sorte que toute la masse d'eau ne pouvait pas se mettre simultanément en rotation; mais que l'eau, après avoir été mise en mouvement, était toujours arrêtée par des écrans fixes; il en résultait de nombreux tourbillons qui occasionnaient un frottement considérable. Le résultat de ces expériences, exprimé en mesures anglaises, est que, pour produire la quantité de chaleur qui peut élever d'un degré Fahrenheit la température d'une livre d'eau, il faut effectuer un travail de 772,695 livre-pieds.

Dans deux autres séries d'expériences, on a, de la même manière, mis en mouvement du mercure, et le résultat a été de 774,083 livre-pieds.

Enfin, dans deux autres séries d'expériences encore, on a frotté l'une contre l'autre deux masses de fonte qui étaient plongées dans un bain de mercure et qui lui cédaient la chaleur produite. Le résultat a été de 774,987 livre-pieds.

Parmi tous les résultats auxquels il est parvenu, Joule considère celui qu'il a obtenu au moyen de l'eau comme le plus exact; et, comme il croit devoir le réduire encore un peu, à cause du son que le mouvement de l'eau a produit, il donne définitivement

772 livre-pieds

comme la valeur la plus probable.

Si l'on traduit ce nombre en mesures françaises, on

arrive à ce résultat que, *pour produire la quantité de chaleur qui peut élever de un degré centigrade la température d'un kilogramme d'eau, il faut effectuer un travail de 423,55 kilogrammètres.*

C'est ce nombre qui semble mériter le plus de confiance, parmi ceux qui ont été déterminés jusqu'à présent; nous le prendrons pour l'équivalent mécanique de la chaleur, c'est-à-dire que nous écrirons :

$$E = 423,55. \quad (1)$$

Dans la plupart des calculs, on pourra, sans que cela tire à conséquence, forcer la partie décimale, et faire usage du nombre rond 424.

## § 5.

### Unité mécanique de la chaleur.

Depuis qu'on a établi le théorème de l'équivalence de la chaleur et du travail, théorème en vertu duquel le travail et la chaleur peuvent se substituer l'un à l'autre, on est souvent dans la nécessité de former des quantités qui renferment la chaleur et le travail comme parties intégrantes d'une même somme; or, comme ces parties se mesurent au moyen d'unités différentes, on ne peut pas dire, en pareil cas, que la quantité soit la somme de la chaleur et du travail; mais on doit dire, ou bien qu'elle est *la somme de la chaleur et du travail évalué en chaleur*, ou bien qu'elle est *la somme du travail et de la chaleur évaluée en travail*.

A cause de cet inconvénient, Rankine a proposé d'employer, pour mesurer la chaleur, une autre unité, c'est-à-dire de choisir comme unité de chaleur, la quantité de chaleur qui correspond à l'unité de travail. On

peut nommer cette unité, l'*unité mécanique de la chaleur*.

Sans doute, il y a un obstacle à l'adoption *générale* de cette unité; c'est que l'unité employée jusqu'à présent a des rapports intimes avec les méthodes calorimétriques habituelles, qui reposent, pour la plupart, sur des expériences relatives à l'échauffement de l'eau, expériences qui ne sont sujettes qu'à des réductions peu importantes et appuyées sur des mesures très certaines; la détermination de l'unité mécanique de la chaleur, au contraire, outre qu'elle exige les mêmes réductions, suppose connu l'équivalent mécanique de la chaleur, et cet élément n'est encore connu que d'une manière approchée. Toutefois, dans les développements rationnels de la théorie mécanique de la chaleur, où la relation entre le travail et la chaleur intervient très fréquemment, l'évaluation de la chaleur en unités mécaniques donne lieu à des simplifications si importantes que j'ai cru devoir, dans l'exposition actuelle et plus didactique de cette théorie, mettre de côté les scrupules que j'avais auparavant contre l'adoption de cette unité. Nous supposerons donc toujours, par la suite, à moins d'une mention expresse du contraire, que la chaleur est mesurée en unités mécaniques.

Par l'emploi de cette mesure, le premier principe de la théorie mécanique de la chaleur prend encore une forme plus précise, puisqu'il ne dit pas seulement que la chaleur et le travail correspondant sont *proportionnels*, mais qu'ils sont *égaux*.

Si, plus tard, on veut exprimer en unités habituelles de chaleur, une quantité de chaleur mesurée en unités mécaniques, il suffira de diviser le nombre de ces dernières unités par l'équivalent mécanique de la chaleur, c'est-à-dire par *E*.

§ 6.

**Établissement de la première équation fondamentale.**

Soit donné un corps, et supposons connu son état quant à la température, au volume, etc. Si l'on communique à ce corps une quantité de chaleur infiniment petite  $dQ$ , il s'agit de savoir quel effet elle produit, et ce qu'elle devient.

D'une part, elle peut servir à accroître la quantité de chaleur réellement existante dans le corps ; d'autre part, si le corps subit un changement d'état par suite de la chaleur reçue, changement qui suppose certaines forces vaincues, elle peut être consommée par sa transformation dans le travail nécessaire pour vaincre ces résistances. Si nous représentons par  $H$  la quantité de chaleur existante dans le corps, ou, plus brièvement, le *contenu de chaleur* du corps, par  $dH$  l'accroissement infiniment petit de cette quantité, et par  $dL$  le travail infiniment petit effectué dans le changement d'état, nous pourrions écrire l'équation :

$$dQ = dH + dL. \quad (I)$$

Les forces dont il s'agit dans la production du travail se partagent en deux classes : en premier lieu, les actions que les atomes du corps exercent entre eux, et qui dépendent, par conséquent, de la nature même du corps ; en second lieu, celles qui proviennent des influences étrangères auxquelles le corps est soumis. C'est d'après la nature de ces deux classes de forces qui sont à vaincre, que j'ai divisé le travail effectué par la chaleur en travail *intérieur* et en travail *extérieur*. Si nous représentons ces deux quantités de travail par  $dJ$  et  $dW$ , nous devons poser :

$$dL = dJ + dW, \quad (2)$$

et l'équation précédente deviendra par là :

$$dQ = dH + dJ + dW. \quad (II)$$

### § 7.

#### Rôles distincts des quantités J, W et H.

Le travail intérieur et le travail extérieur sont soumis à des lois essentiellement différentes.

Pour ce qui regarde le travail *intérieur*, on voit à première vue que, lorsqu'un corps, partant d'un certain état initial, parcourt une série de modifications, et revient enfin à son état premier, les quantités de travail intérieur qui auront été effectuées pendant ces modifications doivent se détruire mutuellement. Car, si l'on obtenait comme reste une certaine quantité de travail intérieur, positive ou négative, celle-ci devrait produire, ou bien une quantité de travail extérieur opposée, ou bien une variation dans la quantité de chaleur existante; et comme on pourrait répéter le même cycle indéfiniment, on arriverait, suivant le signe, dans le premier cas, à créer continuellement de rien du travail ou de la chaleur, et dans l'autre cas, à perdre continuellement du travail ou de la chaleur, sans aucune compensation. Or, ce sont là deux résultats qui seront généralement reconnus impossibles. Si donc, à chaque retour du corps à son état initial, le travail intérieur devient nul, il s'ensuit en outre que, dans un changement quelconque d'état du corps, le travail intérieur est complètement déterminé par l'état initial et l'état final, sans qu'il soit nécessaire de connaître la manière dont le corps a passé de l'un de ces états à l'autre. Si l'on imagine, en effet,

que le corps ait passé de différentes manières d'un état à l'autre, et qu'il ait toujours été rétabli d'une seule et même manière dans son premier état, il se sera produit, dans les premiers changements effectués de diverses manières, des travaux intérieurs qui seront détruits par un seul et même travail intérieur effectué pendant le retour au premier état, ce qui n'est possible que si ces travaux sont égaux entre eux.

D'après cela, nous devons admettre que les forces intérieures ont un *ergal*, qui est une grandeur complètement déterminée par l'état actuel du corps, sans qu'on ait besoin de connaître la manière dont il est arrivé à cet état. Alors le travail intérieur sera représenté par l'accroissement de l'ergal, ergal que nous nommerons  $J$ ; et, pour une modification infiniment petite du corps, la différentielle  $dJ$  de l'ergal sera l'expression du travail intérieur, ce qui concorde avec la notation employée dans les équations (2) et (II).

Si nous considérons maintenant le travail *extérieur*, nous trouverons qu'il en est tout autrement de celui-ci que du travail intérieur, et qu'il peut être fort différent, lors même que l'état initial et l'état final du corps sont donnés.

Montrons - le par quelques exemples. Supposons d'abord un gaz, dont l'état est déterminé par sa température  $t$  et son volume  $v$ , et désignons par  $t_1, v_1$  les valeurs initiales de ces grandeurs, et par  $t_2, v_2$  leurs valeurs finales; nous admettrons que  $t_2 > t_1$  et  $v_2 > v_1$ . Si le changement s'effectue de telle sorte que le gaz, à la température  $t_1$ , se dilate depuis le volume  $v_1$  jusqu'au volume  $v_2$ , puis s'échauffe, sous ce volume  $v_2$ , de la température  $t_1$  jusqu'à la température  $t_2$ , le travail extérieur consistera simplement à surmonter, dans la dilatation, la pression extérieure qui correspond à la tempé-

rature  $t_1$ . Si le changement a lieu, au contraire, de telle sorte que le gaz s'échauffe d'abord, sous le volume  $v_1$ , de la température  $t_1$  à la température  $t_2$ , pour se dilater, à cette température  $t_2$ , du volume  $v_1$  au volume  $v_2$ , le travail extérieur consistera à surmonter, par la dilatation, la pression correspondante à la température  $t_2$ . Comme la dernière pression est plus grande que la première, le travail effectué sera plus grand dans le second cas que dans le premier. Si l'on suppose enfin que la dilatation et l'échauffement alternent par degrés successifs, ou qu'ils s'effectuent simultanément suivant une loi quelconque, on obtiendra chaque fois d'autres pressions, et, par conséquent, une variété indéfinie de quantités de travail, pour un même état initial et un même état final.

Voici un second exemple bien simple. Soit donné une certaine quantité de liquide à la température  $t_1$ , qu'il s'agit de convertir en vapeur saturée à une température  $t_2 > t_1$ . Cette transformation peut s'effectuer de diverses manières : le liquide peut d'abord être échauffé, sans changer d'état, jusqu'à la température  $t_2$ , et être réduit ensuite en vapeur à cette même température ; ou bien, on peut vaporiser le liquide à la température  $t_1$ , échauffer ensuite la vapeur à la température  $t_2$ , et la comprimer en même temps jusqu'à ce qu'elle soit saturée à cette température  $t_2$ . On peut enfin produire la vapeur à une température intermédiaire quelconque. Le travail extérieur, qui consiste de nouveau à surmonter, dans le changement de volume, la pression extérieure, a, dans tous ces cas, des valeurs différentes.

La distinction que nous venons d'établir, en prenant pour exemples deux corps déterminés, dans la nature des modifications qu'ils peuvent subir, peut s'exprimer d'une manière générale, en disant que le corps peut

passer, d'un état à un autre, *par différents chemins*, A cette différence peut encore s'en ajouter une autre.

Lorsque, dans un changement d'état, un corps surmonte une résistance extérieure, cette résistance peut être assez grande, pour que toute la force du corps suffise précisément pour la vaincre, ou bien elle peut être moindre. Prenons de nouveau pour exemple une certaine quantité d'un gaz, qui possède une force expansive déterminée, à une température, et sous un volume donnés. Si ce gaz se dilate, la pression extérieure qu'il doit vaincre devra, à la vérité, être inférieure à la force expansive du gaz, pour pouvoir être vaincue ; mais, ceci admis, la différence entre ces deux forces peut être aussi petite qu'on le voudra, et nous pourrons, à la limite, les supposer égales. Il peut, cependant, se présenter aussi des circonstances où cette différence est une quantité finie plus ou moins considérable. Si, par exemple, le vase, dans lequel le gaz est renfermé d'abord avec une certaine force expansive, est mis tout à coup en communication avec un espace dans lequel règne une pression moindre, ou bien avec un vase entièrement vide, le gaz surmontera dans sa dilatation une résistance extérieure moindre que celle qu'il pouvait surmonter, ou bien il n'aura aucune résistance extérieure à surmonter ; dans le premier cas, il fera un travail extérieur moindre que celui qu'il pouvait effectuer ; dans le second, il ne fera aucun travail extérieur.

Lorsque la pression et la contre-pression sont égales à chaque instant, la pression même que le gaz a surmontée dans sa dilatation peut servir à le comprimer de nouveau. Si, au contraire, la pression surmontée était moindre que la force expansive du gaz, celui-ci ne pourrait pas être comprimé de nouveau par la même pression. Cette distinction peut s'énoncer en ces termes :



dans le premier cas, la dilatation s'effectue d'une manière *réversible*; dans le second, d'une manière *non réversible*.

Nous pourrions également appliquer ces locutions à d'autres cas; dans lesquels des changements d'état s'effectuent en surmontant des résistances quelconques, et nous pourrions énoncer comme suit la distinction dont nous venons de parler, et qui est relative au travail extérieur : *Dans un changement d'état déterminé, le travail extérieur peut être bien différent, suivant que le changement d'état a lieu d'une manière réversible ou d'une manière non réversible.*

Outre les deux différentielles  $dJ$  et  $dW$  relatives au travail, il entre encore, dans le second membre de l'équation (II), une autre différentielle, celle de la quantité de chaleur réellement existante dans le corps, ou de son contenu de chaleur  $H$ . Cette quantité  $H$  jouit évidemment aussi de la propriété, que possède  $J$ , d'être déterminée du moment où l'état du corps est connu, sans qu'il soit nécessaire de connaître la manière dont le corps est arrivé à cet état.

## § 8.

### L'énergie du corps.

Comme la quantité de chaleur, réellement existante dans le corps, et le travail intérieur jouissent tous deux de la même propriété, très importante, d'être déterminés par l'état actuel du corps; comme, d'autre part, vu notre ignorance relativement aux lois qui régissent les forces intérieures des corps, nous ne connaissons généralement pas chacune de ces grandeurs en parti-

culier, mais seulement leur somme, j'ai proposé dans mon premier mémoire sur la chaleur, qui a paru en 1850<sup>1</sup>, de désigner cette somme par un signe spécial. Nous poserons en conséquence :

$$U = H + J, \quad (3)$$

de sorte que l'équation (II) deviendra :

$$dQ = dU + dW. \quad (III)$$

La fonction U, que j'ai introduite à cette occasion dans la théorie de la chaleur, a été également adoptée par d'autres auteurs qui ont écrit sur cette théorie ; la définition que j'en avais donnée<sup>2</sup> est celle-ci : si l'on part d'un certain état initial, la quantité U comprend, à la fois, et l'accroissement de la chaleur réellement existante, et la chaleur consommée par le travail intérieur ; cette définition étant un peu longue, on a proposé, de diverses parts, des dénominations plus brèves.

Dans son mémoire de 1851<sup>3</sup>, Thomson a nommé cette fonction *the mechanical energy of a body in a given state*, et Kirchhoff<sup>4</sup> lui a donné le nom de *Wirkungsfunction*. Dans son ouvrage intitulé : « Grundzüge der Mechanischen Wärmetheorie, » qui a paru en 1860, Zeuner a appelé *innere Wärme* (chaleur intérieure) du corps la quantité U multipliée par l'équivalent calorique du travail.

Relativement à ce dernier nom, j'ai eu l'occasion de faire remarquer, en 1864<sup>5</sup>, qu'il ne me semble pas répondre tout à fait à la signification de la quantité U,

1. *Ann. de Pogg.*, t. 79, p. 368 et *Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur*, premier mémoire.

2. *L. c.*, p. 385 et p. 33.

3. *Trans. de la Soc. roy. d'Édimbourg*, t. XX, p. 475.

4. *Ann. de Pogg.*, t. 103, p. 177.

5. *V. mes Mémoires*, t. 1, p. 281.

parce qu'une partie seulement de cette quantité représente de la chaleur réellement existante dans le corps, c'est-à-dire de la force vive de ses mouvements moléculaires, tandis que l'autre partie est relative à de la chaleur qui a été consommée par le travail intérieur, et qui n'existe par conséquent plus comme chaleur. Dans la seconde édition de son ouvrage, qui a paru en 1866, Zeuner a modifié cette expression et a nommé la quantité *U innere Arbeit* (travail intérieur) du corps, et je dois avouer que je ne puis pas plus me rallier à cette seconde dénomination qu'à la première, parce qu'elle me semble trop limitée dans l'autre sens. Des deux autres noms, celui d'*energy* employé par Thomson me paraît très bien convenir, puisque la quantité dont il s'agit correspond tout à fait à celle qui porte le même nom en mécanique. Je me suis donc rallié à cette dénomination, et j'appellerai, par la suite, la quantité *U*, *énergie* du corps.

Relativement à la détermination complète de l'ergal, et de l'énergie, qui renferme l'ergal, il y a du reste encore une remarque particulière à faire. Comme l'ergal représente le travail que les forces intérieures ont effectué pendant que le corps passait d'un état initial, pris pour point de départ, à son état actuel, on n'obtient une valeur complètement déterminée de l'ergal, pour ce dernier état, que si l'état initial est donné d'avance une fois pour toutes. S'il n'en est pas ainsi, on doit supposer que la fonction qui représente l'ergal renferme une constante arbitraire relative à l'état initial. Il va de soi qu'il ne sera pas toujours nécessaire d'écrire cette constante, et qu'on pourra la supposer implicitement contenue dans la fonction, aussi longtemps que celle-ci sera représentée symboliquement. Il en est de même du symbole qui représente l'énergie, lequel doit renfermer implicitement une constante arbitraire.

§ 9.

**Équations relatives aux changements d'état finis et aux cycles fermés.**

Si nous intégrons l'équation (III), relative à une modification infiniment petite, et que nous étendions l'intégrale à une modification finie, ou à une série de modifications finies successives, l'intégrale de l'un des termes pourra s'écrire immédiatement. L'énergie  $U$ , en effet, ne dépend, comme nous l'avons dit, que de l'état actuel du corps, et non de la manière dont il est arrivé à cet état. Il résulte de là que, si l'on désigne par  $U_1$  et  $U_2$  la valeur initiale et la valeur finale de  $U$ , on aura :

$$\int dU = U_2 - U_1.$$

L'intégrale de l'équation (III) peut donc s'écrire :

$$\int dQ = U_2 - U_1 + \int dW, \quad (4)$$

ou bien, si nous représentons par  $Q$  et  $W$  les deux intégrales  $\int dQ$  et  $\int dW$  qui entrent dans cette équation, et qui représentent respectivement toute la chaleur communiquée, et tout le travail extérieur effectué pendant la modification ou la série de modifications :

$$Q = U_2 - U_1 + W. \quad (4a)$$

Prenons le cas particulier d'un corps qui subit une série de modifications telles qu'elles le ramènent à son état initial. J'ai donné le nom de *cycle fermé* à une semblable série de modifications. Comme, dans ce cas, l'état final du corps est le même que son état initial, la valeur finale  $U_2$  de l'énergie est égale à sa valeur initiale  $U_1$ , et l'on a :  $U_2 - U_1 = 0$ . Les équations (4) et (4a) deviennent donc, pour un cycle fermé :

$$\int dQ = \int dW, \quad (5)$$

$$Q = W. \quad (5a)$$

Donc, dans un cycle fermé, la chaleur totale communiquée au corps (c'est-à-dire la somme algébrique de toutes les quantités de chaleur communiquées durant ce cycle, lesquelles sont, les unes positives et les autres négatives) est simplement égale à tout le travail extérieur effectué.

## § 10.

### Chaleur totale, chaleur latente et chaleur spécifique.

Auparavant, lorsqu'on regardait encore la chaleur comme une substance, et qu'on admettait que cette substance peut se présenter sous deux états différents, désignés sous les noms de *chaleur libre* et de *chaleur latente*, on avait introduit une notion dont on se servait fréquemment dans le calcul, et qu'on appelait *chaleur totale*. On entendait par là la quantité de chaleur qu'un corps devait prendre, pour passer d'un état initial donné à son état actuel, et qui, dans ce dernier état, existait chez lui, en partie comme chaleur libre, et en partie comme chaleur latente. On pensait en outre, à supposer que l'état initial fût connu, que cette quantité de chaleur était complètement déterminée par l'état actuel du corps, quelle que fût la manière dont le corps avait passé d'un état à l'autre.

Mais maintenant que nous avons trouvé dans l'équation (4<sub>a</sub>), pour la quantité de chaleur  $Q$ , que le corps a prise pour passer de l'état initial à l'état final, une expression qui renferme le travail extérieur  $W$ , nous

devons en conclure qu'il en est de même de cette quantité de chaleur que du travail extérieur, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas seulement de l'état initial et de l'état final du corps, mais aussi de la manière dont celui-ci a passé du premier état au dernier. La conception de la chaleur totale, comme d'une grandeur qui ne dépend que de l'état actuel du corps, n'est donc plus admissible, d'après la nouvelle théorie de la chaleur.

La disparition de la chaleur dans certains changements d'état, par exemple, dans la fusion et la vaporisation, s'expliquait autrefois, comme nous venons de l'indiquer, en ce que la chaleur passait à un état spécial dans lequel elle n'était plus perceptible, ni pour nos sens, ni pour le thermomètre, et prenait pour cette raison le nom de *latente*. J'ai également combattu cette explication, et j'ai affirmé que toute chaleur existante dans un corps était sensible et appréciable au thermomètre; que la chaleur disparue dans ces changements d'état des corps n'existait absolument plus comme chaleur, mais était *consommée en travail*, et que la chaleur qui réapparaissait dans les changements opposés (par exemple, la congélation et la condensation), ne sortait pas *d'une source cachée, mais était engendrée à nouveau par du travail*. C'est pourquoi j'ai proposé de remplacer l'appellation de *chaleur latente* par celle de *chaleur d'œuvre*<sup>1</sup>.

Le travail (ou l'œuvre) pour lequel la chaleur est

1. Dans les cas où il est souvent question de la chaleur d'œuvre, comme dans la vaporisation et dans la fusion, je ne vois aucun inconvénient à ce qu'au lieu des expressions de *chaleur d'œuvre de vaporisation* et *chaleur d'œuvre de fusion*, on dise simplement *chaleur de vaporisation* et *chaleur de fusion*, comme je l'ai fait dans mes mémoires.

consommée, et par lequel elle est engendrée dans la transformation inverse, peut être d'une double nature : *intérieure* ou *extérieure*. Si, par exemple, un liquide se vaporise, il faut que l'attraction des molécules soit vaincue, et, en même temps, puisque la vapeur occupe plus d'espace que le liquide, que la contre-pression extérieure soit vaincue également. Pour correspondre à ces deux parties du travail (ou de l'œuvre), on peut également décomposer la chaleur totale en deux parties que l'on appellera *chaleur d'œuvre intérieure* et *chaleur d'œuvre extérieure*.

La chaleur que l'on doit communiquer à un corps, pour l'échauffer sans modifier son état d'agrégation, était généralement considérée autrefois comme de la chaleur *libre*, ou, plus exactement, comme de la chaleur restant *réellement présente* dans le corps ; toutefois, une grande partie de cette chaleur tombe aussi dans la même catégorie que la chaleur qu'on appelait *chaleur latente*, et que j'ai proposé de nommer *chaleur d'œuvre*. En effet, à l'échauffement d'un corps se lie, en général, une modification dans l'arrangement de ses molécules ; cette modification a le plus souvent pour conséquence un changement de volume appréciable extérieurement, mais peut avoir lieu même alors que le corps ne change pas de volume. Cette modification d'arrangement exige un certain travail qui peut être en partie intérieur, en partie extérieur ; et ce travail (ou cet œuvre) consomme évidemment de la chaleur. La chaleur communiquée au corps sert donc seulement en partie à l'accroissement de la quantité de chaleur réellement existante en lui ; l'autre partie sert comme chaleur d'œuvre.

C'est par cette considération que j'ai, par exemple, cherché à expliquer la chaleur spécifique remarquable-

ment grande de l'eau à l'état liquide, chaleur spécifique beaucoup plus considérable que celle de la glace et de la vapeur d'eau<sup>1</sup>; j'ai admis, en effet, qu'une grande partie de la chaleur qui est communiquée à l'eau pour l'échauffer est consommée dans la diminution de la cohésion et sert ainsi comme chaleur d'œuvre.

A côté des différentes chaleurs spécifiques qui indiquent quelle est la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à un corps, pour l'échauffer suivant les divers modes (comme, par exemple, la chaleur spécifique d'un corps solide ou liquide sous la pression atmosphérique normale, et la chaleur spécifique d'un gaz sous volume constant ou sous pression constante), il est donc nécessaire de considérer encore une autre grandeur, qui indique *de combien s'accroît la chaleur réellement existante dans l'unité de poids d'un corps, c'est-à-dire la force vive du mouvement de ses plus petites particules, lorsqu'il s'échauffe d'un degré*. Nous nommons cette grandeur la *vraie capacité calorifique* du corps.

Il serait même utile de n'appliquer la dénomination de *capacité calorifique*, même sans ajouter l'épithète « *vraie* », qu'à la chaleur réellement existante dans le corps, et d'employer au contraire toujours l'expression de *chaleur spécifique*, lorsqu'on veut désigner la quantité totale de chaleur qui doit être communiquée au corps pour l'échauffer, dans n'importe quelles circonstances, et qui comprend également la chaleur d'œuvre. Mais comme, jusqu'à présent, on a regardé les locutions de *capacité calorifique* et de *chaleur spécifique* comme synonymes, il est nécessaire, pour qu'il n'y ait pas de doute sur la signification plus limitée de la première appellation, d'y ajouter le qualificatif *vraie*.

1. *Ann. de Pogg*, t. 79, p. 375 et *Mémoires sur la Théorie mécanique de la chaleur*, t. 1, p. 23.



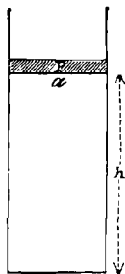
§ 11.

**Expression du travail extérieur dans un cas particulier.**

Dans l'équation (III), le travail extérieur a été représenté d'une manière générale par  $dW$ . Il n'a été fait aucune hypothèse spéciale sur la nature des forces qui agissent sur le corps et auxquelles se rapporte le travail extérieur.

Mais il est utile d'examiner en particulier un cas qui se présente très fréquemment, et qui conduit à une expression fort simple du travail extérieur : c'est celui dans lequel la seule force extérieure agissante sur le corps, ou du moins la seule force à laquelle il faille avoir égard dans la détermination du travail, est une pression qui s'exerce sur la surface du corps, qui est la même en chacun des points de celle-ci, et qui lui est partout normale (ce qui a toujours lieu pour les corps liquides et les corps gazeux, lorsqu'il n'y a pas d'autre force étrangère en jeu, et ce qui peut tout au moins avoir lieu pour les corps solides). Dans ce cas, il n'est pas nécessaire, pour déterminer le travail extérieur, d'envisager les changements de forme du corps et sa

Fig. 1.



dilatation dans les différentes directions, mais il suffit d'avoir égard à son changement total de volume.

Prenons un exemple sensible de ce cas. Soit (fig. 1) un cylindre fermé par un piston mobile P, et contenant une matière dilatable, par exemple, une certaine quantité de gaz soumis à une pression  $p$  par unité de surface. Soit  $a$  la section normale du cylindre, ou celle du

♦

piston. La pression qui agit sur le piston, et qui doit être vaincue dans le soulèvement de celui-ci, sera  $pa$ . Si la face inférieure du piston se trouvait d'abord à une hauteur  $h$  au-dessus du fond du cylindre, et s'il s'élève d'une quantité infiniment petite  $dh$ , le travail extérieur effectué sera déterminé par l'équation :

$$dW = padh.$$

Or, si  $v$  représente le volume renfermé dans le cylindre, on a :

$$v = ah,$$

et par suite :

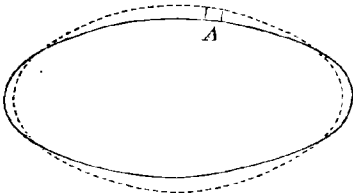
$$dv = adh,$$

de sorte que l'équation précédente devient :

$$dW = pdv. \quad (6)$$

La différentielle du travail extérieur prendra encore la même forme simple, quelle que soit la forme du corps, et son mode de dilatation, comme on le reconnaîtra aisément par les considérations suivantes.

Fig. 2.



Supposons que dans la figure 2, la ligne pleine représente la surface du corps dans son état premier, et la ligne pointillée, la surface du corps, après une modification infiniment

petite de sa forme et de son volume. Considérons sur la première surface un élément  $d\omega$  au point A. Supposons qu'une normale à cet élément rencontre la seconde surface, à une distance  $dn$  de la première,  $dn$  étant compté comme positif si l'élément de la seconde surface est extérieur au volume renfermé dans la première, et comme négatif s'il est intérieur. Imaginons, sur toute

la circonférence de l'élément  $d\omega$ , un nombre infini de normales prolongées jusqu'à la seconde surface, elles limiteront un espace infiniment petit assimilable à un prisme de base  $d\omega$  et de hauteur  $dn$ . Son volume sera donc  $d\omega dn$ . Ce volume infiniment petit est la partie de l'accroissement de volume du corps correspondant à l'élément  $d\omega$ . Si nous intégrons l'expression  $d\omega dn$  pour toute l'étendue de la surface nous aurons l'accroissement total de volume du corps, c'est-à-dire  $dv$ .

Nous pourrions donc écrire, en indiquant par l'indice  $\omega$  placé au bas du signe d'intégration, que celle-ci s'étend à toute la surface :

$$dv = \int_{\omega} dnd\omega. \quad (7)$$

Désignons en outre, comme plus haut, par  $p$  la pression sur l'unité de surface ; la pression sur l'élément de surface sera :  $p d\omega$ . La partie du travail extérieur correspondante à cet élément de surface, et qui consiste en ce que cet élément est déplacé normalement de la quantité  $dn$ , sous l'influence de la force extérieure  $p d\omega$ , sera représentée par le produit  $p d\omega dn$ . En intégrant cette expression pour toute l'étendue de la surface, nous obtiendrons le travail extérieur total,

$$dW = \int_{\omega} p dnd\omega.$$

Comme  $p$  est le même en tous les points de la surface, nous pouvons le faire sortir du signe d'intégration et écrire :

$$dW = p \int_{\omega} dnd\omega.$$

Au moyen de l'équation (7), cette égalité devient :

$$dW = p dv,$$

qui n'est autre que l'équation (6).

En substituant cette expression dans l'équation (III), celle-ci prendra la forme suivante, pour le cas où la seule force extérieure est une pression s'exerçant normalement et également en tous les points de la surface :

$$dQ = dU + pdv. \quad (IV)$$

Cette équation est la forme la plus usitée du premier principe de la théorie mécanique de la chaleur ; nous l'appliquerons d'abord à une classe de corps qui se distinguent par la simplicité des lois auxquelles ils obéissent ; pour ces corps, l'équation prendra une forme remarquablement simple, et les calculs auxquelles elle donnera lieu s'effectueront très aisément.

## CHAPITRE II.

### ÉTUDE DES GAZ PARFAITS.

---

#### § 1.

##### Etat d'agrégation des gaz.

Parmi les lois qui caractérisent l'état d'agrégation des gaz, celles de Mariotte et de Gay-Lussac, qui peuvent s'exprimer à la fois par une seule équation, méritent une attention toute spéciale. Soit donnée une unité de poids d'un certain gaz, qui occupe le volume  $v_0$  à la température de la glace fondante, et sous la pression  $p_0$  prise pour pression normale (p. ex. la pression, d'une atmosphère). Si nous désignons par  $p$  la pression et par  $v$  le volume de ce gaz à la température  $t$  (évaluée en degrés centigrades), nous aurons, en vertu de ces lois, l'équation :

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \quad (1)$$

dans laquelle la quantité  $\alpha$ , qui se nomme le coefficient de dilatation, quoiqu'elle ne se rapporte pas seulement au changement de volume mais aussi au changement de pression, *aurait* pour tous les gaz une seule et même valeur.

A la vérité, Regnault a démontré récemment, par des expériences faites avec le plus grand soin, que ces lois ne sont pas rigoureusement exactes ; toutefois les écarts sont très faibles pour les gaz les plus permanents, et ne

deviennent plus importants que pour les gaz moins réfractaires à la condensation. Il semble résulter de là que ces lois sont d'autant plus rigoureusement exactes que le gaz est plus éloigné de son point de condensation, non seulement en ce qui concerne la pression, mais aussi relativement à sa température. On peut donc, vu que l'exactitude de ces lois pour les gaz permanents est déjà assez grande dans leur état ordinaire, pour qu'on puisse la regarder comme parfaite dans la plupart des recherches, imaginer, pour chaque gaz, un état limite, dans lequel l'exactitude de ces lois est réellement rigoureuse ; c'est cet état idéal que nous supposerons atteint par la suite, et nous désignerons brièvement sous le nom de gaz *parfaits*, les gaz *présupposés* ainsi dans cet état.

Mais comme la quantité  $\alpha$  n'est pas tout à fait la même, d'après les déterminations de Regnault, pour tous les gaz réels, et qu'elle varie même quelque peu, suivant les circonstances, pour un seul et même gaz, il s'agit de savoir quelle est la valeur qu'il faut lui attribuer pour les gaz parfaits, chez lesquels des différences de cette nature ne peuvent plus se produire.

Tout d'abord, nous devons évidemment nous en tenir aux nombres qui ont été trouvés pour les gaz permanents. Dans les recherches que Regnault a faites sur les accroissements de pression sous volume constant, il est arrivé aux résultats suivants pour divers gaz permanents :

Air atmosphérique. . . . .	0,003665
Hydrogène . . . . .	0,003667
Azote . . . . .	0,003668
Oxyde de carbone. . . . .	0,003667.

Ces nombres présentent des différences si insignifiantes, qu'il importe assez peu sur lequel d'entre eux

on portera son choix ; mais, comme c'est sur l'air atmosphérique que Regnault a fait le plus grand nombre d'expériences, et que celles de Magnus l'ont conduit à un résultat tout à fait identique, c'est le nombre 0,003665 qui me semble mériter la préférence.

Dans d'autres recherches, faites sur les accroissements de volume sous pression constante, Regnault a trouvé une valeur de  $\alpha$  un peu différente pour l'air atmosphérique, la valeur 0,003670. Il a observé, en outre, que l'air raréfié a un coefficient de dilatation un peu plus petit, et l'air condensé un coefficient un peu plus grand que l'air à la densité ordinaire.

Cette dernière circonstance a conduit quelques physiiciens à cette conclusion que, puisque l'air raréfié se rapproche plus d'un gaz parfait que l'air à la densité ordinaire, on devait adopter pour les gaz parfaits une valeur inférieure à 0,003665. J'objecterai à cela que Regnault n'a pas observé pour l'hydrogène cette dépendance entre le coefficient de dilatation et la densité, mais qu'il a trouvé presque exactement la même valeur, alors que la densité variait du simple au triple ; qu'il a trouvé de plus que l'hydrogène, dans ses écarts des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, se comporte tout autrement que l'air atmosphérique, et même généralement d'une manière tout opposée. Dans ces circonstances, la conclusion précédente, déduite de la manière dont se comporte l'air atmosphérique, me semble un peu hasardeuse ; car on reconnaîtra certainement comme probable que l'hydrogène s'approche au moins tout autant que l'air atmosphérique de l'état de gaz parfait, et, par suite, dans les conclusions relatives à cet état, on doit avoir égard aussi bien à la manière d'être de l'hydrogène qu'à celle de l'air atmosphérique.

Je pense donc qu'aussi longtemps que de nouvelles

expériences n'auront pas donné des points d'appui plus solides à des conclusions différentes, il vaut mieux s'en tenir au nombre qu'on a trouvé, à peu près identiquement le même, à la pression d'une atmosphère, pour l'air atmosphérique et pour l'hydrogène, et poser :

$$\alpha = 0,003665 = \frac{1}{273}. \quad (2)$$

Si on représente la fraction  $\frac{1}{\alpha}$  par  $a$ , alors on pourra donner aussi à l'équation (1) la forme suivante :

$$pv = \frac{p_0 v_0}{a} (\alpha + t). \quad (3)$$

Si l'on pose encore, pour abrégé :

$$R = \frac{p_0 v_0}{a}, \quad (4)$$

$$T = a + t, \quad (5)$$

alors il vient :

$$pv = R T. \quad (6)$$

Dans cette égalité, R est une constante qui dépend de la nature du gaz, et est inversement proportionnelle à son poids spécifique. T représente la température, lorsqu'on la compte, non pas à partir de celle de la glace fondante, mais à partir d'un zéro situé plus bas de  $a$  degrés. Nous nommerons cette température, évaluée à partir de  $-a^\circ$ , la température *absolue*, nous réservant de motiver ce nom plus loin. En admettant la valeur de  $\alpha$  donnée dans l'égalité (2), nous obtiendrons :

$$\begin{cases} a = \frac{1}{\alpha} = 273 \\ T = 273 + t. \end{cases} \quad (7)$$



§ 2.

**Hypothèse additionnelle relative aux corps gazeux.**

Gay-Lussac a fait l'expérience suivante. Il a mis un ballon, rempli d'air, en communication avec un ballon vide de même capacité, de sorte que la moitié de l'air s'écoulait du premier dans le second. En mesurant alors la température de chacune de ces moitiés, et la comparant avec la température première de l'air, il a trouvé que l'air écoulé s'était échauffé, et que l'air resté dans le premier ballon s'était au contraire refroidi, mais exactement d'autant, en sorte que la température moyenne de la masse totale d'air était la même après la dilatation qu'avant. Joule<sup>1</sup>, et Regnault<sup>2</sup> ensuite, ont fait des expériences analogues avec beaucoup de soin, et sont arrivés au même résultat.

La proposition correspondante peut aussi se déduire, indépendamment de ces expériences spéciales, des propriétés déjà connues des gaz, au moyen de certaines conséquences renfermées dans mon premier mémoire, et l'on peut même tirer de là des conclusions sur le degré de son exactitude.

Les gaz, dans leur manière de se comporter, montrent, particulièrement dans la relation exprimée par la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, entre le volume, la pression et la température, une régularité si grande, que l'on est conduit à imaginer que l'attraction réciproque des molécules, qui agit dans les corps solides et liquides, a déjà disparu dans les gaz, en sorte que la chaleur, qui, dans

1. Phil. Mag. Série III, vol. 26, et Joule, *l'équivalent mécanique de la chaleur*, traduction par Spengel, § 65.

2. *Comptes rendus*, t. 36, p. 680.

les premiers, avait à surmonter pour produire une dilatation, non seulement la pression extérieure, mais encore les attractions intérieures, n'a affaire qu'à la pression extérieure dans les gaz. S'il en est ainsi, lorsqu'un gaz se dilate à température constante, il ne peut se *consommer* que la quantité de chaleur nécessaire pour produire le travail *extérieur*. De plus, on ne peut pas admettre que la quantité de chaleur *réellement existante* dans le gaz soit plus grande après sa dilatation à température constante qu'auparavant. Ceci accordé, on obtient la proposition suivante : *un gaz permanent n'absorbe, en se dilatant à température constante, que la quantité de chaleur consommée par le travail extérieur qu'il effectue.*

Naturellement, on ne peut pas attribuer à cette proposition une exactitude plus grande qu'à celle dont elle est déduite ; on doit admettre plutôt qu'elle n'est exacte pour chaque gaz qu'au même degré que la loi de Mariotte et de Gay-Lussac. C'est pour les gaz parfaits seulement qu'on peut la regarder comme rigoureuse.

C'est en ce sens que j'ai appliqué la proposition ; je l'ai combinée, comme une *hypothèse additionnelle*, avec les deux principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur, et je l'ai utilisée pour des conséquences ultérieures.

Plus tard, W. Thomson, qui d'abord n'était pas d'accord avec moi sur l'une de ces conséquences, a entrepris, en commun avec J.-P. Joule, de vérifier expérimentalement cette proposition<sup>1</sup> ; ils ont fait avec beaucoup de soin une série de recherches de nature à atteindre ce but, et dont nous traiterons plus loin avec détail, à cause de leur importance. Non seulement la proposition

1. *Phil. Transact of the Roy. Soc. of London for 1853, 1854 and 1862.*

en général s'est trouvée confirmée, mais aussi la remarque que j'avais faite sur son degré d'exactitude. Pour les gaz *permanents* sur lesquels ils ont expérimenté, l'air atmosphérique et l'hydrogène, ils ont trouvé la proposition exacte à si peu près, que les écarts peuvent être négligés dans la plupart des calculs; tandis que dans le gaz *non-permanent* qu'ils ont soumis à leurs expériences, l'acide carbonique, ils ont observé des écarts un peu plus considérables, comme on pouvait du reste s'y attendre d'après la nature de ce gaz.

On en aura donc d'autant moins de scrupule à appliquer cette proposition, comme étant aussi approximativement exacte pour les gaz permanents que l'est la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, et comme étant rigoureuse pour les gaz parfaits.

### § 3.

**Formes que prend, pour les gaz parfaits, l'équation qui exprime le premier principe fondamental.**

Reprenons l'équation (IV) :

$$dQ = dU + pdv,$$

et appliquons-la à un gaz; nous supposerons, comme plus haut, qu'il s'agit de l'unité de poids.

L'état du gaz est complètement déterminé par sa température et son volume; il le serait de même par la température et la pression, ou par la pression et le volume. Nous choisirons d'abord les deux premières grandeurs, la température et le volume, pour déterminer l'état du gaz; et nous regarderons par suite  $T$  et  $v$  comme les variables indépendantes; toutes les autres

quantités relatives à l'état du gaz seront donc des fonctions de celles-ci. En considérant l'énergie  $U$  du gaz comme étant aussi une fonction de ces variables, nous pourrons écrire :

$$dU = \frac{dU}{dT} dT + \frac{dU}{dv} dv,$$

de sorte que l'équation précédente deviendra :

$$dQ = \frac{dU}{dT} dT + \left( \frac{dU}{dv} + p \right) dv. \quad (8)$$

Cette équation, qui est applicable, sous cette même forme, non seulement à un gaz, mais aussi à tout corps dont l'état est déterminé par la température et le volume, se simplifie considérablement pour les corps gazeux, à cause de leurs propriétés particulières.

La quantité de chaleur que le gaz doit recevoir, lorsqu'il se dilate, à température constante, de la quantité  $dv$ , s'exprime d'une manière générale par  $\frac{dQ}{dv} dv$ . Comme cette quantité de chaleur, d'après l'hypothèse additionnelle mentionnée au paragraphe précédent, est égale au travail effectué par la dilatation, travail représenté par  $p dv$ , nous obtiendrons l'équation :

$$\frac{dQ}{dv} dv = p dv,$$

d'où il résulte :

$$\frac{dQ}{dv} = p.$$

D'autre part, en vertu de l'équation (8), nous avons :

$$\frac{dQ}{dv} = \frac{dU}{dv} + p,$$

et la combinaison de ces équations donne :

$$\frac{dU}{dv} = 0. \quad (9)$$

Nous devons conclure de là que l'énergie  $U$  est, pour

un gaz parfait, indépendante du volume ; qu'elle est, par suite, fonction de la température seule.

En posant, dans l'équation (8),  $\frac{dU}{dv} = 0$ , et en désignant  $\frac{dU}{dT}$  par  $C_v$ , cette équation devient :

$$dQ = C_v dT + p dv. \quad (10)$$

Cette forme d'équation montre immédiatement que  $C_v$  est la *chaleur spécifique du gaz sous volume constant*, puisque  $C_v dT$  est la quantité de chaleur qu'il faut communiquer au gaz pour l'échauffer de  $dT$ , lorsque  $dv$  est nul. Comme cette chaleur spécifique est égale à  $\frac{dU}{dT}$ , c'est-à-dire au coefficient différentiel, pris par rapport à la température, d'une fonction de la température seule, elle ne peut être *qu'une fonction de la température*.

Dans l'équation (10) entrent à la fois les trois quantités  $T$ ,  $v$  et  $p$ . Il est aisé d'éliminer l'une d'entre elles au moyen de l'équation (6) ; si nous effectuons cette élimination successivement pour chacune des trois quantités, nous obtiendrons trois formes d'équation différentes.

En éliminant  $p$ , nous aurons :

$$dQ = C_v dT + \frac{RT}{v} dv.$$

Pour éliminer  $v$ , posons :

$$v = \frac{RT}{p},$$

d'où résulte :

$$dv = \frac{R}{p} dT - \frac{RT}{p^2} dp.$$

En substituant cette expression à la place de  $dv$ , dans l'équation (10), et réduisant les deux termes en  $dT$ , nous obtiendrons :

$$dQ = (C_v + R) dT - \frac{RT}{p} dp. \quad (12)$$

Enfin, pour éliminer T, posons, en vertu de (6),

$$dT = \frac{vdp + pdv}{R},$$

l'équation (10) deviendra :

$$dQ = \frac{C_v}{R} vdp + \frac{C_v + R}{R} pdv. \quad (13)$$

#### § 4.

#### Conséquences des équations précédentes relativement aux deux chaleurs spécifiques, et transformations de ces équations.

De même qu'on voit, par l'équation (10), que la quantité  $C_v$ , qui y entre comme facteur de  $dT$ , représente la chaleur spécifique sous volume constant, on verra, par l'équation (12), que le facteur de  $dT$  qui y figure, c'est-à-dire  $C_v + R$ , représente la *chaleur spécifique sous pression constante*. Nous pourrons donc, en désignant cette dernière chaleur spécifique par  $C_p$ , écrire :

$$C_p = C_v + R; \quad (14)$$

telle est la relation qui existe entre les deux chaleurs spécifiques.

Comme R est une constante, et que  $C_v$  est, ainsi que nous l'avons vu, une fonction de la température seule, il résulte de la dernière équation que  $C_p$  est aussi une fonction de T seul.

Lorsque, pour la première fois, j'ai déduit, de la manière indiquée plus haut, de la théorie mécanique de la chaleur, la conclusion que les deux chaleurs spécifiques d'un gaz permanent sont indépendantes de sa

densité, ou, ce qui revient au même, de sa pression, et ne peuvent dépendre que de la température, et que j'ai ajouté la remarque que, probablement même, elles étaient constantes, je me suis trouvé en opposition avec les idées alors régnantes. A cette époque, on croyait établi, par les expériences de Suermann et de de la Roche et Bérard, que la chaleur spécifique des gaz dépend de la pression ; et cette circonstance, que la nouvelle théorie conduisait à un autre résultat, a fait naître de la défiance à son égard, et Holtzmann, entre autres, s'en est servi pour combattre cette théorie.

Mais quelques années plus tard, eut lieu la première publication des belles recherches de Regnault sur la chaleur spécifique des gaz<sup>1</sup>, recherches dans lesquelles l'influence de la pression et de la température sur la chaleur spécifique a été l'objet d'une attention particulière. Regnault a expérimenté, sur l'air atmosphérique, entre une et douze atmosphères, et sur l'hydrogène entre une et neuf, et il n'a trouvé aucune différence dans la chaleur spécifique. Quant à la température, il l'a fait varier dans ses expériences entre  $-30^{\circ}$  et  $+10^{\circ}$ , entre  $0^{\circ}$  et  $100^{\circ}$  et entre  $0^{\circ}$  et  $200^{\circ}$ , et ici encore il a toujours trouvé la même chaleur spécifique<sup>2</sup>. On peut donc dire, comme résultat de ses recherches, qu'entre les limites de pression et de température auxquelles ses expériences ont atteint, la chaleur spécifique des gaz permanents s'est montrée constante.

1. *Comptes rendus*, t. XXXVI, 1853; publiées plus tard au complet dans le tome second de sa *Relation des expériences*.

2. Les chiffres donnés pour l'air atmosphérique, rapportés à l'unité de chaleur habituelle, sont (*Rel. des exp.*, t. 2, p. 108) :

Entre $-30^{\circ}$ et $+10^{\circ}$	0,23771,
" $0^{\circ}$ et $100^{\circ}$	0,23741,
" $0^{\circ}$ et $200^{\circ}$	0,23751 ;

Ces chiffres peuvent être regardés comme égaux entre eux.

A la vérité, ces recherches expérimentales directes ne se rapportent qu'à la chaleur spécifique sous pression constante ; mais on n'éprouvera aucun scrupule à admettre ce même résultat pour l'autre chaleur spécifique, maintenant que l'on sait, par l'équation (14), qu'elle ne diffère de la première que d'une quantité constante. Nous traiterons donc à l'avenir, du moins pour les gaz permanents, les deux chaleurs spécifiques comme des constantes.

A l'aide de l'équation (14), on peut encore transformer les trois équations (11), (12) et (13), qui sont, pour les gaz, l'expression du premier principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur, de telle sorte qu'au lieu de la chaleur spécifique sous volume constant, elles renferment la chaleur spécifique sous pression constante, ce qui peut sembler plus utile, puisque cette dernière, étant donnée par des expériences directes, est plus fréquemment usitée que la première. Ces équations s'écrivent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ = (C_p - R) dT + \frac{RT}{v} dv, \\ dQ = C_p dT - \frac{RT}{p} dp, \\ dQ = \frac{C_p - R}{R} v dp + \frac{C_p}{R} p dv. \end{array} \right. \quad (15)$$

Enfin, on peut aussi introduire à la fois les deux chaleurs spécifiques dans les équations, en éliminant de celles-ci la quantité R, ce qui les rend plus symétriques en  $p$  et  $v$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ = C_v dT + (C_p - C_v) \frac{T}{v} dv. \\ dQ = C_p dT + (C_v - C_p) \frac{T}{p} dp. \\ dQ = \frac{C_v}{C_p - C_v} v dp + \frac{C_p}{C_p - C_v} p dv. \end{array} \right. \quad (16)$$



Dans les équations précédentes, les chaleurs spécifiques sont exprimées en unités mécaniques. Si l'on veut les évaluer en unités ordinaires de chaleur, il suffira de diviser les premières valeurs par l'équivalent mécanique de la chaleur; c'est-à-dire que, si l'on représente par  $c_v$  et  $c_p$  les chaleurs spécifiques évaluées en calories, on aura :

$$c_v = \frac{C_v}{E}; \quad c_p = \frac{C_p}{E}. \quad (17)$$

En introduisant ces notations dans l'équation (14), après en avoir divisé les deux membres par E, celle-ci devient :

$$c_p = c_v + \frac{R}{E}. \quad (18)$$

## § 5.

### **Rapport des deux chaleurs spécifiques et application de ce rapport au calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur.**

Lorsqu'un système d'ondes sonores se propagent dans un gaz, par exemple dans l'air atmosphérique, le gaz est alternativement condensé et raréfié, et la vitesse de propagation du son dépend, comme Newton l'a déjà démontré, de la manière dont la pression change dans ces variations de densité. Pour de très petits changements de densité et de pression, c'est le coefficient différentiel de la pression, pris par rapport à la densité, qui exprime le rapport de ces petits changements, de sorte que si  $\rho$  indique le poids de l'unité de volume, ce rapport est  $\frac{dp}{d\rho}$ . Par son emploi, nous obtenons, pour la vitesse

de propagation des ondes sonores, vitesse que nous appelons  $u$ , l'équation suivante :

$$u = \sqrt{g \frac{dp}{d\rho}}, \quad (19)$$

dans laquelle  $g$  est l'accélération de la pesanteur.

Pour déterminer la valeur du coefficient différentiel  $\frac{dp}{d\rho}$ , Newton a fait usage de la loi de Mariotte, d'après laquelle la pression et la densité sont proportionnelles entre elles. Il a donc posé :

$$\frac{p}{\rho} = \text{const.};$$

en différentiant cette équation, on trouve :

$$\frac{\rho dp - p d\rho}{\rho^2} = 0,$$

et, par suite :

$$\frac{dp}{d\rho} = \frac{p}{\rho}, \quad (20)$$

de sorte que l'équation (19) devient :

$$u = \sqrt{g \frac{p}{\rho}}. \quad (21)$$

Mais la vitesse du son calculée par cette formule n'a pas concordé avec l'expérience, et la raison de ce désaccord, après avoir été longtemps cherchée en vain, a été découverte par Laplace.

La loi de Mariotte n'est valable que si le changement de densité a lieu à température constante. Mais tel n'est pas le cas pour les ondes sonores, dans lesquelles toute condensation est accompagnée d'un échauffement, et toute raréfaction d'un refroidissement. Dans la condensation donc, la pression doit croître plus fort, et dans la raréfaction, elle doit diminuer plus fort que ne l'indique la loi de Mariotte. Il s'agit de savoir, cela étant,

..

comment il sera possible de déterminer la valeur du coefficient différentiel  $\frac{dp}{d\rho}$ .

Comme les condensations et les raréfactions alternent très rapidement, il ne peut y avoir, dans un temps aussi court, qu'un très faible échange de chaleur entre les parties condensées et les parties raréfiées du gaz. Si l'on néglige cet échange, on aura affaire à un changement de densité, dans lequel la masse du gaz considérée ne reçoit du dehors ni ne cède au dehors aucune chaleur; pour appliquer à ce cas les équations différentielles du paragraphe précédent, on devra donc faire  $dQ = 0$ . En posant  $dQ = 0$  dans la dernière des équations (16), par exemple, elle devient :

$$\frac{C_v}{C_p - C_v} v dp + \frac{C_p}{C_p - C_v} p dv = 0,$$

ou, en faisant disparaître le dénominateur commun :

$$C_v v dp + C_p p dv = 0.$$

Or, comme le volume  $v$ , rapporté à l'unité de poids, est inverse de la densité, nous pouvons poser :

$$v = \frac{1}{\rho}, \text{ et par suite, } dv = -\frac{d\rho}{\rho^2},$$

et l'équation précédente devient :

$$C_v \frac{dp}{\rho} - C_p \frac{p d\rho}{\rho^2} = 0;$$

nous en tirons :

$$\frac{dp}{d\rho} = \frac{C_p p}{C_v \rho}. \quad (22)$$

Cette valeur du coefficient différentiel se distingue de celle qu'on déduit de la loi de Mariotte, et qui a été donnée sous le numéro (20), en ce que le rapport des deux chaleurs spécifiques y entre comme facteur. Nous désignerons ce rapport par une seule lettre, en posant :

$$k = \frac{C_p}{C_v}. \quad (23)$$

L'équation précédente s'écrira alors :

$$\frac{dp}{d\rho} = k \frac{p}{\rho}. \quad (24)$$

En substituant cette valeur du coefficient différentiel dans l'équation (19), nous obtenons, au lieu de l'équation (21) :

$$u = \sqrt{kg \frac{p}{\rho}}. \quad (25)$$

Au moyen de cette formule, on peut calculer la vitesse  $u$  du son, lorsque  $k$  est connu. Si, au contraire, la vitesse du son est donnée par l'observation, on pourra se servir de l'équation précédente pour calculer  $k$  ; on aura alors :

$$k = \frac{u^2 \rho}{gp}. \quad (26)$$

La vitesse du son dans l'air atmosphérique a été déterminée avec beaucoup de soin par plusieurs physiciens, et les résultats auxquels ils sont arrivés sont sensiblement d'accord entre eux. D'après les expériences de Bravais et Martins<sup>1</sup>, la vitesse du son, à la température de la glace fondante, est de 332,4 mètres par seconde. Nous substituerons cette valeur dans l'équation (26), et, en même temps, nous remplacerons  $g$  par la valeur connue, 9,809. Quant à la fraction  $\frac{\rho}{p}$ , nous pouvons y choisir la pression  $p$  à volonté, pourvu que nous prenions pour la densité  $\rho$  la valeur correspondante à cette pression. Prenons, par exemple, pour  $p$  la pression d'une atmosphère. Cette pression devra être représentée dans la formule par le poids qu'elle exerce sur l'unité de surface.

1. *Ann. de Chimie*. S. III, t. 13, p. 5, et *Ann. de Pogg.*, t. 66, p. 351.

Comme ce poids est égal à celui d'un prisme de mercure qui aurait pour base un mètre carré et pour hauteur 760 millimètres, et dont le volume serait, par suite, de 760 décimètres cubes, en prenant, d'après Regnault, 13,596 pour la densité du mercure à 0°, comparée à celle de l'eau à 4°, nous obtiendrons :

$$p = 1 \text{ atm.} = 760. 13,596 = 10333.$$

Enfin,  $\rho$  doit être ici le poids d'un mètre cube d'air sous la pression d'une atmosphère et à la température de 0°; ce poids est, d'après Regnault, 1,2932 kil. En substituant ces valeurs dans l'équation (26), nous aurons :

$$k = \frac{(332,4)^2. 1,2932}{9,809. 10333} = 1,410.$$

Maintenant que la quantité  $k$  est déterminée pour l'air atmosphérique, nous pouvons nous servir de l'équation (18) pour calculer la quantité  $E$ , c'est-à-dire *l'équivalent mécanique de la chaleur*, comme Mayer l'a fait le premier. L'équation (18) donne, en effet :

$$E = \frac{R}{c_p - c_v};$$

et si nous y remplaçons la fraction  $\frac{c_p}{c_v}$ , qui est égale à  $\frac{C_p}{C_v}$ , par la lettre  $k$ , et, par suite,  $c_v$  par  $\frac{c_p}{k}$ , elle devient :

$$E = \frac{kR}{(k - 1) c_p}. \quad (27)$$

Substituons à  $k$  la valeur 1,410 trouvée plus haut, et à  $c_p$  la valeur 0,2375 trouvée par Regnault. Il ne nous restera plus à déterminer que la quantité  $R = \frac{p_0 v_0}{a}$ .

Prenons de nouveau pour  $p_0$  la pression d'une atmosphère, qui doit être exprimée, comme nous l'avons vu,

par le nombre 10333, nous aurons à prendre pour  $v_0$  le volume, mesuré en mètre cubes, d'un kilogr. d'air sous cette pression et à la température  $0^\circ$  ; ce volume est, d'après Regnault, égal à 0,7733. Pour la quantité  $a$ , enfin, nous avons adopté plus haut le nombre 273. Il résulte de là que R est déterminé pour l'air atmosphérique par l'équation :

$$R = \frac{10333 \cdot 0,7733}{273} = 29,27.$$

En substituant ces valeurs de  $k$ ,  $c_p$  et R, dans l'équation (27), nous obtenons :

$$E = \frac{1,410 \cdot 29,27}{0,410 \cdot 0,2375} = 423,8.$$

Ce nombre concorde presque exactement avec celui que Joule a trouvé par le frottement de l'eau, et qui est 423,55. On peut même dire que l'accord est plus grand qu'on ne pouvait s'y attendre d'après le degré d'exactitude des données employées dans le calcul, et qu'il y a quelque chose de fortuit dans cet accord. Celui-ci n'en fournit pas moins une confirmation évidente de l'exactitude des équations que nous venons d'établir pour les gaz.

## § 6.

### Formules diverses relatives aux chaleurs spécifiques des gaz.

Si, dans l'équation (18), on regarde la quantité E comme connue, on peut se servir de cette équation pour calculer la chaleur spécifique d'un gaz sous volume constant, au moyen de sa chaleur spécifique sous pression constante, fournie par l'expérience. Cette applica-

tion est d'une importance particulière, parce qu'on ne peut déduire de la vitesse du son, que pour un petit nombre de gaz, le rapport des deux chaleurs spécifiques ; cette vitesse n'a été déterminée, on le sait, que pour un petit nombre de gaz. L'équation (18) fournit jusqu'à présent le seul moyen de déduire, pour tous les autres gaz, la chaleur spécifique sous volume constant de la chaleur spécifique sous pression constante.

Il faut remarquer, il est vrai, que l'équation (18) n'est rigoureusement exacte que pour les gaz *parfaits* ; mais elle fournit du moins, pour les autres gaz, des résultats approchés. Il ne faut pas oublier, non plus, que l'observation de la chaleur spécifique d'un gaz sous pression constante est d'autant plus difficile, et le résultat d'autant moins certain, que le gaz est moins permanent, et qu'il s'écarte ainsi davantage des lois relatives aux gaz parfaits ; et, comme on ne peut attendre du calcul une exactitude plus grande que celle que comportent les données de l'expérience, le mode de calcul employé pourra être regardé comme tout à fait satisfaisant pour le but à atteindre.

Mettons d'abord l'équation sous la forme :

$$c_v = c_p - \frac{R}{E}. \quad (28)$$

Nous emploierons pour E la valeur 423,55. La quantité R est déterminée par l'équation (4) :

$$R = \frac{p_0 v_0}{a},$$

dans laquelle la température est supposée celle de la glace fondante. Si l'on ne pouvait pas observer le gaz à cette température, comme c'est le cas pour bien des vapeurs, on pourrait alors, par suite de l'équation (6), écrire :

$$R = \frac{pv}{T}, \quad (29)$$

où  $p$ ,  $v$  et  $T$  représentent trois valeurs correspondantes quelconques de la pression, du volume et de la température absolue.

Nous avons déjà eu l'occasion de dire que cette quantité  $R$  ne dépend de la nature du gaz, qu'en ce qu'elle est inversement proportionnelle à son poids spécifique. Si nous représentons en effet par  $v'$  le volume d'une unité de poids d'air atmosphérique à la température  $T$  et sous la pression  $p$ , et par  $R'$  la valeur de  $R$  relative à l'air atmosphérique, nous avons :

$$R' = \frac{pv'}{T}.$$

En combinant cette équation avec la précédente, il vient :

$$R = R' \frac{v}{v'}.$$

On voit aisément que la fraction  $\frac{v}{v'}$  est l'inverse du poids spécifique du gaz rapporté à l'air atmosphérique. Désignons ce poids spécifique par  $d$  ; la dernière équation deviendra :

$$R = \frac{R'}{d}. \quad (30)$$

En substituant cette valeur de  $R$  dans l'équation (28), on obtient :

$$c_v = c_p - \frac{R'}{Ed}. \quad (31)$$

La valeur désignée par  $R'$ , qui est celle de la quantité  $R$ , pour l'air atmosphérique, a été trouvée, au § 5, égale à 29,27. D'où l'on tire :

$$\frac{R'}{E} = \frac{29,27}{423,55} = 0,0691 ;$$

l'équation qui sert à déterminer la chaleur spécifique sous volume constant, sera donc simplement :



$$c_v = c_p - \frac{0,0691}{d}. \quad (32)$$

Appliquons d'abord cette équation à l'air atmosphérique, pour lequel  $d = 1$ , en accentuant pour ce cas les symboles des chaleurs spécifiques ; il viendra :

$$c'_v = c'_p - 0,0691 ; \quad (33)$$

et, si nous remplaçons  $c'_p$  par sa valeur 0,2375, nous obtenons :

$$c'_v = 0,2375 - 0,0691 = 0,1684. \quad (34)$$

Pour les autres gaz, nous donnerons à notre équation la forme suivante :

$$c_v = \frac{c_p d - 0,0691}{d}, \quad (35)$$

à cause de la facilité que nous aurons plus tard à y appliquer les valeurs, données par Regnault, pour la chaleur spécifique sous pression constante.

Les chaleurs spécifiques désignées par  $c_p$  et  $c_v$  se rapportent à l'unité de poids du gaz et à l'unité ordinaire de chaleur, c'est-à-dire à la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0° à 1° une unité de poids d'eau. On peut donc dire que, relativement à la chaleur nécessaire pour échauffer un gaz sous pression constante, ou sous volume constant, l'on *compare le gaz à l'eau en poids*.

Mais il est plus habituel de *comparer le gaz à l'air en volume*, c'est-à-dire de déterminer la chaleur spécifique de telle sorte qu'elle exprime le rapport de la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer le gaz de 1°, à celle qu'il faut pour échauffer de 1° un volume égal d'air à la même température et sous la même pression. Ce mode de comparaison est employé pour les deux chaleurs spécifiques ; pour l'une, on suppose que le gaz considéré, de même que l'air atmosphérique,

sont échauffés sous pression constante ; pour l'autre, qu'ils le sont sous volume constant. Nous désignerons par  $\gamma_p$  et  $\gamma_v$  les chaleurs spécifiques ainsi définies.

Puisque nous avons appelé  $v$ , le volume de l'unité de poids du gaz, à une température et sous une pression données, la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer de  $1^\circ$ , sous pression constante, l'unité de volume du gaz, sera  $\frac{c_p}{v}$  ; la quantité correspondante sera, pour l'air atmosphérique,  $\frac{c'_p}{v'}$ . Le quotient de ces deux quantités sera  $\gamma_p$  et nous aurons ainsi :

$$\gamma_p = \frac{c_p}{v} \frac{v'}{c'_p} = \frac{c_p}{c'_p} \frac{v'}{v} = \frac{c_p}{c'_p} d. \quad (36)$$

On obtient de même :

$$\gamma_v = \frac{c_v}{c'_v} d. \quad (37)$$

Introduisons, dans la première de ces égalités, la valeur 0,2375 de  $c'_p$  ; elle deviendra :

$$\gamma_p = \frac{c_p d}{0,2375}. \quad (38)$$

Enfin, en introduisant dans l'autre égalité la valeur 0,1684 de  $c'_v$  donnée par l'égalité (34) et l'expression donnée pour  $c_v$  par l'égalité (35), nous aurons :

$$\gamma_v = \frac{c_p d - 0,0691}{0,1684}. \quad (39)$$

§ 7.

**Calcul numérique de la chaleur spécifique sous volume constant.**

Je me suis servi des formules développées dans le paragraphe précédent, pour déduire des valeurs que Regnault a trouvées, par ses observations sur un grand nombre de gaz et de vapeurs, pour la chaleur spécifique sous pression constante, les valeurs correspondantes de la chaleur spécifique sous volume constant.

En même temps, j'ai calculé à nouveau l'une des deux séries de nombres donnés par Regnault. Ces avant a en effet exprimé de deux manières différentes la chaleur spécifique sous pression constante, et il a intitulé les deux colonnes de nombres qu'il a obtenues « *en poids* » et « *en volume* ». La *première* colonne renferme les valeurs que l'on obtient en comparant les gaz en poids avec l'eau, relativement à la quantité de chaleur nécessaire pour les échauffer, c'est-à-dire les valeurs désignées plus haut par  $c_p$ . Les nombres de la *seconde* colonne sont simplement déduits de ceux de la première en multipliant ceux-ci par les poids spécifiques respectifs, ce sont donc les valeurs du produit  $c_p d$ .

Ces derniers nombres étaient, à la vérité, ceux qu'il était le plus aisé de déduire des valeurs observées de  $c_p$ ; mais leur signification est assez compliquée. En effet, l'unité de chaleur qui y est employée est l'unité habituelle, tandis que le volume auquel ils se rapportent est celui de l'unité de poids de l'air atmosphérique, à la même température et sous la même pression que le gaz considéré. La longueur de cette définition rend difficiles et l'intelligence de ces nombres et leur application; au

reste, cette manière d'exprimer la chaleur spécifique des gaz n'a été, que je sache, employée par personne avant Regnault. Lorsqu'on envisageait les gaz quant à leur volume, on le faisait généralement en comparant la quantité de chaleur dont un volume donné de gaz a besoin pour s'échauffer, à celle dont un volume égal d'air atmosphérique a besoin dans les mêmes circonstances pour s'échauffer de la même quantité, ce que nous avons exprimé plus haut en disant que les gaz sont *comparés avec l'air, en volume*. Les nombres ainsi obtenus se distinguent par leur simplicité et montrent avec évidence les lois qui régissent les chaleurs spécifiques des gaz.

Il paraîtra donc justifié, je pense, que j'aie calculé, au lieu des valeurs du produit  $c_p d$  données par Regnault sous la rubrique « *en volume* », les valeurs de la quantité  $\gamma_p$  définie plus haut, en divisant simplement par 0,2375 celles de  $c_p d$ , comme il est indiqué par l'égalité (38).

J'ai calculé, en outre, les valeurs des quantités  $c_v$  et  $\gamma_v$  : d'après les égalités (35) et (39), il suffisait, pour cela, de retrancher du produit  $c_p d$  le nombre 0,0691 et de diviser la différence, soit par  $d$ , soit par 0,1684.

Les nombres ainsi calculés figurent dans le tableau suivant. Voici la signification des diverses colonnes de ce tableau :

COLONNE I. *Noms des gaz.*

· COLONNE II. *Composition chimique* : elle est exprimée de telle sorte que l'on y voit immédiatement la diminution de volume qui est survenue à la suite de la combinaison. On y indique, en effet, chaque fois les volumes des gaz simples qui doivent se combiner pour donner *deux* volumes du gaz composé. On a pris pour le gaz carbone le volume hypothétique qu'il faut adopter pour

pouvoir dire : un volume de gaz carbone se combine avec un volume d'oxygène pour produire l'oxyde de carbone et avec deux volumes d'oxygène pour former l'acide carbonique. Ainsi, par exemple, l'alcool est désigné dans le tableau par  $C_2H_6O$ , ce qui veut dire : deux volumes de gaz carbone hypothétique, six volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène forment deux volumes de vapeur d'alcool. Pour le gaz soufre, on a adopté, dans la détermination de son volume, le poids spécifique que Sainte-Claire Deville et Troost ont trouvé à des températures très élevées, et qui est 2,23. Dans les cinq dernières combinaisons du tableau, qui renferment du silicium, du phosphore, de l'arsenic, du titane et de l'étain, on a introduit les notations ordinaires de ces corps simples, sans avoir égard à leurs volumes à l'état gazeux, parce que ces derniers volumes sont en partie inconnus, en partie affectés de discordances qui ne sont pas suffisamment éclaircies.

COLONNE III. *Densité des gaz, d'après Regnault.*

COLONNE IV. *Chaleur spécifique sous pression constante comparée en poids avec l'eau, ou, ce qui revient au même, rapportée à l'unité de poids des gaz, et exprimée en unités habituelles de chaleur. Ce sont les nombres donnés par Regnault sous la rubrique « en poids ».*

COLONNE V. *Chaleur spécifique sous pression constante comparée en volume avec l'air; elle a été calculée en divisant par 0,2375, les nombres donnés par Regnault sous la rubrique « en volume ».*

COLONNE VI. *Chaleur spécifique sous volume constant comparée en poids avec l'eau, calculée par la formule (35).*

COLONNE VII. *Chaleur spécifique sous volume constant comparée en volume avec l'air, calculée par la formule (39).*

I.  NOMS DES GAZ.	II.  COMPO-  SITION  CHIMIQUE	III.  DENSITÉ	IV.   V.		VI.   VII.	
			CHALEUR SPÉCIFIQUE		CHALEUR SPÉCIFIQUE	
			SOUS PRESSION CONSTANTE.		SOUS VOLUME CONSTANT.	
			En poids par rapport à l'eau.	En volume par rapport à l'air.	En poids par rapport à l'eau.	En volume par rapport à l'air.
Air atmosphérique.		1	0,2375	1	0,1654	1
Oxygène . . . . .	O <sub>2</sub>	1,1056	0,21751	1,013	0,1551	1,018
Azote. . . . .	N <sub>2</sub>	0,9713	0,24380	0,997	0,1727	0,996
Hydrogène . . . . .	H <sub>2</sub>	0,0692	3,40900	0,993	2,411	0,990
Chlore . . . . .	Cl <sub>2</sub>	2,4502	0,12099	1,248	0,0928	1,350
Brome . . . . .	Br <sub>2</sub>	5,4772	0,05552	1,280	0,0429	1,395
Deutoxyde d'azote.	NO	1,0384	0,2317	1,013	0,1652	1,018
Oxyde de carbone.	CO	0,9673	0,2450	0,998	0,1736	0,997
Acide chlorhydrique.	HCl	1,2596	0,1852	0,982	0,1304	0,975
Acide carbonique. .	CO <sub>2</sub>	1,5290	0,2169	1,39	0,172	1,55
Protoxyde d'azote.	N <sub>2</sub> O	1,5241	0,2262	1,45	0,181	1,64
Vapeur d'eau . . .	H <sub>2</sub> O	0,6219	0,4505	1,26	0,370	1,86
Acide sulfureux. . .	SO <sub>2</sub>	2,2113	0,1544	1,44	0,123	1,62
Acide sulfhydrique.	H <sub>2</sub> S	1,1747	0,2432	1,20	0,184	1,29
Sulfure de carbone.	CS <sub>2</sub>	2,6258	0,1569	1,74	0,131	2,04
Gaz des marais . . .	CH <sub>4</sub>	0,5527	0,5929	1,38	0,468	1,64
Chloroforme. . . . .	CHCl <sub>3</sub>	4,1244	0,1567	2,72	0,140	3,43
Gaz oléfiant. . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,9672	0,4040	1,75	0,359	2,06
Ammoniaque . . . .	NH <sub>3</sub>	0,5894	0,5084	1,26	0,391	1,37
Benzine. . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,6942	0,3754	4,26	0,350	5,60
Huile de térében- thine . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	4,6978	0,5061	10,01	0,491	13,71
Esprit de bois. . . .	CH <sub>4</sub> O	1,1055	0,4580	2,13	0,395	2,60
Alcool . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1,5890	0,4534	3,03	0,410	3,87
Ether. . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	2,5573	0,4797	5,16	0,453	6,87
Sulfure d'éthyle. . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S	3,1101	0,4908	5,25	0,379	6,99
Chlorure d'éthyle. . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	2,2269	0,2738	2,57	0,243	3,21
Bromure d'éthyle. . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	3,7058	0,1826	2,96	0,171	3,76
Liquueur des Hol- landais . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	3,4174	0,2293	3,30	0,209	4,24
Acétone. . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2,0036	0,4125	3,48	0,378	4,50
Ether acétique. . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	3,0400	0,4008	5,13	0,378	6,82
Chlorure de silicium	Si Cl <sub>4</sub>	5,8833	0,1322	3,27	0,120	4,21
Chlorure de phos- phore . . . . .	PCl <sub>5</sub>	4,7464	0,1347	2,69	0,120	3,39
Chlorure d'arsenic.	AsCl <sub>3</sub>	6,2667	0,1122	2,96	0,101	3,77
Perchlorure de ti- tane . . . . .	TiCl <sub>4</sub>	6,6402	0,1290	3,61	0,119	4,67
Perchlorure d'étain.	SnCl <sub>4</sub>	8,9654	0,0939	3,54	0,086	4,59

§ 8.

**Intégration des équations différentielles qui sont pour les gaz  
l'expression du premier principe fondamental.**

Les équations différentielles trouvées dans les paragraphes 3 et 4, et qui expriment, sous diverses formes, le premier principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur, *ne sont pas immédiatement intégrables*, comme on le reconnaît aisément ; on devra donc les traiter de la manière exposée dans le paragraphe 3 de l'Introduction.

L'intégration peut notamment s'effectuer aussitôt que les variables qui entrent dans l'équation différentielle sont soumises à une condition qui détermine la voie de la transformation. Nous ne traiterons ici, de cette manière, que deux exemples fort simples, dont les résultats sont importants pour les recherches ultérieures.

1) Supposons que le gaz change de volume *sous pression constante*, et déterminons la quantité de chaleur nécessaire à cette fin.

Choisissons, pour ce cas, parmi les équations précédentes, l'une de celles qui renferment  $p$  et  $v$  comme variables indépendantes, par exemple, la dernière des équations (15) :

$$dQ = \frac{C_p - R}{R} v dp + \frac{C_p}{R} p dv.$$

Comme la pression  $p$  reste constante, nous poserons  $p = p_1$  et  $dp = 0$ , de sorte que l'équation précédente devient :

$$dQ = \frac{C_p}{R} p_1 dv,$$

et celle-ci donne, par l'intégration, si nous désignons par  $v_1$  la valeur initiale de  $v$  :

$$Q = \frac{C_p}{R} p_1 (v - v_1). \quad (40)$$

2) Supposons que le gaz change de volume à *température constante*, et déterminons la quantité de chaleur nécessaire à cette fin.

Choisissons, dans ce cas, une équation qui renferme  $T$  et  $v$  comme variables indépendantes, par exemple, l'équation (11) :

$$dQ = C_v dT + \frac{RT}{v} dv.$$

Posons  $T = T_1$  et  $dT = 0$  ; nous aurons :

$$dQ = RT_1 \frac{dv}{v},$$

et, par l'intégration :

$$Q = RT_1 l \frac{v}{v_1}, \quad (41)$$

formule dans laquelle  $l$  désigne les logarithmes népériens. De là résulte d'abord le théorème : *Lorsqu'un gaz change de volume sans changer de température, les quantités de chaleur reçues ou cédées sont en progression arithmétique, si les volumes sont en progression géométrique.*

Remplaçons  $R$  par  $\frac{p_1 v_1}{T_1}$ , nous aurons :

$$Q = p_1 v_1 l \frac{v}{v_1}, \quad (42)$$

Si l'on entend cette équation en ce sens qu'elle ne se rapporte pas justement à l'unité de poids du gaz, mais à une masse de celui-ci telle qu'elle ait le volume  $v_1$  sous la pression  $p_1$ , et qu'elle passe ensuite à température constante du volume  $v_1$  au volume  $v$ , cette équation ne



renfermera plus aucune quantité relative à la nature particulière du gaz. La chaleur reçue est donc *indépendante de la nature du gaz*. Elle ne dépend pas non plus de la température, mais seulement de la pression, puisqu'elle est *proportionnelle à la pression initiale*.

Une autre application des équations données dans les paragraphes 3 et 4, consiste à faire une hypothèse relativement à la chaleur communiquée au gaz pendant son changement d'état, et à rechercher, dans ce cas, la marche de ce changement.

L'hypothèse à la fois la plus simple et la plus importante de cette espèce consiste à admettre *que le gaz ne reçoit ni ne perd de chaleur pendant le changement*. On peut imaginer que le gaz se trouve dans une enveloppe imperméable à la chaleur, ou que le changement s'effectue si rapidement, que, pendant qu'il s'opère, il ne puisse y avoir aucun échange appréciable de chaleur.

En suite de cette hypothèse, nous aurons à poser  $dQ = 0$ . Faisons-le dans les équations (16).

La *première* de ces équations devient alors :

$$C_v dT + (C_p - C_v) \frac{T}{v} dv = 0.$$

Divisons par T et par  $C_v$ , et représentons, comme plus haut, par  $k$  la fraction  $\frac{C_p}{C_v}$ . L'équation deviendra :

$$\frac{dT}{T} + (k - 1) \frac{dv}{v} = 0.$$

On en tire, par l'intégration :

$$kT + (k - 1) \ln v = \text{Const.},$$

ou

$$Tv^{k-1} = \text{Const.}$$

Si nous désignons par  $T_1$  et  $v_1$  les valeurs initiales de T et de  $v$ , et que nous éliminions la constante arbitraire, nous aurons :

$$\frac{T}{T_1} = \left( \frac{v_1}{v} \right)^{k-1}. \quad (43)$$

En appliquant cette formule à l'air atmosphérique, et en posant, dans ce cas,  $k = 1,410$ , on pourra calculer la variation de température correspondante à une variation donnée du volume. Supposons, par exemple, qu'on ait pris une certaine quantité d'air, à la température de la glace fondante, sous une pression quelconque, et que le volume de cette quantité d'air soit réduit de moitié, soit par une compression dans une enveloppe imperméable à la chaleur, soit par une compression très rapide ; on aura :  $T_1 = 273$  ; et  $\frac{v}{v_1} = 2$  ; il vient

ainsi : 
$$\frac{T}{273} = 2^{0,410} = 1,329,$$

d'où résulte :

$$T = 273 \cdot 1,329 = 363,$$

ou bien si  $t$  est la température comptée à partir de la glace fondante :

$$t = T - 273 = 90^\circ.$$

En effectuant les mêmes calculs pour des réductions de volume au  $\frac{1}{4}$  et au  $\frac{1}{10}$  du volume primitif, on obtient les résultats consignés ci-dessous en même temps que le précédent :

$\frac{v}{v_1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{10}$
$\frac{T}{273}$	1,329	1,765	2,570
T	363	482	702
$t$	90°	209°	429°

Pose-t-on dans la *deuxième* des équations (16),  $dQ = 0$ , il vient :

$$C_p dT + (C_v - C_p) \frac{T}{p} dp = 0.$$

Cette équation diffère simplement de la précédente, en ce que  $p$  a pris la place de  $v$  et que les quantités  $C_v$  et  $C_p$  sont permutées entre elles. On obtiendra donc comme plus haut :

$$\frac{T}{T_1} = \left( \frac{p_1}{p} \right)^{\frac{1}{k}-1}$$

d'où il résulte :

$$\left( \frac{T}{T_1} \right)^k = \left( \frac{p}{p_1} \right)^{k-1}. \quad (44)$$

La *dernière* des équations (16), lorsqu'on y fait  $dQ = 0$ , nous ramène à l'équation déjà traitée au § 5 :

$$\frac{C_v}{C_p - C_v} v dp + \frac{C_p}{C_p - C_v} p dv = 0,$$

laquelle devient :

$$\frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} = 0,$$

et donne par l'intégration :

$$\frac{p}{p_1} = \left( \frac{v_1}{v} \right)^k. \quad (45)$$

## § 9.

### Détermination du travail extérieur qui a lieu dans les changements de volume d'un gaz.

Une grandeur, sur laquelle nous devons encore porter notre attention, dans la dilatation des gaz, est le *travail extérieur* produit par cette dilatation ; l'élément de ce travail a été déterminé par l'équation (6) du chapitre précédent, savoir :

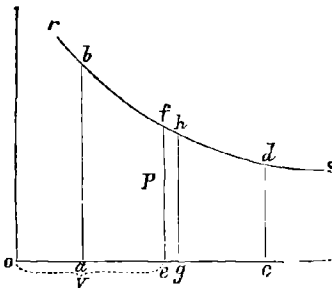
$$dW = p dv.$$

Ce travail peut se représenter graphiquement d'une manière très *nette*. Pour cela, nous choisirons un système de coordonnées rectangulaires dont l'abscisse est le volume  $v$ , et l'ordonnée la pression  $p$ . Si l'on imagine que  $p$  est exprimée en fonction de  $v$  d'une manière quelconque, c'est-à-dire que :

$$p = f(v),$$

cette équation sera celle d'une courbe, dont les ordonnées sont les valeurs de  $p$  correspondantes à celles de  $v$ , et que nous appellerons *courbe de pression*. Soit  $rs$

Fig. 3.



cette courbe (fig. 3) ; si  $oe$  représente le volume  $v$  à un instant quelconque, l'ordonnée  $ef$  sera la pression  $p$  au même instant. Soit  $eg$ , un élément de volume infiniment petit  $dv$  ; élevons l'ordonnée  $gh$ , nous obtiendrons un trapèze infiniment petit  $efhg$ , dont la surface

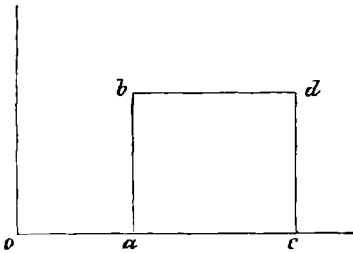
représentera le travail effectué pendant la dilatation infiniment petite, et ne différera du produit  $p dv$  que d'un infiniment petit du second ordre, qui est négligeable. On peut en dire de même de chaque dilatation infiniment petite, et l'on voit par là que, dans une dilatation finie qui s'étend du volume  $v_1$ , représenté par l'abscisse  $oa$ , jusqu'au volume  $v_2$ , représenté par  $oc$ , le travail extérieur, donné par la formule :

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (46)$$

est représenté par l'aire du trapèze curviligne  $abdc$ , limité par le segment d'abscisse  $ac$ , les deux ordonnées  $ab$ ,  $cd$  et l'arc  $bd$ .

Pour pouvoir effectuer l'intégration indiquée dans l'équation précédente, il faut que l'on connaisse la fonction de  $v$ , par laquelle est déterminée la pression  $p$ . Pour ce motif, reprenons les exemples que nous avons traités plus haut.

Fig. 4.



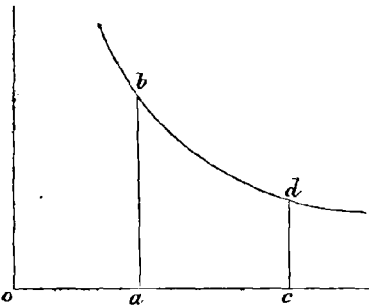
Supposons d'abord que la pression  $p$  soit constante. La courbe de pression est alors une droite parallèle à l'axe des abscisses, et le trapèze  $abdc$  est ainsi un rectangle (fig. 4) dont l'aire est égale au produit des côtés  $ac$  et  $ab$ ; et en effet, l'équation (46) donne, si la pression constante est désignée par  $p_1$  :

$$W = p_1 (v_2 - v_1). \quad (47)$$

En second lieu, supposons que la dilatation du gaz ait lieu à température constante. Entre le volume et la pression nous aurons alors la relation donnée par

la loi de Mariotte :  
 $pv = \text{Const.}$

Fig. 5.



La forme de cette équation montre que, dans ce cas, la courbe de pression est une hyperbole équilatère (fig. 5), qui a les axes coordonnés pour asymptotes. Une courbe de pression, telle qu'elle satisfasse à la

condition que la température soit constante, a reçu le nom de courbe *isotherme*.

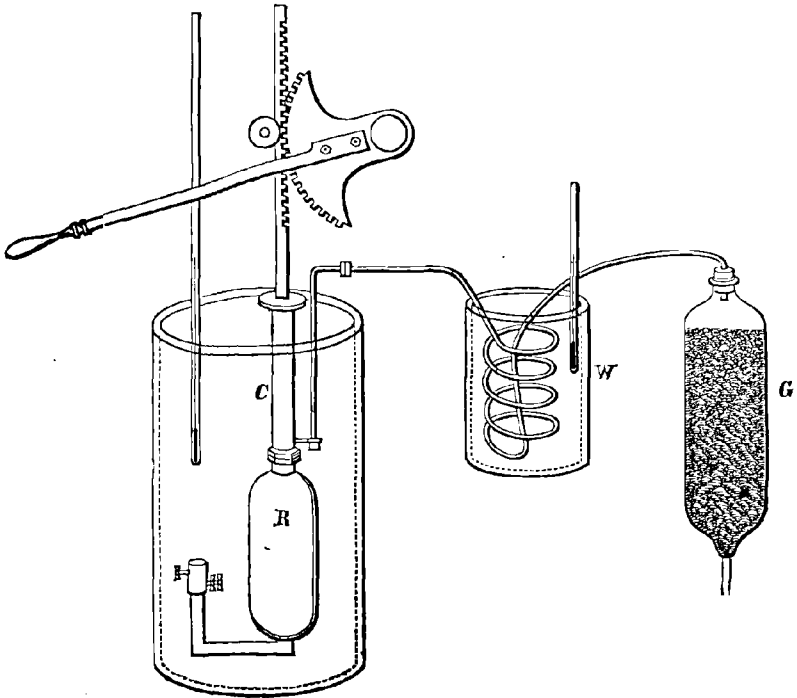
Pour effectuer l'intégration, nous substituerons, en vertu de l'équation précédente, dans laquelle nous remplaçons la constante par  $p_1 v_1$ , à  $p$  la valeur  $\frac{p_1 v_1}{v}$ , la formule (46) donnera alors :

$$W = p_1 v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1 v_1 \log \frac{v_2}{v_1}. \quad (48)$$

On voit que cette valeur de  $W$  est identique à celle que nous avons donnée pour  $Q$  sous le n° (42). La raison en est que le gaz, en se dilatant à température constante, n'absorbe que la quantité de chaleur qui est consommée par le travail extérieur.

Joule a fait usage de l'équation (48) dans l'une de ses déterminations de l'équivalent mécanique de la chaleur. Il a comprimé dans un réservoir fixe, au moyen d'une pompe, de l'air atmosphérique jusqu'au dixième et jusqu'au vingtième de son volume. Le réservoir et la pompe plongeaient dans l'eau, de sorte que toute la chaleur qui était produite par le mouvement de la pompe, pouvait être mesurée par l'échauffement de l'eau. L'appareil qu'il a employé est représenté par la figure 6 ; R est le réservoir, et C la pompe. Le vase G servait, comme on le voit, à sécher l'air, et le vase W, muni d'un serpentín, à donner à l'air une température bien déterminée, avant son entrée dans la pompe. Joule a retranché, de la chaleur mesurée au calorimètre, la partie engendrée par le frottement seul de la pompe ; il l'a déterminée en faisant marcher la pompe pendant le même temps sous la même pression moyenne, mais sans laisser accès à l'air extérieur, et en observant la chaleur produite. Il a regardé alors la chaleur excé-

Fig. 6.



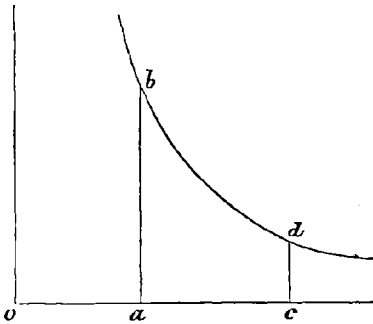
dante comme celle due à la compression de l'air, et il l'a comparée au travail employé pour la compression, calculé par la formule (48). Deux séries d'expériences lui ont donné, comme moyenne, la valeur de 444 pour l'équivalent mécanique de la chaleur.

Cette valeur ne concorde pas, il est vrai, entièrement avec la valeur 424 trouvée par le frottement de l'eau, ce qui tient sans doute aux causes plus grandes d'erreur dont sont entachées les expériences faites sur l'air. Il n'en est pas moins certain, qu'à l'époque où le théorème de l'invariabilité, dans toutes les

circonstances, du travail nécessaire pour produire une certaine quantité de chaleur, n'était pas encore bien établi, l'accord des valeurs, trouvées par des procédés tout à fait différents, était assez grand pour contribuer à la confirmation du théorème.

Admettons, comme troisième hypothèse pour déterminer le travail, que le gaz change de volume dans une enveloppe imperméable à la chaleur, ou, ce qui revient au même, que le changement s'effectue si rapidement que, pendant qu'il s'opère, il ne puisse y avoir aucun échange appréciable de chaleur.

Fig. 7.



entre la pression et le volume est exprimée par l'équation (45) :

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^k,$$

la courbe de pression, représentée par cette équation (fig. 7) descend plus rapidement que celle de la fig. 5. Rankine a donné à ces courbes de pression

particulières, qui correspondent à la dilatation dans une enveloppe imperméable à la chaleur, le nom de courbes *adiabatiques* (de διαβιβειν, traverser). Gibbs a proposé (*Trans. of the Connecticut Acad.*, vol. II, p. 309) le nom de courbes *isentropiques*, parce que, pendant la dilatation, l'entropie, grandeur dont il sera question plus bas, est constante. J'adopterai cette dernière dénomination, parce qu'il est très utile et qu'il est, du reste, assez général, de dénommer de telles courbes d'après la grandeur qui reste constante pendant la durée du phénomène qu'elles représentent.



Pour effectuer, dans ce cas, l'intégration, posons, en vertu de l'équation précédente :

$$p = p_1 v_1^k \frac{1}{v^k},$$

l'équation (46) deviendra :

$$W = p_1 v_1^k \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^k} = \frac{p_1 v_1^k}{k-1} \left( \frac{1}{v_1^{k-1}} - \frac{1}{v_2^{k-1}} \right),$$

ou bien :

$$W = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} \right]. \quad (49)$$

## CHAPITRE III.

### SECOND PRINCIPE FONDAMENTAL DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

---

#### § 1.

##### **Étude d'un cycle fermé d'une nature spéciale.**

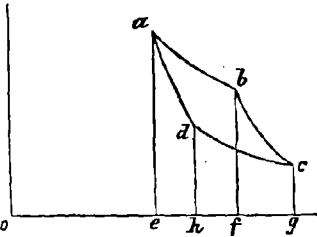
Afin de pouvoir déduire et démontrer le second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur, nous commencerons par poursuivre, dans toutes ses parties, un cycle fermé d'une nature particulière, et par le représenter graphiquement de la manière dont nous avons fait usage plus haut.

Dans ce dernier but, nous supposerons que l'état du corps variable est déterminé par son volume  $v$  et sa pression  $p$ , et nous emploierons un système de coordonnées rectangulaires planes, dont l'abscisse représente le volume, et l'ordonnée, la pression. Alors chaque point du plan correspond à un certain état du corps, dans lequel le volume et la pression ont les mêmes valeurs que l'abscisse et l'ordonnée du point. En outre, toute modification du corps est représentée par une ligne dont le point initial et le point final déterminent l'état initial et l'état final du corps, et dont la marche indique de quelle manière la pression varie avec le volume.

Soit donné, dans la figure 8, par le point  $a$ , l'état

initial du corps, à partir duquel commence le cycle

Fig. 8.



fermé, c'est-à-dire que l'abscisse  $oe = v_1$  représente le volume initial, et l'ordonnée  $ea = p_1$  la pression initiale. Ces deux quantités déterminent en même temps la température initiale, que nous appelons  $T_1$ .

Supposons d'abord que le corps se dilate, tandis que sa température reste constante. Comme il se refroidirait pendant sa dilatation, si on ne lui communiquait aucune chaleur, nous admettrons qu'il est mis en communication avec un corps  $K_1$ , servant de réservoir de chaleur, et ayant une température  $T_1$ , qui ne varie pas sensiblement pendant la durée de l'opération. Le corps variable est censé recevoir de celui-ci, pendant la dilatation, la quantité de chaleur nécessaire pour conserver la même température  $T_1$ .

La courbe qui représente la pression, pendant cette dilatation, est un arc de courbe *isotherme*. Afin de donner, dans la représentation graphique, à cette courbe et aux autres courbes qui pourront se présenter, des formes déterminées, nous dessinerons la figure telle qu'elle existerait pour un gaz parfait, sans toutefois limiter notre étude à un corps déterminé. Alors la courbe isotherme, comme nous l'avons dit, est une hyperbole équilatère, et, si le corps se dilate du volume  $oe = v_1$ , jusqu'au volume  $of = V_1$ , nous obtiendrons l'arc  $ab$  de cette hyperbole.

Lorsque le volume  $V_1$  est atteint, supposons que le corps  $K_1$  soit enlevé, et laissons le corps variable continuer à se dilater de lui-même, sans lui communiquer

de chaleur. Alors sa température va s'abaisser, et nous obtenons comme courbe de pression une courbe *isentropique* qui descend plus rapidement que la courbe isotherme. Supposons que cette dilatation s'effectue jusqu'au volume  $og = V_2$ . Soit  $T_2$  la température plus basse atteinte en ce moment.

Maintenant, comprimons le corps, pour le ramener à son volume primitif. Tout d'abord, supposons une compression à la température constante  $T_2$ ; pour cela, nous imaginerons le corps variable mis en communication avec un corps  $K_2$ , de température  $T_2$ , servant de réservoir de chaleur, et auquel le corps variable cède, pendant la compression, la quantité de chaleur voulue pour conserver la température  $T_2$ . La courbe de pression, correspondante à cette compression, est de nouveau une courbe isotherme, et, dans le cas particulier d'un gaz parfait, une autre hyperbole équilatère; dans la compression du corps jusqu'au volume  $oh = v_2$ , nous aurons l'arc  $cd$ .

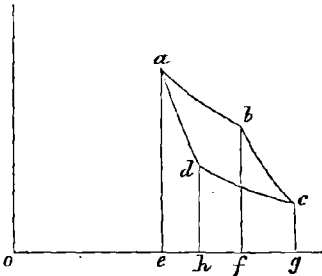
Supposons enfin que la dernière compression, qui ramène le corps variable à son volume initial, ait lieu en dehors de l'influence du corps  $K_2$ , en sorte que la température s'élève, et que la pression croît suivant une courbe isentropique. Supposons maintenant que le volume  $oh = v_2$ , atteint par la première compression, soit choisi de telle sorte que la compression qui commence alors, pour atteindre au volume  $oe = v_1$ , suffise précisément pour ramener la température de  $T_2$  à  $T_1$ . Alors, si, en même temps que le volume initial, la température initiale est aussi atteinte, la pression doit reprendre aussi sa valeur initiale, et la dernière courbe de pression aboutira au point  $a$ . Le corps est donc revenu à son état initial, représenté par la position du point  $a$ , et le cycle fermé est accompli.

§ 2.

Résultat du cycle fermé.

Pendant les deux dilatations du corps variable, qui ont eu lieu dans le cours du cycle, la pression extérieure doit être vaincue, et, par suite, il y a du travail extérieur produit ; pendant les deux compressions, au contraire, il y a du travail extérieur consommé. Ces quantités de travail se lisent immédiatement sur la figure que nous reproduisons ici. Le travail effectué pendant la dilatation  $ab$  est représenté par le quadrilatère  $ea$

Fig. 9.



pendant la dilatation  $ab$  est représenté par le quadrilatère  $ea$

et, dans la dilatation  $bc$ , par le quadrilatère  $fbcg$ . Le travail, consommé pendant la compression  $cd$ , est représenté par le quadrilatère  $gcdh$ , et pendant la compression  $da$ , par le quadrilatère  $hdae$ . Ces dernières quantités de travail sont moindres que les deux premières, à cause de la température plus basse à laquelle s'effectuaient les compressions, et de la pression plus faible qui en résultait ; et, si nous les retranchons de ces premières, il y aura un excédent de travail extérieur effectué, qui est représenté par le quadrilatère  $abcd$ , et que nous appellerons  $W$ .

A ce gain de travail extérieur, doit correspondre, conformément à l'équation (5<sub>a</sub>) du chapitre I, une quantité de chaleur consommée  $Q$ , qui lui est égale en valeur. Or, le corps variable  $a$ , pendant la première dilatation

représentée par  $ab$ , reçu du corps  $K_1$ , avec lequel il était en contact, une certaine quantité de chaleur que nous nommerons  $Q_1$  ; pendant la première compression, représentée par  $cd$ , il a cédé au corps  $K_2$ , avec lequel il était en contact, une certaine quantité de chaleur  $Q_2$ . Pendant la seconde dilatation  $bc$ , et la seconde compression  $da$ , le corps variable n'a reçu ni cédé de chaleur. Mais puisque, pendant toute la durée du cycle, une quantité de chaleur  $Q$  a été consommée en travail, celle que le corps variable a reçue,  $Q_1$ , doit être plus grande que celle qu'il a cédée,  $Q_2$ , de la quantité  $Q$ .

Nous pouvons donc poser :

$$Q_1 = Q_2 + Q, \quad (1)$$

et, par suite, séparer la quantité de chaleur  $Q_1$ , que le corps variable a reçue du corps  $K_1$ , en deux parties, dont l'une,  $Q$ , est transformée en travail, tandis que l'autre,  $Q_2$ , est restituée comme chaleur au corps  $K_2$ . Comme, sous tous les autres rapports, l'état initial est rétabli à la fin du cycle fermé, et que, par suite, toute modification, qui a eu lieu dans une partie du cycle, est compensée par une modification contraire qui s'est présentée dans l'autre partie du cycle, nous pourrions exprimer de la manière suivante, le résultat de celui-ci : *L'une,  $Q$ , des quantités de chaleur provenant du corps  $K_1$ , est transformée en travail, et l'autre,  $Q_2$ , a passé du corps  $K_1$  au corps plus froid  $K_2$ .*

Nous pouvons également effectuer, en sens inverse, tout le cycle fermé décrit plus haut. Partons de nouveau de l'état représenté par le point  $a$ , état dans lequel le corps variable a le volume  $v_1$  et la température  $T_1$  ; imaginons que le corps se dilate d'abord, sans recevoir de chaleur, jusqu'au volume  $v_2$ , et décrive ainsi la courbe  $ad$  ; sa température s'abaissera de  $T_1$  à  $T_2$  ;

imaginons ensuite qu'il soit mis en communication avec le corps  $K_2$  et qu'il se dilate ainsi, à température constante  $T_2$ , de  $v_2$  à  $V_2$ , en décrivant la courbe  $dc$ , il aura reçu de la chaleur du corps  $K_2$  ; qu'il soit ensuite comprimé, sans soustraction de chaleur, de  $V_2$  à  $V_1$ , en décrivant ainsi la courbe  $cb$ , et que sa température s'élève en même temps de  $T_2$  à  $T_1$  ; enfin, qu'étant mis en contact avec le corps  $K_1$ , il soit comprimé du volume  $V_1$  au volume initial  $v_1$ , à la température constante  $T_1$ , et en cédant de la chaleur au corps  $K_1$  ; il décrira ainsi la courbe  $ba$ .

Dans ce cycle inverse, les quantités de travail, représentées par les quadrilatères  $eadh$  et  $hdcg$ , sont effectuées, ou positives, et les quantités de travail représentées par les quadrilatères  $gbcf$  et  $fbae$ , sont consommées, ou négatives. Les quantités consommées, sont donc plus grandes que les quantités effectuées ; et, par suite, le reste, représenté par le quadrilatère  $abcd$  est, dans ce cas, du travail *consommé*.

En outre, le corps variable a reçu, du corps  $K_2$ , la quantité de chaleur  $Q_2$ , et a cédé au corps  $K_1$  la quantité de chaleur  $Q_1 = Q_2 + Q$ . Des deux parties dont se compose  $Q_1$ , l'une,  $Q$ , correspond au travail consommé ; et a été produite par lui, tandis que l'autre,  $Q_2$ , a passé du corps  $K_2$  au corps  $K_1$ . Nous pourrions donc indiquer, en ces termes, le résultat du cycle inverse : *La quantité de chaleur  $Q$  a été produite par du travail, et cédée au corps  $K_1$ , et la quantité de chaleur  $Q_2$  a passé du corps plus froid  $K_2$  au corps plus chaud  $K_1$ .*

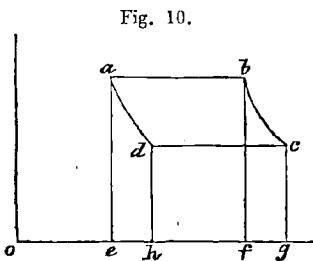
§ 3.

**Cycle fermé d'un corps consistant en liquide et en vapeur.**

Au paragraphe précédent, quoique, dans la description du cycle, nous n'ayons fait aucune hypothèse restrictive sur la nature du corps variable, nous avons cependant représenté graphiquement le cycle, comme s'il s'agissait d'un gaz parfait ; il ne sera peut-être pas inutile d'étudier à nouveau le cycle fermé, pour un corps d'une autre nature, afin de voir de quelle manière son image peut se modifier avec la nature du corps. Nous choisirons, dans ce but, un corps dont toutes les parties ne sont pas dans le même état d'agrégation, mais qui est en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur au maximum de densité.

Supposons donc un liquide contenu dans un vase à parois extensibles, mais ne remplissant qu'une partie du vase, tandis que l'autre partie est occupée par la vapeur à la densité maximum qui correspond à la température

actuelle  $T_1$ . Soit (fig. 10)



$oe$  le volume total du corps, et  $ea$  la pression de la vapeur. Supposons que le vase cède à la pression et se dilate, tandis que le liquide et la vapeur sont en contact avec un corps  $K_1$  à température constante

$T_1$ . A mesure que le volume augmente, il s'évapore plus de liquide, mais la chaleur consommée par ce changement d'état est toujours remplacée par le corps  $K_1$ , en sorte que la température reste invariable



et, avec elle, la pression de la vapeur. La courbe isotherme, qui se rapporte à cette dilatation est donc une parallèle à l'axe des abscisses. Lorsque le volume total se sera ainsi accru de  $oe$  à  $of$ , il aura été produit un travail extérieur représenté par le rectangle  $ebf$ .— Enlevons maintenant le corps  $K_1$  et laissons le vase se dilater encore davantage, sans recevoir ni perdre de chaleur. La vapeur existante va se dilater ; d'autre vapeur va se produire en même temps et, par suite, la température s'abaissera et la pression décroîtra. Admettons que ceci ait lieu jusqu'au moment où la température ait passé de  $T_1$  à  $T_2$ . Le volume sera devenu  $og$ . Si la diminution de pression survenue pendant cette dilatation est représentée par la courbe  $bc$ , qui est une courbe isentropique, le travail extérieur produit sera  $fbcg$ .

Comprimons maintenant le vase pour ramener le liquide et la vapeur sous leur volume premier  $oe$  ; admettons que cette compression s'effectue en partie au contact d'un corps  $K_2$ , de température  $T_2$ , qui reçoive toute la chaleur provenant de la condensation de la vapeur, de sorte que la température reste constante  $T_2$  ; en partie, hors de la présence de ce corps, de sorte que la température s'élèvera ; on pourra combiner ces deux compressions de telle sorte que la première s'arrête (en  $oh$ ) au moment où l'espace restant  $he$  suffit pour que la température s'élève de  $T_2$  à  $T_1$ . Pendant la première diminution de volume, la pression reste invariable  $gc$ , et le travail extérieur consommé est égal au rectangle  $gcdh$ . Pendant la dernière diminution de volume, la pression augmente ; représentons-la par la courbe isentropique  $da$  ; cette courbe se terminera au point  $a$ , puisqu'à la température initiale  $T_1$  doit correspondre de nouveau le volume initial  $ea$ . Le travail extérieur consommé en dernier lieu est  $hdae$ .

A la fin de l'opération, le liquide et la vapeur sont revenus à leur état premier, et le cycle est ainsi fermé. L'excès du travail extérieur positif sur le travail négatif, c'est-à-dire le travail extérieur  $W$  gagné pendant la durée du cycle fermé est de nouveau représenté par le quadrilatère  $abcd$ . A ce travail doit correspondre une égale quantité de chaleur  $Q$  ; si donc, nous représentons de nouveau par  $Q_1$  la chaleur communiquée pendant la dilatation et par  $Q_2$  la chaleur soustraite pendant la compression,  $Q_1$  sera égal à  $Q_2 + Q$ , et le résultat du cycle fermé consistera ici encore en ce que la quantité de chaleur  $Q$  a été transformée en travail, et en ce que la quantité de chaleur  $Q_2$  a passé du corps plus chaud  $K_1$  au corps plus froid  $K_2$ .

Ce cycle fermé peut, comme l'autre, s'accomplir en sens inverse ; alors la quantité de chaleur  $Q$  est produite par du travail et cédée au corps  $K_1$ , et la quantité de chaleur  $Q_2$  est transportée du corps plus froid  $K_2$  au corps plus chaud  $K_1$ .

On peut de même accomplir des cycles fermés de cette nature avec divers autres corps variables ; ces cycles seront aussi représentés par deux courbes isothermes et deux courbes isentropiques ; la forme de ces courbes dépendra évidemment de la nature du corps variable ; mais le résultat du cycle consistera toujours de même en ce qu'une certaine quantité de chaleur est transformée en travail ou produite par du travail, et en ce qu'une autre quantité de chaleur passe d'un corps plus chaud à un corps plus froid ou vice-versa.

Voici maintenant la question à résoudre : *La quantité de chaleur transformée en travail ou produite par du travail est-elle dans un rapport défini par une loi générale, avec la quantité de chaleur qui passe du corps plus chaud au corps plus froid ou vice-versa, ou bien*

*le rapport, qui existe entre ces deux quantités, dépend-il de la nature du corps variable au moyen duquel s'opère la transformation ?*

#### § 4.

##### **Idée de Carnot sur le travail effectué dans un cycle fermé.**

S. Carnot a le premier porté son attention sur ce fait que, dans la production du travail mécanique, de la chaleur passe d'un corps plus chaud à un corps plus froid, et qu'inversement on peut, par la consommation d'un travail mécanique, transporter de la chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud. Il a aussi imaginé le cycle fermé simple décrit plus haut (qui a été ensuite représenté graphiquement par Clapeyron); et il s'est fait de la causalité de ces phénomènes, une idée particulière<sup>1</sup>.

De son temps, on partageait encore généralement cette opinion, mentionnée plus haut, que la chaleur est une substance spéciale, qui peut se trouver en plus ou moins grande quantité dans les corps et déterminer ainsi les variations de leur température. Conformément à cette opinion, on pensait que la chaleur pouvait bien varier le mode de sa distribution, en passant d'un corps dans un autre, et qu'en outre elle pouvait exister sous des états divers, qu'on qualifiait de « latent » et de « libre » ; mais que la quantité de la chaleur totale existante ne pouvait ni augmenter ni diminuer, puisqu'une substance ne peut être ni créée ni anéantie.

Carnot partageait cette opinion. Il regardait comme

1. *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. Paris, 1824.

évident que les quantités de chaleur que le corps variable recevait du dehors ou cédait au dehors étaient égales entre elles, de sorte qu'elles se détruisaient mutuellement. Il exprime catégoriquement cette opinion à la page 37 de son ouvrage ; il dit en effet : « Nous supposerons ..... que les quantités de chaleur absorbées et dégagées dans ses diverses transformations sont exactement compensées. Ce fait n'a jamais été révoqué en doute ; il a été d'abord admis sans réflexion et vérifié ensuite dans beaucoup de cas par les expériences du calorimètre. Le nier, ce serait renverser toute la théorie de la chaleur à laquelle il sert de base. »

Comme la quantité de chaleur existante devait, d'après cela, être la même après le cycle fermé qu'avant celui-ci, et qu'on se trouvait cependant en présence d'un gain de travail, Carnot a cherché à expliquer celui-ci par une chute de chaleur d'une température plus haute à une température plus basse. Il comparait cette chute de chaleur, qui est surtout évidente dans la machine à vapeur, où le feu cède de la chaleur à la chaudière tandis que l'eau froide du condenseur reçoit de la chaleur, à la chute de l'eau d'un point plus haut à un point plus bas, chute qui met une machine en mouvement et produit du travail. C'est ainsi qu'à la page 28 de son ouvrage, après s'être servi de l'expression « la chute d'eau » il emploie par analogie, pour le passage de la chaleur d'une température plus élevée à une température plus basse, l'expression « la chute du calorique ».

En partant de cette idée, il établit la proposition que la quantité de travail produit doit être dans un certain rapport général avec la transmission simultanée de chaleur, c'est-à-dire avec la quantité de chaleur transmise et avec les températures des corps entre lesquels la transmission s'effectue ; et que ce rapport

est indépendant de la nature de la substance au moyen de laquelle s'effectuent la production de travail et la transmission de chaleur. Il démontre la nécessité d'un tel rapport déterminé, en se fondant sur le principe *qu'il est impossible de créer de rien de la force motrice* ou, en d'autres termes, *que le mouvement perpétuel est impossible*.

Mais cette manière de voir est en contradiction avec les idées actuelles. Nous admettons, en effet, que la production de travail exige une consommation correspondante de chaleur et que, par suite, la quantité de chaleur cédée au dehors pendant le cours du cycle fermé, doit être moindre que la quantité de chaleur reçue. Si donc la production de travail consomme de la chaleur, il ne peut pas être question de dire que le travail soit produit de rien, peu importe qu'à côté de la consommation de chaleur il y ait en même temps ou non transmission d'une certaine quantité de chaleur d'un corps plus chaud à un corps plus froid. La proposition énoncée par Carnot n'avait pas seulement besoin d'être modifiée, mais il s'agissait en outre de l'établir sur une base autre que celle qu'il avait donnée à sa proposition.

## § 5.

### Un nouveau principe relatif à la chaleur.

Différentes considérations sur la manière d'être et sur la nature de la chaleur m'avaient conduit à cette conviction, que la tendance de la chaleur à passer des corps plus chauds aux corps plus froids et à égaliser ainsi les températures existantes, tendance qui se manifeste dans la conductibilité et le rayonnement, était si

intimement liée à son essence qu'elle devait se vérifier dans toutes les circonstances. J'ai donc posé comme principe la proposition suivante :

*La chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps plus froid à un corps plus chaud.*

Les termes « d'elle-même » qui sont employés pour plus de concision, ont besoin, pour être bien compris, d'éclaircissements que j'ai donnés en différents endroits de mes *Mémoires*. Tout d'abord, ils signifient que la chaleur ne peut jamais s'accroître par conductibilité ou rayonnement dans le corps plus chaud aux dépens du corps plus froid. Il est bien entendu que ce que l'on connaissait déjà en ce sens sur le rayonnement, doit s'étendre également au cas où la direction des rayons est modifiée par réflexion ou par réfraction, et où il s'opère par suite une concentration de ces rayons. En outre, la proposition doit s'appliquer à des cycles composés de plusieurs phénomènes différents comme, par exemple, les cycles fermés décrits plus haut. Au moyen d'un semblable cycle, on peut, il est vrai (comme nous l'avons vu en effectuant le cycle précédent dans le sens inverse), faire passer de la chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud ; mais notre proposition signifie que, simultanément avec cette transmission de chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud, il doit y avoir ou une transmission inverse de chaleur d'un corps plus chaud à un corps plus froid, ou une modification quelconque jouissant de la propriété de ne pouvoir s'effectuer en sens inverse, sans occasionner de son côté immédiatement ou médiatement une semblable transmission de chaleur en sens contraire. Cette transmission simultanée de chaleur en sens opposé ou la modification qui a pour conséquence une transmission en sens opposé, doit être regardée comme une

*compensation* de la transmission de chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud ; cela étant, on peut remplacer les termes « d'elle-même » par ceux-ci « sans compensation » et énoncer la proposition précédente sous cette forme ;

*Une transmission de chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud ne peut avoir lieu sans compensation.*

Cette proposition que j'ai établie comme un principe, a été fréquemment combattue, et j'ai dû la défendre à plusieurs reprises ; j'ai toujours pu démontrer, que les objections ne provenaient que de ce qu'on avait saisi d'une manière inexacte, les phénomènes dans lesquels on avait cru trouver une transmission non-compensée de chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud. Mais ce serait trop interrompre la suite de l'exposition que de rapporter ici les objections et leurs réfutations. Cette proposition qui est aujourd'hui, je pense, reconnue exacte par la plupart des physiciens, servira donc de base, à titre de principe, aux développements suivants. C'est du reste, ce que j'ai fait dans mes *Mémoires* ; je me réserve de revenir plus bas sur les discussions auxquelles cette proposition a donné lieu.

## § 6.

**Le rapport de la chaleur transformée en travail à la chaleur transmise est indépendant de la nature de la substance, qui opère la transformation. Démonstration.**

Au moyen du principe précédent, on peut démontrer qu'il existe entre la quantité de chaleur  $Q$ , qui est transformée en travail dans un cycle de l'espèce décrite plus haut (ou engendré par du travail au moyen du

cycle inverse), et la quantité de chaleur  $Q_2$  qui passe d'un corps plus chaud à un corps plus froid (ou vice-versa), un rapport indépendant de la nature du corps variable au moyen duquel s'effectuent la transformation et la transmission de chaleur ; que par suite, si l'on effectue ces cycles fermés au moyen de différents corps variables, en employant les mêmes réservoirs de chaleur  $K_1$  et  $K_2$ , le rapport  $\frac{Q}{Q_2}$  est toujours le même.

Si l'on dispose de la grandeur des cycles fermés, de telle sorte que la quantité de chaleur  $Q$  qui est transformée en travail ait toujours une même valeur, il ne s'agira plus alors que de la quantité de chaleur transmise  $Q_2$ , et la proposition qu'il s'agira de démontrer sera la suivante : *Si la quantité de chaleur  $Q$  transformée en travail est la même lorsqu'on emploie deux corps variables différents, la quantité de chaleur transmise  $Q_2$  est aussi la même.*

Admettons qu'il y ait deux corps  $C$  et  $C'$  (par exemple, le gaz considéré plus haut, et la masse composée de liquide et de vapeur), pour lesquels, tandis que la valeur de  $Q$  est la même, les quantités de chaleur transmises aient des valeurs différentes, que nous désignerons par  $Q_2$  et  $Q'_2$ , en supposant  $Q'_2 > Q_2$  ; nous pourrions procéder de la manière suivante. Commençons par faire accomplir au corps  $C$  le cycle fermé, de telle sorte que la quantité de chaleur  $Q$  soit transformée en travail et la quantité de chaleur  $Q_2$  transportée du corps  $K_1$  au corps  $K_2$ . Faisons ensuite accomplir le cycle fermé au corps  $C'$  en sens inverse, de telle sorte que la quantité de chaleur  $Q$  sera produite par du travail et la quantité  $Q'_2$  transportée de  $K_2$  à  $K_1$ .

Les deux transformations de chaleur en travail et de travail en chaleur qui viennent d'avoir lieu se



compensent mutuellement ; car, après que dans le premier cycle, la quantité de chaleur  $Q$  qui provient du corps  $K_1$ , a été transformée en travail, on peut s'imaginer que c'est ce même travail qui est consommé dans le second cycle pour produire la quantité de chaleur  $Q$ , qui est restituée au corps  $K_1$ . Du reste, tout se retrouve, à la fin des deux opérations, dans son état premier à une transformation près, qui se trouve en excès. En effet, la quantité de chaleur  $Q'_2$  transmise de  $K_2$  à  $K_1$  étant, par hypothèse plus grande que la quantité de chaleur  $Q_2$  transmise de  $K_1$  à  $K_2$ , ces deux transmissions ne se compensent pas entièrement ; en résultat final, au contraire, la quantité de chaleur représentée par la différence  $Q'_2 - Q_2$ , a passé de  $K_2$  à  $K_1$ . Nous arrivons ainsi à ce résultat : qu'il y a eu de la chaleur transmise d'un corps plus froid à un corps plus chaud sans aucune transformation simultanée, qui serve de compensation ; ce qui est contraire à notre principe. L'hypothèse que  $Q'_2 > Q_2$  est donc fautive.

Si nous faisons l'hypothèse inverse  $Q'_2 < Q_2$ , nous pourrions imaginer que le corps  $C'$  accomplisse le cycle dans le premier sens, et le corps  $C$ , en sens contraire. Nous arriverions à ce résultat : que la quantité de chaleur  $Q_2 - Q'_2$  aurait passé sans compensation du corps plus froid  $K_2$  au corps plus chaud  $K_1$  ; ce qui serait contraire encore une fois au principe.

$Q'_2$  ne pouvant être ni plus grand ni plus petit que  $Q_2$ , ces deux quantités sont égales, et le théorème est démontré.

Mettons cette conclusion sous une forme mathématique propre aux développements ultérieurs. Comme la fraction  $\frac{Q}{Q_2}$  est indépendante de la nature du corps variable, elle ne peut dépendre que des températures

des deux corps  $K_1$  et  $K_2$ , servant de réservoirs de chaleur. Il en est de même de la somme  $1 + \frac{Q}{Q_2}$ , et si nous écrivons :

$$1 + \frac{Q}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_2},$$

nous pourrons appliquer, à cette dernière fraction, le résultat précédent, et dire : *que la fraction  $\frac{Q_1}{Q_2}$  ne peut dépendre que des températures  $T_1$  et  $T_2$* . Nous aurons donc l'égalité :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \phi(T_1, T_2), \quad (2)$$

dans laquelle  $\phi(T_1, T_2)$  est une fonction de ces deux températures qui est indépendante de la nature du corps variable.

## § 7.

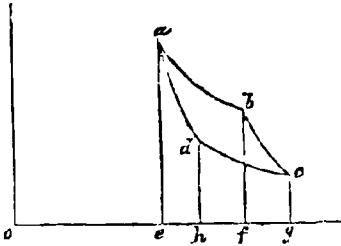
### Détermination de la fonction $\phi(T_1, T_2)$ .

La circonstance que la fonction des deux températures qui entre dans l'équation (2) est indépendante de la nature du corps variable, nous fournit le moyen de la déterminer ; car aussitôt que la forme de cette fonction sera trouvée pour un corps, quel qu'il soit, elle sera déterminée d'une manière générale.

De tous les corps, ce sont les gaz parfaits qui se prêtent d'une manière spéciale à cette détermination, parce que ce sont ceux dont les lois sont les mieux connues. Reprenons donc le cycle fermé accompli au moyen d'un gaz parfait et la figure 8 du § 1, qui s'y rapporte, figure dans laquelle nous avons supposé

comme exemple qu'il s'agissait d'un gaz parfait. Calculons et comparons entre elles les quantités de chaleur

Fig. 11.



$Q_1$  et  $Q_2$ , qui interviennent dans ce cycle, l'une reçue par le gaz pendant la dilatation  $ab$  (fig. 11), l'autre cédée pendant la compression  $cd$ .

Pour cela, nous aurons à considérer d'abord les volumes  $v_1, v_2, V_1, V_2$  représentés par les ab-

scisses  $oe, oh, of, og$ , et à rechercher les relations qui existent entre eux.

Les volumes  $v_1$  et  $v_2$  représentés par  $oe$  et  $oh$  sont les limites du changement de volume, auquel se rapporte la courbe isentropique  $ad$ , et que l'on peut considérer à volonté comme une dilatation ou comme une compression. Nous nous sommes occupés, au § 8 du chapitre précédent, d'un semblable changement de volume dans lequel le gaz ne reçoit ni ne cède aucune quantité de chaleur, et nous avons trouvé pour ce cas la formule (43) :

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{\kappa-1};$$

si nous représentons dans le cas actuel la température finale et le volume final par  $T_2$  et  $v_2$ , nous obtiendrons :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1}. \quad (3)$$

En considérant le changement de volume représenté par la courbe isentropique  $bc$ , nous obtiendrons de même :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}. \quad (4)$$

De la comparaison de ces deux égalités résulte :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{v_1}{v_2},$$

ou bien :

$$\frac{V_1}{v_1} = \frac{V_2}{v_2}. \quad (5)$$

Occupons-nous maintenant du changement de volume qui est représenté par la courbe isotherme  $ab$ , et qui a lieu à la température constante  $T_1$  entre les limites  $v_1$  et  $V_1$ . Nous avons déjà déterminé au § 8 du chapitre précédent la quantité de chaleur reçue ou cédée pendant un semblable changement de volume ; en vertu de l'équation (41) de ce chapitre, nous pourrions donc poser, pour le cas actuel :

$$Q_1 = RT_1 \iota \frac{V_1}{v_1}. \quad (6)$$

Nous aurons de même pour le changement de volume qui est représenté par la courbe isotherme  $dc$ , et qui s'effectue à la température  $T_2$  entre les limites  $v_2$  et  $V_2$ , l'égalité :

$$Q_2 = RT_2 \iota \frac{V_2}{v_2}. \quad (7)$$

Si nous divisons ces deux égalités l'une par l'autre, en ayant égard à l'équation (5), nous trouverons le rapport cherché entre  $Q_1$  et  $Q_2$  :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (8)$$

La fonction des deux températures qui entre dans l'équation (2) est ainsi déterminée ; nous devons en effet, pour faire concorder l'équation (2) avec la précédente poser :

$$\phi(T_1, T_2) = \frac{T_1}{T_2}. \quad (9)$$

L'équation (8), qui n'est autre que l'équation (2) dans laquelle la fonction  $\phi$  est déterminée, peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 ; \quad (10)$$

nous allons encore y apporter une légère modification : les quantités de chaleur qui interviennent dans le cycle ont été considérées comme des grandeurs absolues, et c'est par l'expression seulement que nous les avons distinguées en quantités de chaleur *reçues* ou *cédées*; nous allons maintenant indiquer cette distinction en regardant les unes comme positives, les autres comme négatives. Dans le calcul, il est plus commode en effet, de n'avoir à faire qu'à de la chaleur reçue et de considérer la chaleur cédée comme de la chaleur reçue négative. Si donc nous disons que le corps variable a *reçu* pendant le cycle précédent les quantités de chaleur  $Q_1$  et  $Q_2$ , cette dernière quantité  $Q_2$  n'est autre que la quantité que nous avons représentée jusqu'à présent par  $-Q_2$ . En vertu de cette convention, l'équation (10) devient :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (11)$$

## § 8.

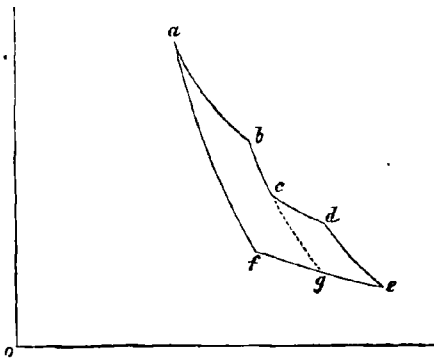
### Cycles fermés complexes.

Jusqu'à présent nous nous sommes bornés à des cycles fermés dans lesquels des quantités de chaleur positives ou négatives sont reçues à *deux* températures différentes seulement. Nous les appellerons brièvement des *cycles fermés simples*. Nous avons à considérer

maintenant des cycles fermés dans lesquels des quantités de chaleur positives ou négatives sont reçues à plus de deux températures différentes.

Commençons par considérer un cycle fermé dans lequel les quantités de chaleur sont reçues à trois températures différentes ; et représentons-le par la figure *abcdefa*, qui, comme les précédentes, ne se compose que

Fig. 12.



de courbes isothermes et isentropiques. Ces courbes sont représentées sous les formes qu'elles affecteraient pour les gaz parfaits, mais, à titre d'exemple seulement. La courbe *ab* représente une dilatation à la température constante  $T_1$ ; la courbe *bc*, une dilatation sans chaleur reçue, dilatation pendant laquelle la température s'abaisse de  $T_1$  à  $T_2$ ; la courbe *cd*, une dilatation à la température constante  $T_2$ ; la courbe *de*, une dilatation sans chaleur reçue, dilatation pendant laquelle la température s'abaisse de  $T_2$  à  $T_3$ ; la courbe *ef*, une compression à la température constante  $T_3$ , et enfin la courbe *fa*, une compression sans chaleur cédée pendant laquelle la température s'élève de  $T_3$  à  $T_1$  et qui ramène le corps à son volume premier. Le corps reçoit pendant

les dilatations  $ab$  et  $cd$  les quantités de chaleur  $Q_1$  et  $Q_2$  et pendant la compression  $ef$  la quantité de chaleur négative  $Q_3$ . Il s'agit maintenant de trouver une relation entre ces trois quantités de chaleur.

Imaginons que la courbe isentropique  $bc$  soit prolongée dans la figure suivant  $cg$ . Le cycle entier est ainsi décomposé en deux cycles simples  $abgfa$  et  $cdegc$ . Dans le premier, le corps part de l'état  $a$  et y revient. Dans le second, imaginons un corps absolument semblable, qui part de l'état  $c$  pour y revenir. La quantité de chaleur négative  $Q_3$  qui est reçue pendant la compression  $ef$  peut être sensée décomposée en deux parties  $q_3$  et  $q'_3$  dont la première est reçue pendant la compression  $gf$  et la seconde pendant la compression  $eg$ . Écrivons les deux égalités qui ont lieu en vertu de l'équation (11) pour les deux cycles fermés simples ; nous aurons pour le cycle  $abgfa$  :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{q_3}{T_3} = 0,$$

et pour le cycle  $cdegc$  :

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{q'_3}{T_3} = 0.$$

En ajoutant ces deux égalités, on obtient :

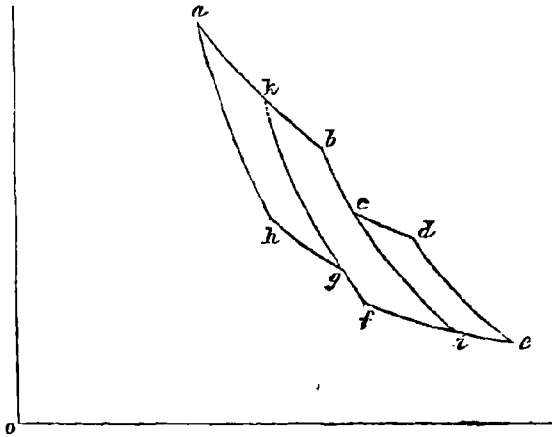
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3 + q'_3}{T_3} = 0,$$

ou, puisque  $q_3 + q'_3 = Q_3$ ,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0. \quad (12)$$

Nous pouvons traiter de la même manière un cycle fermé dans lequel la chaleur est reçue à quatre températures différentes ; un semblable cycle est représenté par la figure  $abcdefg$  qui se compose de nouveau exclusivement de courbes isothermes et de courbes

Fig. 13.



isentropiques. Soient  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$  les températures auxquelles s'effectuent les dilatations  $ab$  et  $cd$  et les compressions  $ef$  et  $gh$ ; et soient  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$  les quantités de chaleur reçues pendant ces changements de volume, les deux premières étant positives et les deux autres négatives.

Prolongeons la courbe isentropique  $bc$  en  $ci$  et la courbe isentropique  $fg$  en  $gh$ ; le cycle complet sera décomposé en trois cycles simples  $akgha$ ,  $kbifk$  et  $cdeic$  que nous supposons accomplis par trois corps entièrement semblables. Décomposons la quantité de chaleur  $Q_1$  reçue pendant la dilatation  $ab$  en deux parties  $q_1$  et  $q'_1$ , correspondantes aux dilatations  $ak$  et  $kb$ , et la quantité de chaleur négative  $Q_3$  reçue pendant la compression  $ef$  en deux parties  $q_3$  et  $q'_3$ , correspondantes aux compressions  $if$  et  $ei$ . Nous aurons pour chacun des cycles fermés simples, les équations suivantes :

Pour  $akgha$  :

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{Q_4}{T_4} = 0 ;$$



pour  $hbifk$  :

$$\frac{q'_1}{T_1} + \frac{q_3}{T_3} = 0;$$

pour  $cdeic$  :

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{q'_3}{T_3} = 0.$$

En ajoutant ces égalités, on obtient :

$$\frac{q_1 + q'_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3 + q'_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0,$$

ou

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0. \quad (13)$$

On peut traiter de la même manière, tout autre cycle fermé qui peut se représenter par une figure composée exclusivement de courbes isothermes et de courbes isentropiques, quel que soit le nombre des quantités de chaleur qu'il reçoit et des températures de celles-ci, et l'on obtiendra toujours une équation de la forme précédente, c'est-à-dire :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \text{etc.} = 0,$$

ou bien, en employant le signe sommatoire :

$$\sum \frac{Q}{T} = 0. \quad (14)$$

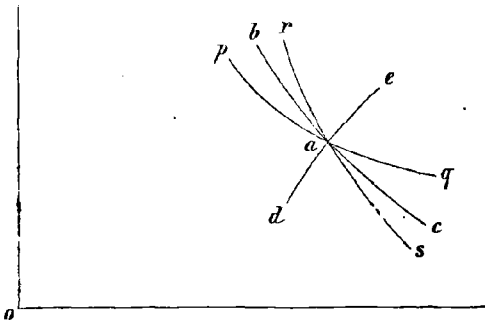
### § 9.

**Cycles fermés dans lesquels se rencontrent simultanément des échanges de chaleur et des variations de température.**

Nous devons enfin chercher à traiter, d'une manière analogue, des cycles fermés représentés par des figures qui ne renferment plus seulement des courbes isothermes et des courbes isentropiques, mais dont la forme est tout à fait arbitraire.

Nous y arriverons par la considération suivante. Soit représenté par  $a$  (fig. 14) un état quelconque du corps variable, soit  $pq$  la courbe isotherme et  $rs$  la courbe isentropique passant par  $a$ . Si le corps subit une modification qui est représentée par une autre courbe de

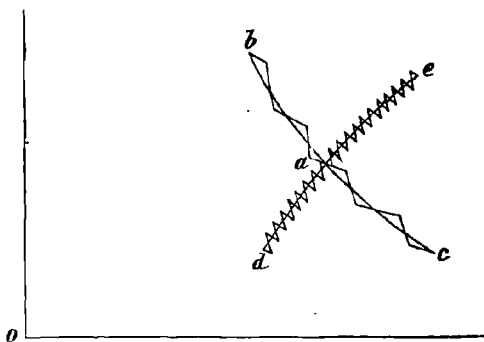
Fig. 14.



pression telle que  $bc$  ou  $de$ , et pendant laquelle il reçoit de la chaleur, en même temps que sa température varie, nous pourrions supposer cette modification remplacée par un grand nombre de modifications successives, pendant lesquelles il y aura toujours alternativement changement de température sans chaleur reçue, ou changement de chaleur reçue sans changement de température.

La série de ces modifications successives sera représentée par une ligne brisée, composée de segments de courbes isothermes et de courbes isentropiques, telle qu'elle est dessinée (fig. 15) le long de  $bc$  et de  $de$ . La ligne brisée est d'autant plus rapprochée de la ligne continue que les segments dont elle se compose sont plus courts ; si ceux-ci sont infiniment petits, elle est infiniment proche de la ligne continue. Dans ce cas, il n'y aura, relativement aux quantités de chaleur reçues

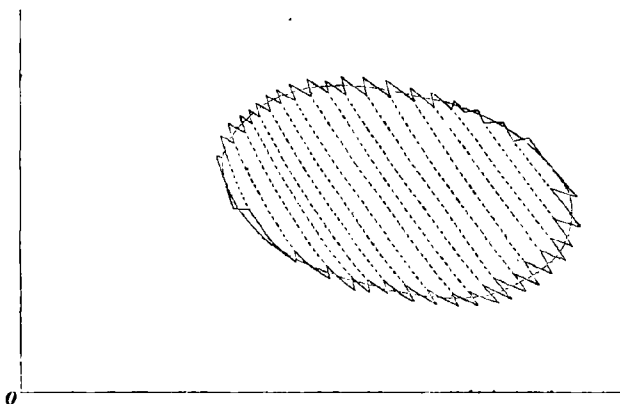
Fig. 15.



et à leurs températures, qu'une différence infiniment petite, si l'on remplace la modification figurée dans la ligne continue par le nombre infini de modifications alternatives représentées dans la ligne brisée.

Supposons maintenant un cycle fermé complet, dans lequel se rencontrent simultanément des échanges de chaleur et des variations de température, et qui est représenté graphiquement par des courbes arbitraires,

Fig. 16.



ou bien par une courbe unique continue et fermée, comme dans la figure 16.

Imaginons que l'aire de cette courbe, qui représente le travail extérieur, soit partagée en bandes infiniment étroites, par des courbes isentropiques. Relions celles-ci à leurs extrémités par des segments infiniment petits de courbes isothermes qui coupent la courbe donnée ; on aura ainsi tout le long de cette courbe une ligne brisée qui en est partout infiniment voisine. Le cycle fermé représenté par cette ligne brisée peut être substitué, par ce qui précède, au cycle représenté par la ligne continue, sans qu'il en résulte une variation sensible dans les quantités de chaleur reçues et dans leurs températures. En outre, on pourra remplacer le cycle fermé représenté par la ligne brisée, par le nombre infini des cycles simples représentés par les quadrilatères infiniment étroits, dont chacun est formé de deux courbes isentropiques contiguës et de deux segments infiniment petits de courbes isothermes.

Si l'on forme pour chacun de ces derniers cycles une équation de la forme (11), dans laquelle les deux quantités de chaleur sont infiniment petites, et pourront se représenter par la différentielle de  $Q$ , et si l'on ajoute ces équations membre à membre, on obtiendra une égalité de la forme (14), dans laquelle le signe sommatoire sera remplacé par le signe d'intégration :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0. \quad (\text{V})$$

Cette équation, que j'ai publiée pour la première fois en 1854<sup>1</sup>, est une expression fort commode du second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur, en tant qu'il se rapporte à des cycles fermés

1. Pogg. Ann. t. 93, p. 500.

réversibles. Elle peut s'énoncer dans les termes suivants : *Si, pour un cycle fermé réversible, chaque élément de chaleur (positif ou négatif) reçu par le corps variable est divisé par la température absolue à laquelle cet élément est reçu, et si l'on forme, pour tout le parcours du cycle, l'intégrale du quotient ainsi obtenu, cette intégrale est nulle.*

Puisque l'intégrale

$$\int \frac{dQ}{T}$$

qui se rapporte à un nombre quelconque de modifications successives d'un corps, prend la valeur zéro, chaque fois que le corps revient à son état initial, quels que soient les états par lesquels il a passé dans l'intervalle, il faut que l'expression qui se trouve sous le signe d'intégration :

$$\frac{dQ}{T}$$

soit la différentielle totale d'une quantité qui ne dépende que de l'état actuel du corps et non du chemin qu'il a suivi pour y atteindre. Si nous représentons cette quantité par  $S$ , nous pourrions écrire :

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

ou bien

$$dQ = TdS ; \quad \text{(VI)}$$

cette équation est une nouvelle expression du second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur, qui est très utile dans beaucoup de recherches.

## CHAPITRE IV.

### AUTRE FORME DU SECOND PRINCIPE FONDAMENTAL,

ou

### PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE DES TRANSFORMATIONS.

---

#### § 1.

##### **Deux modes distincts de transformations.**

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'il se présente dans un cycle fermé simple deux modifications relatives à la chaleur, c'est-à-dire, qu'une quantité de chaleur est convertie en travail (ou engendrée par du travail), et qu'une autre quantité de chaleur passe d'un corps plus chaud à un corps plus froid (ou vice-versa). Nous avons trouvé de plus qu'entre la quantité de chaleur transformée en travail (ou produite par du travail) et la quantité de chaleur transmise, il doit exister un rapport déterminé qui est indépendant de la nature du corps variable, et ne peut dépendre par conséquent que des températures des deux corps qui servent de réservoirs de chaleur.

Pour désigner l'une de ces modifications, nous avons déjà fait usage du terme de *transformation* ; nous avons dit en effet : lorsque de la chaleur est consommée, et qu'en échange, il y a du travail produit, ou bien, lorsque

du travail est consommé, et qu'en échange, il y a de la chaleur produite, nous avons dit que de la chaleur s'est transformée en travail ou du travail en chaleur. Nous pouvons de même considérer comme une *transformation* la seconde modification qui consiste en ce que de la chaleur passe d'un corps dans un autre corps plus chaud ou plus froid, en disant que de la chaleur à une certaine température s'est transformée en chaleur à une autre température.

En envisageant la chose de cette manière, nous pouvons énoncer le résultat d'un cycle fermé simple en disant : *qu'il s'est opéré deux transformations, une transformation de chaleur en travail (ou vice-versa), et une transformation de chaleur à une température plus haute en chaleur à une température plus basse (ou vice-versa)* ; c'est le rapport entre ces deux transformations qu'il s'agit d'exprimer au moyen du second principe fondamental.

Quant à la transformation de chaleur à une certaine température en chaleur à une autre température, il est évident que les deux températures entre lesquelles s'opère la transformation doivent y intervenir. Mais il importe de savoir en outre si, dans la transformation de la chaleur en travail ou du travail en chaleur, la température de la quantité de chaleur dont il s'agit, joue aussi un rôle essentiel, ou si elle n'intervient pas dans cette transformation.

Si nous voulions répondre à cette question, en nous fondant sur l'examen du cycle fermé simple décrit plus haut, nous trouverions que ce cycle est trop restreint pour servir de base. Car, puisqu'il n'y intervient que deux corps servant de réservoirs de chaleur, on suppose implicitement que la chaleur transformée en travail provient de l'un des deux corps (ou que la chaleur

engendrée par du travail est reçue par l'un des deux corps), entre lesquels s'effectue aussi l'échange de chaleur. On a ainsi admis au préalable que la température de la chaleur transformée en travail (ou produite par du travail) est la même que l'une des deux températures entre lesquelles a lieu l'échange de chaleur ; et cette restriction empêche de reconnaître quelle est l'influence qui serait exercée sur le rapport des deux transformations, si la première température venait à varier, tandis que les deux autres resteraient les mêmes.

On pourrait, il est vrai, pour déterminer cette influence, faire usage des cycles complexes décrits dans le chapitre précédent, et des équations qui s'y rapportent ; mais, je pense qu'il vaut mieux, au point de vue de la clarté du sujet et de son intelligence, se servir, pour cette détermination, d'un cycle fermé spécial et en déduire encore une fois le second principe fondamental sous sa forme variée.

## § 2.

### **Cycle fermé d'une forme spéciale.**

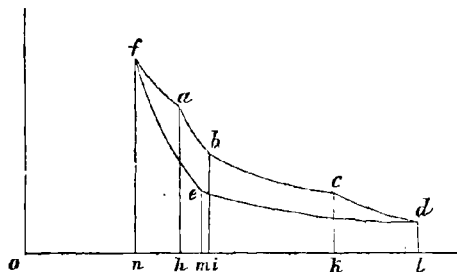
Soit donné de nouveau un corps variable, dont l'état est déterminé par son volume et par la pression qu'il supporte, de sorte que nous pourrions représenter graphiquement ses modifications, de la même manière que plus haut. Notre construction sera celle qui se rapporterait à un gaz parfait, quoique nous ne fassions aucune hypothèse restrictive sur la nature du corps variable.

Considérons d'abord celui-ci dans l'état représenté



par le point  $a$  (fig. 17), l'abscisse  $oh$  indiquant le volume et l'ordonnée  $ha$  la pression. Soit  $T$  la température

Fig. 17.



déterminée par ces deux grandeurs. Faisons maintenant subir au corps les modifications suivantes.

1. On porte le corps de la température  $T$  à la température  $T_1$ , inférieure par exemple à  $T$ , en le laissant dilater dans une enveloppe imperméable à la chaleur, de sorte qu'il ne peut ni recevoir ni céder de la chaleur. Représentons par la courbe isentropique  $ab$ , le décroissement de pression qui est déterminé par l'accroissement de volume et l'abaissement de température, en sorte que, lorsque la température du corps est tombée à  $T_1$ , son volume et sa pression sont devenus  $oi$  et  $ib$ .

2. On met le corps variable en communication avec un corps  $K_1$  à la température  $T_1$ , et on le laisse de nouveau se dilater, tandis que la chaleur qui disparaît par suite de cette dilatation est restituée par le corps  $K_1$ . Nous admettons que celui-ci, soit à cause de sa grandeur, soit pour toute autre raison, ne change pas sensiblement de température à la suite de cette perte de chaleur, et nous regarderons sa température comme constante. Le corps variable conservera également cette température constante pendant sa dilatation et le

décroissement de pression sera représenté par une courbe isotherme  $bc$ . Soit  $Q_1$  la quantité de chaleur ici cédée par le corps  $K_1$ .

3. On sépare le corps variable du corps  $K_1$ , et on le laisse encore se dilater sans recevoir ni céder de chaleur, jusqu'à ce que sa température se soit abaissée de  $T_1$  à  $T_2$ . Le décroissement de pression simultanément sera représenté par la courbe isentropique  $cd$ .

4. On met le corps variable en communication avec un corps  $K_2$  à température constante  $T_2$  et on le comprime ; toute la chaleur produite par cette compression passera dans le corps  $K_2$ . On prolonge la compression jusqu'à ce que le corps  $K_2$  ait reçu la quantité même de chaleur  $Q_1$  qui a été cédée précédemment par le corps  $K_1$ . La pression croîtra ici suivant la courbe isotherme  $de$ .

5. On sépare le corps variable du corps  $K_2$  et on le comprime sans qu'il reçoive ni ne cède de la chaleur, jusqu'à ce que sa température se soit élevée de  $T_2$  à sa valeur première  $T$  : la pression croîtra alors suivant la courbe isentropique  $ef$ . Le volume  $on$  auquel le corps est amené de cette manière est moindre que le volume premier  $oh$  ; car la pression à vaincre dans la compression  $de$ , et, par suite, le travail extérieur à employer, était moindre que les grandeurs correspondantes dans la dilatation  $bc$  ; il fallait donc, pour que la même quantité de chaleur  $Q_1$  fût produite, que la compression se prolongeât plus qu'il n'eût été nécessaire, si les compressions n'avaient dû que compenser les dilatations.

6. On met le corps variable en communication avec un corps  $K$  à température  $T$  et on le laisse se dilater jusqu'à son volume premier  $oh$ , tandis que le corps  $K$  lui restitue la chaleur qui disparaît dans la dilatation. Soit  $Q$  la quantité de chaleur nécessaire à cette fin.

Lorsque le corps atteint le volume  $oh$  à la température  $T$ , la pression sera revenue à sa valeur première, et la courbe isotherme qui représente le dernier décroissement de pression devra aboutir au point  $a$ .

Ces six modifications forment ensemble un *cycle fermé*, puisque le corps variable, à la fin de celles-ci, se retrouve exactement à son état primitif. Des trois corps  $K$ ,  $K_1$  et  $K_2$  qui n'interviennent dans le cours du cycle que comme sources ou réservoirs de chaleur, les deux premiers ont perdu les quantités de chaleur  $Q$  et  $Q_1$ , et le dernier a reçu la quantité de chaleur  $Q_1$ ; on peut exprimer ce résultat en disant que  $Q_1$  a passé de  $K_1$  à  $K_2$  et que  $Q$  a disparu. Cette quantité de chaleur doit, en vertu du premier principe fondamental, avoir été transformée en travail extérieur. Or le travail extérieur qui a été gagné dans le cours du cycle, par la raison que la pression était plus grande durant la dilatation que durant la compression, et que le travail positif l'a emporté, par suite, sur le travail négatif, ce travail est représenté, comme on le voit aisément, par l'aire de la figure fermée *abcdef*. Si nous nommons ce travail  $W$ , nous aurons, en vertu de l'équation (5<sub>a</sub>) du chapitre I,  $Q = W$ .

On voit aisément que le cycle fermé précédent renferme, comme cas particulier, celui qui a été employé au commencement du chapitre III, et qui est représenté dans la figure 8. Si l'on suppose en effet, que la température  $T$  du corps  $K$  devienne égale à la température  $T_1$  du corps  $K_1$ , on peut laisser entièrement de côté le corps  $K$ , et le remplacer par le corps  $K_1$ ; on arrive ainsi à ce résultat qu'une partie de la chaleur cédée par le corps  $K_1$  a été transformée en travail et que l'autre partie a passé au corps  $K_2$ , comme nous l'avons trouvé dans le cycle rappelé.

Le cycle complet, que nous venons de décrire, peut également s'accomplir en sens inverse ; tout d'abord, au lieu de la dilatation  $fa$ , on effectuera la compression  $af$  en mettant le corps variable en communication avec le corps  $K$  ; ensuite, dans des conditions identiques à celles sous lesquelles se sont effectuées les modifications opposées, on effectuera l'une à la suite de l'autre, les dilatations  $fe$  et  $ed$ , et les compressions  $dc$ ,  $cb$  et  $ba$ . Évidemment, dans ce cas, les corps  $K$  et  $K_1$  reçoivent les quantités de chaleur  $Q$  et  $Q_1$ , et le corps  $K_2$  cède la quantité de chaleur  $Q_1$ . En même temps le travail négatif l'emporte maintenant sur le travail positif, de sorte que l'aire de la figure fermée représente actuellement du travail consommé. Le résultat du cycle inverse est donc que : la quantité de chaleur  $Q_1$  a passé de  $K_2$  à  $K_1$ , et que la quantité de chaleur  $Q$  a été engendrée par du travail et cédée au corps  $K$ .

### § 3.

#### Transformations équivalentes.

Pour trouver la dépendance mutuelle des deux transformations simultanées qui s'opèrent dans ce cycle, nous admettrons d'abord que les températures des trois réservoirs de chaleur restent les mêmes, mais que les cycles fermés par lesquels ces transformations sont opérées soient différents, soit que divers corps variables subissent des modifications analogues, soit qu'il s'accomplisse des cycles fermés d'une toute autre nature, satisfaisant seulement à la condition que les trois seuls corps  $K$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  reçoivent ou cèdent de la chaleur, et qu'en outre l'un des deux derniers en reçoive autant que l'autre en cède. Ces différents cycles peuvent être

réversibles comme celui que nous venons d'étudier. ou ne l'être pas, et la loi à laquelle obéissent les transformations variera suivant le cas. Toutefois la modification que subit cette loi pour des cycles non-réversibles pourra aisément être ajoutée par la suite. Nous nous bornerons donc pour le moment à l'examen des cycles fermés *réversibles*.

Pour ceux-ci, on peut démontrer, au moyen du principe posé au paragraphe 5 du chapitre précédent, que la quantité de chaleur  $Q_1$ , transportée du corps  $K_1$  au corps  $K_2$  doit être, quel que soit le cycle, dans un rapport constant avec la quantité de chaleur  $Q$  transformée en travail. Supposons, en effet, qu'il y ait deux cycles dans lesquels  $Q_1$  serait différent, tandis que  $Q$  serait le même pour tous deux ; on pourrait effectuer successivement le premier dans lequel  $Q_1$  serait plus petit en sens direct, et le second en sens inverse. Alors la quantité de chaleur  $Q$  qui serait transformée en travail par le premier cycle, serait de nouveau transformée en chaleur par le second et restituée au corps  $K$  ; du reste tout se retrouverait à la fin dans l'état premier à cela près, qu'il aurait été transporté plus de chaleur de  $K_2$  à  $K_1$  qu'en sens contraire. En tout, donc, il y aurait eu du corps plus froid  $K_2$  au corps plus chaud  $K_1$  une transmission de chaleur qui ne serait compensée par rien, ce qui est contraire à notre principe ; l'hypothèse précédente est donc fausse, et  $Q$  doit toujours être dans un même rapport avec  $Q_1$ .

Des deux transformations qui se présentent dans un semblable cycle fermé réversible, chacune peut remplacer l'autre si celle-ci est prise en sens contraire, en sorte que si une transformation d'une certaine espèce a eu lieu, on peut la détruire et introduire par là une transformation de l'autre espèce, sans qu'aucune autre modification

soit nécessaire. Que, par exemple, la quantité de chaleur  $Q$  ait été engendrée d'une manière quelconque par du travail et reçue par le corps  $K$ , on pourra, au moyen du cycle décrit plus haut, la retirer au corps  $K$  et la retransformer en travail, mais en échange, la quantité de chaleur  $Q_1$  passe du corps  $K_1$  au corps  $K_2$ . Que la quantité de chaleur  $Q_1$  ait au contraire passé d'abord du corps  $K_1$  au corps  $K_2$ , on pourra, en accomplissant le cycle précédent en sens inverse, la restituer au corps  $K_1$ , mais en même temps, la quantité de chaleur  $Q$  à la température du corps  $K$  sera engendrée par du travail.

On voit donc que ces deux espèces de transformations doivent être regardées comme des phénomènes de même nature, et nous appellerons *équivalentes* deux transformations qui peuvent se remplacer mutuellement de la manière ci-dessus indiquée.

#### § 4.

##### **Valeurs d'équivalence des transformations.**

Il s'agit maintenant de trouver la loi d'après laquelle on doit représenter les transformations comme des grandeurs mathématiques, pour que l'équivalence de deux transformations résulte de l'égalité de leurs valeurs. La valeur mathématique ainsi déterminée d'une transformation sera sa *valeur d'équivalence*.

Quant au sens positif ou négatif qu'il faut attribuer à chaque espèce de transformations, on pourra le choisir arbitrairement pour l'une, et il sera alors déterminé pour l'autre, car on doit évidemment regarder comme positive une transformation d'une espèce équivalente à

une transformation positive de l'autre espèce. Dans la suite, nous regarderons comme transformations positives, la transformation du travail en chaleur, et par conséquent aussi le passage de la chaleur d'une température plus élevée à une température plus basse. Nous verrons plus tard sur quel motif se fonde la préférence que nous avons accordée à la transformation choisie par nous comme positive.

Quant à la grandeur des valeurs d'équivalence, il est d'abord clair que la valeur d'une transformation de travail en chaleur doit être proportionnelle à la quantité de chaleur produite, et qu'elle ne peut dépendre en outre que de la température de celle-ci. On peut donc représenter, d'une manière tout à fait générale, la valeur d'équivalence de la production, au moyen de travail, de la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $T$ , par l'expression :

$$Q \cdot f(T),$$

dans laquelle  $f(T)$  est, pour tous les cas, une même fonction de la température. Si dans cette formule,  $Q$  devient négatif, cela voudra dire que la quantité de chaleur  $Q$  n'a pas été transformée de travail en chaleur, mais de chaleur en travail.

De même, la valeur d'équivalence du passage de la quantité de chaleur  $Q$  de la température  $T_1$  à la température  $T_2$  doit être proportionnelle à la quantité de chaleur transmise et ne peut dépendre en outre que de ces deux températures. Nous pouvons donc la représenter en général par l'expression :

$$Q \cdot F(T_1, T_2),$$

dans laquelle  $F(T_1, T_2)$  est également, pour tous les cas, une même fonction des deux températures ; sans connaître cette fonction, nous pouvons cependant affirmer qu'elle doit changer de signe, par l'inversion des

deux températures, sans changer de valeur numérique, de sorte qu'on peut poser :

$$F(T_2, T_1) = -F(T_1, T_2). \quad (1)$$

Pour comparer entre elles les deux expressions que nous venons de trouver, nous partirons de cette condition que, dans tout cycle fermé réversible de l'espèce décrite plus haut, les deux transformations qui s'y effectuent doivent être égales et de signes contraires, de sorte que leur somme algébrique est nulle. Choisissons d'abord le cycle qui vient d'être complètement décrit ; la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $T$  y a été transformée en travail, et cette transformation a pour valeur d'équivalence  $-Q \cdot f(T)$  ; la quantité de chaleur  $Q_1$  a passé de la température  $T_1$  à la température  $T_2$  ; et cette transformation a pour valeur d'équivalence  $Q_1 \cdot F(T_1, T_2)$  ; nous avons donc l'équation :

$$-Q \cdot f(T) + Q_1 \cdot F(T_1, T_2) = 0. \quad (2)$$

Supposons maintenant un cycle tout à fait semblable accompli en sens inverse, de telle manière que les corps  $K_1$  et  $K_2$  et la quantité de chaleur  $Q_1$  transmise de l'un à l'autre restent les mêmes que ci-dessus, mais que le corps  $K$  à la température  $T$  soit remplacé par un autre corps  $K'$  à la température  $T'$  ; nommons, dans ce cas,  $Q'$  la quantité de chaleur produite par du travail, nous aurons, par analogie avec l'équation précédente :

$$Q' \cdot f(T') + Q_1 \cdot F(T_2, T_1) = 0. \quad (3)$$

En ajoutant ces deux équations membre à membre, et en tenant compte de la relation (1), nous obtiendrons :

$$-Q \cdot f(T) + Q' \cdot f(T') = 0. \quad (4)$$

Considérons maintenant, ce qui est permis, l'ensemble de ces deux cycles fermés, comme un seul cycle fermé : les deux transmissions de chaleur entre  $K_1$  et  $K_2$  n'interviendront plus, puisqu'elles se sont détruites



mutuellement ; il ne reste donc que la transformation en travail de la quantité de chaleur  $Q$  cédée par le corps  $K$ , et la production, au moyen de travail, de la quantité de chaleur  $Q'$  reçue par le corps  $K'$ . Ces deux transformations de *même* espèce peuvent aussi être décomposées et recomposées de telle sorte qu'elles apparaissent comme deux transformations d'espèces *différentes*. Car, si l'on s'en tient simplement à ce fait que, des deux corps, l'un  $K$  a perdu la quantité de chaleur  $Q$  et l'autre  $K'$  a reçu la quantité  $Q'$ , on peut supposer que la partie commune à ces deux quantités a été transportée immédiatement de  $K$  à  $K'$ , et l'on n'aura à tenir compte, dans la transformation de chaleur en travail (ou vice-versa), que de la partie restante, qui est l'excès de l'une de ces quantités de chaleur sur l'autre. Supposons, par exemple, la température  $T$  plus élevée que  $T'$  ; la transmission de chaleur, envisagée comme nous venons de le faire, se sera effectuée d'un corps plus chaud à un corps plus froid, et sera par suite positive. La seconde transformation doit donc être négative, c'est-à-dire doit être une transformation de chaleur en travail ; il en résulte que la quantité de chaleur  $Q$  cédée par le corps  $K$  doit être plus grande que la quantité de chaleur  $Q'$  reçue par le corps  $K'$ . Et si nous décomposons  $Q$  en deux parties :

$$Q' \text{ et } Q - Q',$$

la première sera celle qui est transportée de  $K$  à  $K'$ , et la seconde sera la quantité de chaleur transformée en travail.

Envisagé de ce point de vue, le double cycle apparaît comme un cycle de la même espèce que ceux dont il se compose ; car cette circonstance, que la chaleur transformée en travail ne provient pas d'un troisième corps, mais d'un des deux corps mêmes entre lesquels

a lieu la transmission de chaleur, ne constitue aucune différence essentielle, puisque la température de la chaleur transformée en travail est arbitraire, et peut par suite être égale à celle de l'un de ces deux corps, auquel cas le troisième est superflu. Entre les quantités de chaleur  $Q'$  et  $Q - Q'$ , nous devons donc avoir une relation de la même forme que la relation (2), c'est-à-dire

$$-(Q - Q') \cdot f(T) + Q' \cdot F(T, T') = 0.$$

Si nous éliminons  $Q$  au moyen de la relation (4),  $Q'$  disparaîtra par réduction, et l'on obtiendra l'équation :

$$F(T, T') = f(T') - f(T), \quad (5)$$

au moyen de laquelle la fonction de deux températures, relative à la seconde espèce de transformation, est ramenée à la fonction d'une seule température, relative à la première espèce, et cela d'une manière tout à fait générale, puisque les températures  $T$  et  $T'$  sont arbitraires.

Pour cette dernière fonction, introduisons une notation plus simple. Nous verrons, par la suite, qu'il est plus utile de représenter par cette notation, non pas la fonction elle-même, mais sa réciproque. Nous poserons donc :

$$\tau = \frac{1}{f(T)} \quad \text{ou} \quad f(T) = \frac{1}{\tau}, \quad (6)$$

de sorte que  $\tau$  est actuellement la fonction inconnue de la température qui intervient dans les valeurs d'équivalence. Lorsque nous aurons à exprimer des valeurs particulières de cette fonction correspondantes aux températures  $T_1, T_2, \text{etc.}$ , ou  $T', T'', \text{etc.}$ , nous le ferons simplement en affectant  $\tau$  de ces mêmes indices ou accents, et nous écrirons :  $\tau_1, \tau_2, \text{etc.}$ , ou  $\tau', \tau'', \text{etc.}$  L'équation (5) deviendra ainsi :

$$F(T, T') = \frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau}.$$

Le second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur pourra, d'après ce que nous venons de voir, s'énoncer sous la forme suivante, forme sous laquelle lui conviendrait assez bien, je pense, le nom de *Principe de l'équivalence des transformations* :

*Si l'on nomme équivalentes deux transformations qui peuvent se remplacer mutuellement sans exiger aucune autre modification restante, la production, au moyen de travail, de la quantité de chaleur Q, à la température T, a la valeur d'équivalence*

$$\frac{Q}{\tau};$$

*et le passage de la quantité de chaleur Q, de la température T<sub>1</sub> à la température T<sub>2</sub>, a la valeur d'équivalence*

$$Q \left( \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right),$$

*où  $\tau$  est une fonction de la température, indépendante de la nature du cycle au moyen duquel s'opère la transformation.*

## § 5.

### **Valeur intégrale de toutes les transformations qui s'opèrent dans un cycle fermé.**

Si l'on écrit la dernière expression du paragraphe précédent sous la forme :

$$\frac{Q}{\tau_2} - \frac{Q}{\tau_1},$$

on voit que le passage de la quantité de chaleur Q, de la température T<sub>1</sub> à la température T<sub>2</sub>, a la même valeur d'équivalence qu'une double transformation de la première espèce, c'est-à-dire, la transformation de la quantité Q de chaleur à la température T<sub>1</sub>, en travail, et de travail, en chaleur à la température T<sub>2</sub>. Ce n'est

pas encore ici le lieu de rechercher jusqu'à quel point cette concordance, qui semble pour le moment accidentelle, est fondée sur l'essence même des phénomènes ; mais, dans tous les cas, pour déterminer la valeur d'équivalence de tout passage de chaleur, de quelque manière qu'il s'effectue, on pourra le regarder comme une semblable combinaison de deux transformations opposées de première espèce.

Au moyen de cette règle, il sera facile de déterminer pour un cycle fermé, quelque complexe qu'il soit et quel que soit le nombre de transformations des deux espèces qui s'y opèrent, l'expression mathématique qui représente la valeur intégrale de toutes ces transformations. On n'aura pas besoin, en effet, lorsqu'une quantité de chaleur est cédée par un réservoir, de rechercher quelle est la partie de cette quantité qui est transformée en travail, et où va l'autre partie ; mais on pourra, pour tous les réservoirs de chaleur qui interviennent dans le cycle fermé, introduire dans le calcul chaque quantité de chaleur cédée, comme transformée tout entière en travail, et chaque quantité de chaleur reçue, comme produite par du travail. Supposons donc que nous ayons comme réservoirs de chaleur les corps  $K_1, K_2, K_3, \dots$  etc., de températures  $T_1, T_2, T_3, \dots$  etc., et nommons  $Q_1, Q_2, Q_3, \dots$  etc., les quantités de chaleur qu'ils ont cédées pendant le cours du cycle fermé, en considérant maintenant les quantités de chaleur reçues comme des quantités de chaleur cédées *néglatives*<sup>1</sup> ; la valeur intégrale de toutes les

1. Ce choix du sens positif et du sens négatif des quantités de chaleur, concorde avec celui du chapitre précédent, dans lequel nous avons regardé comme positive une quantité de chaleur reçue par le corps variable, et comme négative une quantité de chaleur cédée par lui, puisque de la chaleur cédée par le réservoir est reçue par le corps variable et vice-versa.

transformations, valeur que nous désignerons par  $N$ , sera :

$$N = - \frac{Q_1}{\tau_1} - \frac{Q_2}{\tau_2} - \frac{Q_3}{\tau_3} - \text{etc.}$$

ou bien, en employant le signe sommatoire :

$$N = - \sum \frac{Q}{\tau}. \quad (7)$$

Cette formule suppose que les températures des corps  $K_1, K_2, K_3, \dots$  etc., sont constantes ou tout au moins que leurs variations sont négligeables. Mais si la température de l'un des corps varie considérablement, durant le cours du cycle, soit à cause de la quantité de chaleur  $Q$  qu'il cède, soit pour une autre raison, on devra alors faire usage, pour chaque élément de chaleur cédée  $dQ$ , de la température que le corps possède au moment où il le cède, et l'on sera conduit par là à une intégration. Si nous supposons, pour plus de généralité, que cette circonstance se présente pour chacun des corps, l'équation (7) prendra la forme suivante :

$$N = - \int \frac{dQ}{\tau} \quad (8)$$

dans laquelle l'intégrale se rapporte aux quantités de chaleur cédées par les différents corps qui servent de réservoirs de chaleur.

## § 6.

**Dans un cycle fermé réversible, la valeur intégrale de toutes les transformations est nulle. Démonstration.**

Lorsque le cycle fermé est *réversible*, quelque complexe qu'il soit, on peut démontrer : *que toutes les transformations qui s'y opèrent se détruisent mutuellement, ou que leur somme algébrique est nulle.*

Supposons, en effet, qu'il n'en soit pas ainsi, mais que la somme algébrique des transformations ait une valeur différente de zéro ; faisons usage du procédé suivant. Décomposons toutes les transformations qui s'opèrent en deux parties, dont la première a une somme algébrique nulle, et dont la seconde se compose de transformations qui sont toutes de même signe. Décomposons les premières transformations en couples de transformations égales, mais de signes contraires. Si tous les réservoirs de chaleur ont des températures constantes, en sorte qu'il n'intervient dans le cycle qu'un nombre fini de températures déterminées, le nombre des couples qu'on devra former sera fini ; mais, si les températures des réservoirs varient d'une manière continue, en sorte qu'il intervient une infinité de températures différentes, et que les quantités de chaleur cédées ou reçues doivent être décomposées en éléments, le nombre des couples à former sera infini ; mais il n'en résultera, en principe, aucune différence. Les deux transformations de chaque couple pourront maintenant être anéanties au moyen d'un ou de deux cycles fermés de la forme décrite au § 2.

Supposons, en effet, d'abord que les deux transformations données soient d'espèces différentes, qu'elles soient, par exemple, la transformation de la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $T$  en travail, et la transmission de la quantité de chaleur  $Q_1$  d'un corps  $K_1$  à la température  $T_1$  à un corps  $K_2$  à la température  $T_2$ , ( $Q$  et  $Q_1$  désignant les valeurs *absolues* des quantités de chaleur) ; et admettons que les grandeurs de ces deux quantités de chaleur aient entre elles le rapport indiqué par l'équation suivante, analogue à l'équation (2) :

$$-\frac{Q}{\tau} + Q_1 \left( \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) = 0.$$

Imaginons maintenant que le cycle précédemment décrit s'accomplisse en sens inverse : la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $T$  sera produite par du travail, et une autre quantité de chaleur sera transportée du corps  $K_2$  au corps  $K_1$ . Cette dernière quantité devra être égale à la quantité  $Q_1$  de l'équation précédente, et les deux transformations données sont ainsi anéanties.

Soient données maintenant une transformation de travail en chaleur et une transformation de chaleur en travail ; supposons, par exemple, que la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $T$  soit engendrée par du travail, et que la quantité de chaleur  $Q'$  à la température  $T'$  soit transformée en travail ; admettons qu'il existe entre ces deux quantités la relation :

$$\frac{Q}{\tau} - \frac{Q'}{\tau'} = 0.$$

Imaginons d'abord que le cycle fermé décrit plus haut soit accompli : la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $T$  sera transformée en travail, et une autre quantité de chaleur  $Q_1$  aura passé d'un corps  $K_1$  à un autre corps  $K_2$ . Qu'on suppose maintenant un second cycle fermé accompli en sens inverse, et tel que cette dernière quantité de chaleur  $Q_1$  soit retransportée de  $K_2$  à  $K_1$ , et qu'en outre une certaine quantité de chaleur à la température  $T'$  soit engendrée par du travail. Cette transformation de travail en chaleur devra, abstraction faite du signe, être équivalente à la transformation précédente de chaleur en travail, puisqu'elles sont toutes deux équivalentes à une seule et même transmission de chaleur. La quantité de chaleur à la température  $T'$ , produite par du travail, doit donc être égale à la quantité de chaleur  $Q'$  de l'équation précédente ; et les transformations données sont ainsi anéanties.

Soient données, enfin, deux transmissions de chaleur ;

supposons, par exemple, que la quantité de chaleur  $Q_1$  ait passé d'un corps  $K_1$  de température  $T_1$  à un corps  $K_2$  de température  $T_2$ , et que la quantité de chaleur  $Q'_1$  ait passé d'un corps  $K'_2$  de température  $T'_2$  à un corps  $K'_1$  de température  $T'_1$ ; et admettons qu'il existe entre ces quantités la relation :

$$Q_1 \left( \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) + Q'_1 \left( \frac{1}{\tau'_1} - \frac{1}{\tau'_2} \right) = 0.$$

Imaginons qu'il s'accomplisse deux cycles fermés ; que dans l'un, la quantité de chaleur  $Q_1$  soit transportée de  $K_2$  à  $K_1$ , et qu'en outre la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $T$  soit engendrée par du travail, tandis que dans l'autre, cette même quantité de chaleur  $Q$  est transformée en travail, et qu'en outre une certaine autre quantité de chaleur est transportée de  $K'_1$  à  $K'_2$ . Cette dernière quantité de chaleur devra être égale à la quantité de chaleur donnée  $Q'_1$  et les deux transmissions de chaleur données sont ainsi anéanties.

Si toutes les transformations de la première partie sont anéanties au moyen d'opérations de cette espèce, il ne reste plus, en résultat final, que les transformations de la seconde partie qui sont toutes de même signe, sans aucune autre modification quelconque.

Or, si ces transformations étaient *néglatives*, elles ne pourraient être que des transformations de chaleur en travail ou des transmissions de chaleur d'une température plus basse à une température plus élevée; et les transformations de la première espèce pourraient encore être remplacées par des transformations de seconde espèce. En effet, si une quantité de chaleur  $Q$  à la température  $T$  est transformée en travail, il suffira d'accomplir en sens inverse le cycle fermé décrit au § 2 : la quantité de chaleur  $Q$  à la température  $T$  sera alors engendrée par du travail, et en même temps une autre



quantité de chaleur  $Q_1$  aura passé d'un corps  $K_2$  de température  $T_2$  à un corps  $K_1$  d'une température plus élevée  $T_1$ . De cette manière, la transformation donnée de chaleur en travail est anéantie et remplacée par la transmission de chaleur de  $K_2$  à  $K_1$ . En appliquant ce procédé, il ne resterait plus en définitive que des transmissions de chaleur d'une température plus basse à une température plus élevée, qui ne seraient compensées par rien, ce qui est contraire à notre principe. L'hypothèse que les transformations de la seconde partie sont négatives est donc fausse.

Si ces transformations étaient *positives*, nous aurions à faire usage de la condition que le cycle fermé dont il s'agit est *réversible*. Si l'on supposait tout ce cycle accompli en sens inverse, toutes les transformations dont il se compose prendraient des signes contraires, et ces dernières transformations de la seconde partie seraient donc négatives, ce qui nous ramènerait à une conclusion contradictoire à notre principe.

Les transformations de la seconde partie ne pouvant être ni positives ni négatives, ne peuvent donc exister, et la première partie, dont la somme algébrique est nulle, renferme, par conséquent, toutes les transformations dont se compose le cycle fermé. Nous pouvons donc poser  $N = 0$  dans l'équation (8), et nous obtenons ainsi, comme expression analytique du second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur, pour les cycles fermés réversibles, l'équation :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0. \quad (\text{VII})$$

§ 7.

**Les températures des quantités de chaleur considérées  
et l'Entropie.**

Dans la déduction précédente de l'équation (VII), les températures des quantités de chaleur considérées étaient déterminées d'après les réservoirs d'où elles proviennent, ou dans lesquels elles passent. Mais si l'on envisage un cycle fermé, qui consiste en ce qu'un corps subisse une série de changements d'état pour revenir enfin à son état initial, ce corps variable, s'il est mis en relation avec un réservoir, qui lui communique ou qui en reçoit de la chaleur, doit avoir la même température que ce réservoir. En effet, c'est dans ce cas seulement, que la chaleur peut aussi bien passer du réservoir au corps variable, qu'aller en sens inverse, ce qui est indispensable à la réversibilité du cycle fermé. Cette condition, à la vérité, ne peut être remplie d'une manière absolue, puisque, si les températures étaient égales, il n'y aurait pas de transmission de chaleur ; mais on peut du moins admettre qu'elle est satisfaite d'une manière suffisamment approchée, pour que les différences de température soient négligeables.

Dans ce cas, il est naturellement indifférent qu'on prenne, pour température d'une quantité de chaleur transmise, la température du réservoir ou la température actuelle du corps variable, puisqu'elles sont égales entre elles. Mais si l'on a choisi cette seconde alternative, et si l'on est convenu que, dans l'équation (VII), chaque élément de chaleur  $dQ$  a la même température que le corps variable, au moment où il reçoit cet

élément, on pourra attribuer aux réservoirs de chaleur d'autres températures arbitraires, sans que l'expression

$$\int \frac{dQ}{\tau}$$

en soit modifiée. En attribuant cette signification aux températures considérées, on peut donc regarder l'équation (VII) comme valable, sans s'inquiéter d'où provient la chaleur reçue par le corps variable, ni ce que devient celle qui est cédée par lui, pourvu que tous les autres changements dont le cycle fermé consiste soient réversibles.

L'expression  $\frac{dQ}{\tau}$  qui figure sous le signe d'intégration, entendue dans le sens qui vient d'être indiqué, est la différentielle d'une quantité qui se rapporte à l'état du corps ; cette quantité est complètement déterminée, dès que l'état actuel du corps est connu, sans qu'il soit nécessaire de savoir par quelle voie il y est arrivé ; car, c'est dans ce cas seulement que l'intégrale peut devenir nulle, chaque fois que le corps revient après des modifications quelconques à son état initial. J'ai proposé à une autre occasion <sup>1</sup>, en donnant une certaine extension au principe de l'équivalence des transformations, de nommer cette quantité l'*entropie* du corps, du mot grec *τροπή*, transformation. Ce n'est que plus tard, après que nous aurons parlé de cette extension, que nous pourrons donner un éclaircissement complet de ce nom, et montrer qu'il exprime exactement la signification de la quantité dont il s'agit ; en attendant, adoptons cette dénomination.

Si nous désignons par *S* l'entropie du corps, nous aurons :

$$\frac{dQ}{\tau} = dS,$$

1. *Ann. de Pogg*, t. 125, p. 390.

ou bien :

$$dQ = \tau dS. \quad (\text{VIII})$$

§ 8.

**La fonction de température  $\tau$ .**

Pour déterminer la fonction de température  $\tau$ , faisons usage du procédé que nous avons déjà employé au § 7 du chapitre précédent, pour déterminer la fonction  $\Phi (T_1, T_2)$ . Puisque la fonction  $\tau$  est indépendante de la nature du corps variable employé dans le cycle, il ne s'agit, en effet, que de déterminer sa forme dans un cycle accompli au moyen d'un corps quelconque. Nous choisirons de nouveau comme corps variable un gaz parfait, et nous supposerons, comme dans ce paragraphe 7, qu'il accomplisse un cycle fermé simple, dans lequel le gaz ne reçoit de chaleur qu'à une seule température  $T$ , et n'en cède qu'à une seule autre  $T_1$ . Soient  $Q$  et  $Q_1$  les deux quantités de chaleur reçue et cédée dans ce cas ; d'après l'équation (8) du chapitre précédent, ces quantités sont entre elles dans le rapport :

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{T}{T_1}. \quad (9)$$

D'autre part, si nous appliquons à ce cycle fermé simple l'équation (VII), en regardant la cession d'une quantité de chaleur  $Q_1$  comme réception d'une quantité de chaleur négative  $-Q_1$ , nous aurons :

$$\frac{Q}{\tau} - \frac{Q_1}{\tau_1} = 0,$$

d'où il résulte :

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{\tau}{\tau_1}. \quad (10)$$

La comparaison des égalités (9) et (10) donne :

$$\frac{\tau}{\tau_1} = \frac{T}{T_1},$$

ou bien :

$$\tau = \frac{\tau_1}{T_1} T. \quad (11)$$

Si nous considérons la température  $T$  comme arbitraire, et la température  $T_1$  comme donnée, nous pourrions écrire l'équation précédente sous la forme :

$$\tau = T \cdot \text{Const.}, \quad (12)$$

et la fonction de température  $\tau$  est ainsi déterminée à un facteur constant près.

On peut attribuer au facteur constant une valeur quelconque, puisque ce facteur disparaît de l'équation (VII), et n'a aucune influence sur les calculs effectués sur cette équation. Choisissons donc la valeur la plus simple, c'est-à-dire l'unité; et l'équation précédente devient :

$$\tau = T. \quad (13)$$

D'après cela, la fonction de température  $\tau$  n'est pas autre que la température absolue elle-même.

Comme la détermination de la fonction  $\tau$ , que nous venons d'effectuer, se fonde sur les équations obtenues pour les gaz, l'une des bases de cette détermination est l'hypothèse accessoire que nous avons faite en traitant des gaz, savoir, qu'un gaz parfait, qui se dilate à température constante, n'absorbe que la quantité de chaleur consommée par le travail extérieur qu'il effectue. Si, pour ce motif, on éprouvait quelque scrupule à regarder la détermination précédente comme tout à fait certaine, on pourrait conserver  $\tau$  dans les équations (VII) et (VIII), comme représentant une fonction encore indéterminée de la température, et employer ces équations sous cette forme même. Mais pour moi ces scrupules

ne seraient pas justifiés, et, à l'avenir, je remplacerai donc toujours  $\tau$  par T. Les équations (VII) et (VIII) se transformeront ainsi en celles que nous avons données au chapitre précédent sous les numéros (V) et (VI), et qui sont :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$
$$dQ = Tds.$$



## CHAPITRE V.

### TRANSFORMATIONS DES DEUX ÉQUATIONS FONDAMENTALES.

---

#### § 1.

##### Introduction de variables qui déterminent l'état du corps.

Dans les considérations générales qui précèdent, nous sommes parvenus à exprimer les deux principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur au moyen des deux équations très simples données sous les numéros (III) et (VI):

$$dQ = dU + dW, \quad \text{(III)}$$

$$dQ = TdS. \quad \text{(VI)}$$

Nous allons faire subir à ces équations quelques transformations qui en faciliteront l'usage dans les calculs ultérieurs.

Ces deux équations se rapportent à un changement d'état infiniment petit d'un corps, et la seconde suppose que ce changement est réversible. Quoique cette hypothèse ne soit pas nécessaire à la validité de la première équation, nous la supposerons néanmoins réalisée dans celle-ci, et nous admettrons, comme plus haut, dans les calculs qui suivent, que nous n'avons affaire qu'à des modifications réversibles.

Imaginons que l'état du corps considéré soit déterminé par des quantités quelconques, et admettons, pour le moment, que *deux* quantités suffisent à cette détermination. Parmi les cas les plus fréquents, figurent ceux dans lesquels l'état du corps est déterminé par sa température et son volume, ou par sa température et la pression qu'il supporte, ou enfin par son volume et la pression. Toutefois, nous ne ferons pas immédiatement choix de quantités particulières, mais nous admettrons, au contraire, que l'état du corps est déterminé par deux quantités quelconques  $x$  et  $y$  que nous regarderons comme variables indépendantes. On sera naturellement libre, dans les cas particuliers, de prendre, pour l'une de ces variables, ou pour toutes deux, une ou deux des quantités précédentes, la température, le volume et la pression.

Si les quantités  $x$  et  $y$  déterminent l'état du corps, nous pouvons, dans les équations ci-dessus, traiter l'énergie  $U$  et l'entropie  $S$  comme des fonctions de ces variables. Il en est de même de la température  $T$ , en tant qu'elle n'est pas elle-même l'une des variables. Les quantités  $W$  et  $Q$ , au contraire, ne peuvent pas, comme nous l'avons vu, se déterminer aussi simplement ; elles doivent être traitées d'une autre manière.

Nous représenterons les coefficients différentiels de ces quantités par les notations suivantes :

$$\frac{dW}{dx} = m ; \quad \frac{dW}{dy} = n ; \quad (1)$$

$$\frac{dQ}{dx} = M ; \quad \frac{dQ}{dy} = N ; \quad (2)$$

ces coefficients sont des fonctions déterminées de  $x$  et de  $y$ . Si on suppose, en effet, que la variable  $x$  devienne  $x + dx$  tandis que  $y$  reste constant, et que le changement du corps soit réversible, il s'agit alors d'un



phénomène complètement déterminé, et le travail extérieur effectué est donc aussi déterminé, de sorte que la fraction  $\frac{dW}{dx}$  doit avoir également une valeur déterminée. Il en est de même, si on suppose que  $y$  devienne  $y + dy$ , tandis que  $x$  reste constant. Or, si les coefficients différentiels du travail extérieur  $W$  sont des fonctions déterminées de  $x$  et de  $y$ , il résulte de l'équation (III) qu'il en est de même de ceux de la quantité  $Q$  de chaleur reçue par le corps.

Formons les expressions de  $dW$  et de  $dQ$  en  $dx$  et  $dy$ , en négligeant les termes d'ordre supérieur par rapport à ces différentielles ; nous aurons :

$$dW = m dx + n dy, \quad (3)$$

$$dQ = M dx + N dy ; \quad (4)$$

nous obtenons ainsi deux équations différentielles totales, qui ne peuvent pas s'intégrer aussi longtemps que les variables  $x$  et  $y$  sont indépendantes l'une de l'autre, puisque les quantités  $m$ ,  $n$  et  $M$ ,  $N$  ne satisfont pas aux conditions d'intégrabilité :

$$\frac{dm}{dy} = \frac{dn}{dx} \quad \text{et} \quad \frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}.$$

Les quantités  $W$  et  $Q$  sont donc de celles dont il a été question dans l'introduction mathématique, et qui jouissent de cette propriété que leurs coefficients différentiels sont bien des fonctions déterminées des deux variables indépendantes, tandis qu'elles-mêmes ne peuvent pas se représenter par de semblables fonctions, et ne se laissent déterminer que si l'on donne en outre une relation entre les deux variables, relation qui détermine la voie suivie par les modifications.

§ 2.

**Élimination des deux quantités U et S hors des deux équations fondamentales.**

Revenons maintenant à l'équation (III). Mettons-y à la place de  $dW$  et  $dQ$  les expressions (3) et (4); et séparons les deux parties de  $dU$  relatives à  $dx$  et  $dy$ , nous obtiendrons :

$$Mdx + Ndy = \left( \frac{dU}{dx} + m \right) dx + \left( \frac{dU}{dy} + n \right) dy.$$

Puisque cette équation doit avoir lieu, quelque valeur qu'on attribue à  $dx$  et à  $dy$ , elle se décompose dans les deux équations suivantes :

$$M = \frac{dU}{dx} + m,$$

$$N = \frac{dU}{dy} + n.$$

Si nous différencions la première de ces équations par rapport à  $y$  et la seconde par rapport à  $x$ , nous obtenons :

$$\frac{dM}{dy} = \frac{d^2U}{dx dy} + \frac{dm}{dy},$$

$$\frac{dN}{dx} = \frac{d^2U}{dy dx} + \frac{dn}{dx}.$$

Appliquons maintenant à la fonction  $U$ , ce principe que l'ordre des différentiations est indifférent dans une fonction de deux variables indépendantes; nous pourrions écrire :

$$\frac{d^2U}{dx dy} = \frac{d^2U}{dy dx};$$

par suite, si nous retranchons l'une de l'autre les deux équations qui précèdent, nous obtiendrons :

$$\frac{dM}{dy} - \frac{dN}{dx} = \frac{dm}{dy} - \frac{dn}{dx}. \quad (5)$$

Traisons de la même manière l'équation (VI). Remplaçons-y  $dQ$  et  $dS$  par leurs expressions sous forme de différentielles totales, elle deviendra :

$$Mdx + Ndy = T \left( \frac{dS}{dx} dx + \frac{dS}{dy} dy \right),$$

ou, en divisant par  $T$  les deux membres,

$$\frac{M}{T} dx + \frac{N}{T} dy = \frac{dS}{dx} dx + \frac{dS}{dy} dy.$$

Cette équation peut, comme celle que nous avons traitée plus haut, se décomposer en deux autres, savoir :

$$\frac{M}{T} = \frac{dS}{dx},$$

$$\frac{N}{T} = \frac{dS}{dy}.$$

Si nous différencions la première de ces équations par rapport à  $y$  et la seconde par rapport à  $x$ , il vient :

$$\frac{T \frac{dM}{dy} - M \frac{dT}{dy}}{T^2} = \frac{d^2S}{dx dy}$$

$$\frac{T \frac{dN}{dx} - N \frac{dT}{dx}}{T^2} = \frac{d^2S}{dy dx}.$$

Or, la fonction  $S$  jouissant de la même propriété que la fonction  $U$  dans les différentiations successives, nous pourrions écrire :

$$\frac{d^2S}{dx dy} = \frac{d^2S}{dy dx},$$

de sorte qu'en retranchant l'une de l'autre les équations qui précèdent, nous aurons :

$$\frac{T \frac{dM}{dy} - M \frac{dT}{dy}}{T^2} - \frac{T \frac{dN}{dx} - N \frac{dT}{dx}}{T^2} = 0,$$

ou bien :

$$\frac{dM}{dy} - \frac{dN}{dx} = \frac{1}{T} \left( M \frac{dT}{dy} - N \frac{dT}{dx} \right). \quad (6)$$

Nous modifierons encore un peu la forme des équations (5) et (6) que nous venons d'obtenir. Afin de ne pas employer trop de lettres différentes dans les formules, nous remplacerons M et N par les coefficients différentiels  $\frac{dQ}{dx}$  et  $\frac{dQ}{dy}$  qu'elles représentent, et de même  $m$  et  $n$  par  $\frac{dW}{dx}$  et  $\frac{dW}{dy}$ . Si nous examinons maintenant le second membre de l'équation (5) :

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right).$$

la quantité représentée par cette différence est une fonction de  $x$  et de  $y$  qu'on peut généralement regarder comme connue, puisque les forces extérieures qui agissent sur le corps sont accessibles à l'observation directe, et que l'on peut en déduire le travail extérieur. Nous nommerons cette différence, qui se représentera souvent dans la suite, *la différence de travail relative à  $xy$* , et nous la désignerons par une notation spéciale en posant :

$$D_{xy} = \frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right). \quad (7)$$

Par l'introduction de ces notations, les équations (5) et (6) deviendront :

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dy} \right) = D_{xy}. \quad (8)$$

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dy} \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dQ}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dQ}{dy} \right). \quad (9)$$

Ces deux équations sont les expressions analytiques des deux principes fondamentaux relatives à des modifications réversibles, pour le cas où l'état du corps est déterminé par deux variables quelconques. De ces deux équations on déduit immédiatement une troisième, qui est plus simple en ce qu'elle ne renferme que les coefficients différentiels du premier ordre de la fonction Q ; voici cette troisième équation :

$$\frac{dT}{dy} \cdot \frac{dQ}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dQ}{dy} = TD_{xy}. \quad (10)$$

### § 3.

#### Emploi de la Température comme l'une des variables indépendantes.

Les trois équations précédentes se simplifient surtout, si l'on choisit la température du corps comme l'une des variables indépendantes. A cet effet nous poserons  $y = T$ , de sorte que les deux variables indépendantes seront la quantité encore indéterminée  $x$  et la température  $T$ . Cela étant, nous aurons d'abord :

$$\frac{dT}{dy} = 1.$$

Ensuite, quant au coefficient différentiel  $\frac{dT}{dx}$ , remarquons qu'il a été formé en supposant que, tandis que  $x$  devenait  $x + dx$ , l'autre variable, qui était  $y$ , restait constante ; or, c'est actuellement  $T$  qui est cette autre variable, supposée constante dans le coefficient différentiel ; il en résulte donc :

$$\frac{dT}{dx} = 0.$$

Si nous formons d'abord la différence de travail relative à  $xT$ , elle sera :

$$D_{xT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dT} \right), \quad (11)$$

et les équations (8), (9) et (10) deviendront, en y introduisant cette valeur :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = D_{xT}; \quad (12)$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dx}; \quad (13)$$

$$\frac{dQ}{dx} = TD_{xT}. \quad (14)$$

Si nous substituons dans l'équation (12) au coefficient différentiel  $\frac{dQ}{dx}$  sa valeur  $TD_{xT}$ , donnée par l'équation (14), et que nous effectuons la différentiation indiquée relative à  $T$ , nous obtiendrons encore l'équation suivante :

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = T \frac{dD_{xT}}{dT}. \quad (15)$$

#### § 4.

##### **Spécialisation des forces extérieures.**

Jusqu'à présent, nous n'avons fait aucune hypothèse particulière sur les forces extérieures qui agissent sur le corps, et auxquelles se rapporte le travail extérieur effectué pendant les changements d'état. Nous allons étudier maintenant un cas qui se présente très fréquemment, celui où la seule force extérieure qui agisse, ou du moins la seule qui soit assez importante pour qu'on en tienne compte dans le calcul, est une pression qui

s'exerce à la surface du corps, qui est également forte en tous les points de cette surface et qui lui est partout normale.

Dans ce cas, il n'y a de travail extérieur effectué que si le corps change de volume. Nommons  $p$  la pression rapportée à l'unité de surface; le travail extérieur effectué, lorsque le volume  $v$  augmente de  $dv$ , sera :

$$dW = p dv. \quad (16)$$

Supposons maintenant que l'état du corps soit déterminé par deux variables quelconques  $x$  et  $y$ ; la pression  $p$  et le volume  $v$  seront des fonctions de ces variables. Nous pourrons donc écrire l'équation précédente sous la forme :

$$dW = p \left( \frac{dv}{dx} dx + \frac{dv}{dy} dy \right),$$

d'où résulte :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dW}{dx} = p \frac{dv}{dx}, \\ \frac{dW}{dy} = p \frac{dv}{dy}. \end{array} \right. \quad (17)$$

Si nous substituons ces valeurs de  $\frac{dW}{dx}$  et de  $\frac{dW}{dy}$  dans l'expression (7) de  $D_{xy}$ , et si nous effectuons les différentiations indiquées, en tenant compte de  $\frac{d^2v}{dxdy} = \frac{d^2v}{dydx}$ , nous obtiendrons :

$$D_{xy} = \frac{dp}{dy} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dy}. \quad (18)$$

C'est de cette valeur de  $D_{xy}$  que nous aurons à faire usage dans les équations (8) et (10).

Si  $x$  et  $T$  sont les variables indépendantes, la dernière équation s'écrira :

$$D_{xT} = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT}; \quad (19)$$

et l'on aura à en faire usage dans les équations (12), (14) et (15).

Les formes les plus simples de l'expression (18) s'obtiennent, lorsqu'on prend soit le volume, soit la pression comme l'une des variables indépendantes, ou lorsqu'on les prend à la fois comme les deux variables. Dans ces cas, l'expression (18) devient, comme on le voit aisément :

$$D_{vy} = \frac{dp}{dy}, \quad (20)$$

$$D_{py} = - \frac{dv}{dy}, \quad (21)$$

$$D_{vp} = 1. \quad (22)$$

Veut-on enfin, dans les cas où l'on a choisi pour l'une des variables indépendantes, soit le volume, soit la pression, choisir pour l'autre la température, on n'aura qu'à remplacer dans les équations (20) et (21),  $y$  par  $T$ , ce qui donne :

$$D_{vT} = \frac{dp}{dT}, \quad (23)$$

$$D_{pT} = - \frac{dv}{dT}. \quad (24)$$

## § 5.

### Réunion de quelques formes sous lesquelles se présentent fréquemment les équations différentielles.

Dans les circonstances dont il vient d'être fait mention, où la seule force qui agisse est une pression uniforme et normale à la surface, on prend habituellement pour variables indépendantes servant à déterminer l'état du corps, les dernières quantités désignées dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire le volume et la



température, la pression et la température, ou le volume et la pression. Quoique les systèmes des équations différentielles qui se rapportent à ces cas, se déduisent immédiatement des systèmes plus généraux qui précèdent, je les réunirai ci-dessous à cause de la fréquence de leurs applications. Le premier système est celui que j'ai le plus employé dans mes mémoires, en traitant de cas particuliers.

Si  $v$  et  $T$  sont les variables indépendantes, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{dp}{dT}, \\ \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv}, \\ \frac{dQ}{dv} = T \frac{dp}{dT}, \\ \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = T \frac{d^2 p}{dT^2}. \end{array} \right. \quad (25)$$

Si  $p$  et  $T$  sont les variables indépendantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dp} \right) - \frac{d}{dp} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = - \frac{dv}{dT}, \\ \frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dp} \right) - \frac{d}{dp} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dp}, \\ \frac{dQ}{dp} = - T \frac{dv}{dT}, \\ \frac{d}{dp} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = - T \frac{d^2 v}{dT^2}. \end{array} \right. \quad (26)$$

Si  $v$  et  $p$  sont les variables indépendantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dp} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dp} \right) = 1, \\ \frac{d}{dp} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dp} \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{dT}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} \right), \\ \frac{dT}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} = T. \end{array} \right. \quad (27)$$

§ 6.

**Équations applicables à un corps qui éprouve une modification partielle de son état d'agrégation.**

Un cas dans lequel il se présente encore une simplification spéciale, et qui offre un intérêt particulier à cause de la fréquence de ses applications, est celui, dans lequel vient se lier, au changement d'état du corps considéré, *une modification partielle de son état d'agrégation.*

Soit donné un corps, dont une partie se trouve dans un certain état d'agrégation, et la seconde partie dans un autre état. On peut supposer, par exemple, que la première partie du corps est à l'état liquide, et la seconde à l'état de vapeur, la densité de cette vapeur étant celle qu'elle prend lorsqu'elle est en contact avec ce liquide ; les équations que nous allons établir s'appliquent toutes trois également au cas où une partie du corps est à l'état solide et l'autre à l'état liquide, ou bien, où une partie est à l'état solide et l'autre à l'état de vapeur. Pour plus de généralité, nous nous bornerons donc à désigner les deux états d'agrégation dont nous allons traiter, seulement sous les noms de *premier* et de *second* état d'agrégation.

Supposons un vase de volume donné, renfermant une certaine quantité de la matière considérée, en partie dans le premier, en partie dans le second état d'agrégation. Si les volumes spécifiques de cette matière dans les deux états d'agrégation sont inégaux à une température donnée, les deux parties renfermées dans un volume donné sous ces deux états d'agrégation, doivent

avoir des valeurs parfaitement déterminées. En effet, si la partie qui se trouve à l'état d'agrégation dont le volume spécifique est le plus grand, vient à augmenter, la pression que la matière exerce sur les parois du vase et qu'elle subit par conséquent de la part de ces parois augmente également, et il arrivera un moment où la pression sera telle qu'elle s'opposera au passage de l'un des états à l'autre. Une fois ce point atteint, les grandeurs des deux parties qui se trouvent dans les deux états d'agrégation ne pourront pas se modifier aussi longtemps que la température de la masse et son volume, et par suite la capacité du vase, resteront constants. Mais si cette capacité augmente, tandis que la température reste constante, la partie qui se trouve dans l'état d'agrégation, dont le volume spécifique est le plus grand, pourra s'accroître aux dépens de l'autre partie, jusqu'à ce que la pression ait atteint la même valeur que précédemment, et empêche que le passage de l'un des états à l'autre ne se continue.

De là résulte la propriété caractéristique qui distingue ce cas des autres. Si nous choisissons, en effet, pour variables indépendantes déterminant l'état de la masse, la température et le volume de celle-ci, la pression ne sera plus une fonction de ces *deux* variables, mais une fonction de la température seule. Il en sera de même, si nous choisissons comme seconde variable indépendante, au lieu du volume, une autre quantité qui peut également varier indépendamment de la température, et qui détermine complètement, avec celle-ci, l'état du corps. La pression ne pourra pas non plus dépendre de cette quantité. On ne peut pas prendre à la fois, dans ce cas, la température et la pression comme les deux variables qui doivent servir à déterminer l'état du corps.

Choisissons, pour déterminer cet état, la température

T et une quantité provisoirement indéterminée  $x$ , comme variables indépendantes. Reprenons l'expression (19) de la différence de travail relative à  $xT$  :

$$D_{xT} = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT}.$$

Nous venons de voir que  $\frac{dp}{dx} = 0$ , et nous avons par suite :

$$D_{xT} = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}. \quad (28)$$

Les trois équations (12), (13) et (14) deviennent donc :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}, \quad (29)$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dx}, \quad (30)$$

$$\frac{dQ}{dx} = T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}. \quad (31)$$

## § 7.

### L'équation de Clapeyron et la fonction de Carnot.

Comme annexe aux transformations des équations fondamentales contenues dans ce chapitre, il ne sera pas inutile de joindre l'équation fondamentale que Clapeyron<sup>1</sup> a déduite de la théorie de Carnot, pour juger dans quel rapport elle se trouve avec les équations que nous avons développées. Comme l'équation de Clapeyron renferme une fonction indéterminée de la température à laquelle on a donné le nom de fonction

1. *Journal de l'école polytechnique*, t. XIV. (1834) et *Ann. de Pogg.* t. 59.

de Carnot, nous donnerons aussi à celles de nos équations, que nous aurons à considérer, la forme qu'elles prennent, si l'on n'y remplace pas la fonction de température  $\tau$  du chapitre précédent, conformément à la détermination que nous en avons faite, par la température absolue  $T$ , mais qu'on la conserve comme une fonction encore indéterminée de la température.

Si, au lieu de l'équation

$$dQ = TdS,$$

on se sert de l'équation moins déterminée VIII du chapitre précédent :

$$dQ = \tau dS,$$

et qu'on élimine  $S$  comme nous l'avons fait au § 2, on obtient, au lieu de l'équation (9), l'équation suivante :

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dy} \right) = \frac{1}{\tau} \left( \frac{d\tau}{dy} \cdot \frac{dQ}{dx} - \frac{d\tau}{dx} \cdot \frac{dQ}{dy} \right); \quad (32)$$

et si l'on compare celle-ci avec l'équation (8), on obtient, au lieu de l'équation (10), la suivante :

$$\frac{d\tau}{dy} \cdot \frac{dQ}{dx} - \frac{d\tau}{dx} \cdot \frac{dQ}{dy} = \tau D_{xy}. \quad (33)$$

Si l'on admet maintenant que la seule force extérieure est une pression uniforme et normale en chaque point de la surface, on pourra substituer à  $D_{xy}$  l'expression (18); l'équation précédente deviendra :

$$\frac{d\tau}{dy} \cdot \frac{dQ}{dx} - \frac{d\tau}{dx} \cdot \frac{dQ}{dy} = \tau \left( \frac{dp}{dy} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dy} \right). \quad (34)$$

Si, de plus, on prend pour variables indépendantes  $v$  et  $p$ , en faisant  $x = v$  et  $y = p$ , il viendra :

$$\frac{d\tau}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{d\tau}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} = \tau. \quad (35)$$

Or,  $\tau$  étant une fonction de  $T$  seul, on peut écrire :

$$\frac{d\tau}{dv} = \frac{d\tau}{dT} \cdot \frac{dT}{dv} \quad \text{et} \quad \frac{d\tau}{dp} = \frac{d\tau}{dT} \cdot \frac{dT}{dp}.$$

Remplaçant ces valeurs de  $\frac{d\tau}{dv}$  et  $\frac{d\tau}{dp}$ , dans l'équation précédente, et divisant par  $\frac{d\tau}{dT}$ , on obtient, au lieu de la dernière des équations (27), l'équation suivante :

$$\frac{dT}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} = \frac{\tau}{\frac{dT}{d\tau}}. \quad (36)$$

Dans cette équation, la chaleur est censée mesurée en unités mécaniques. Si l'on veut y substituer l'unité habituelle de chaleur, on n'aura qu'à diviser le second membre de l'équation par l'équivalent mécanique de la chaleur, et l'on obtiendra :

$$\frac{dT}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} = \frac{\tau}{E \frac{dT}{d\tau}}. \quad (37)$$

Cette équation coïncide, pour la forme, avec celle de Clapeyron, qui est la suivante :

$$\frac{dT}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} = C, \quad (38)$$

C étant une fonction indéterminée de la température, à savoir la fonction de Carnot mentionnée plus haut.

Si l'on égale entre eux les seconds membres des équations précédentes, on aura la relation entre C et  $\tau$  :

$$C = \frac{\tau}{E \frac{dT}{d\tau}} = \frac{1}{E} \frac{d\tau}{dT}. \quad (39)$$

Si l'on admet, conformément à la détermination que nous avons faite, que  $\tau$  n'est pas autre chose que la température absolue T, C prendra la forme simple :

$$C = \frac{T}{E}. \quad (40)$$

Comme l'équation (33) résulte de la combinaison de deux équations qui expriment le premier et le second

principe fondamental, il en résulte que l'équation de Clapeyron ne peut pas être regardée comme l'expression du second principe sous la forme que nous lui avons donnée, mais comme l'expression d'une proposition, qui se déduit de la combinaison du premier et du second principe fondamental.

Quant à la manière dont Clapeyron a traité son équation différentielle, elle diffère totalement de la nôtre. Clapeyron, en effet, admettait, comme Carnot, que la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à un corps, pendant qu'il passe d'un état à un autre, est complètement déterminée par l'état initial et l'état final du corps, sans qu'il soit nécessaire de connaître de quelle manière et par quelle voie le passage s'est effectué. D'après cela, il regardait  $Q$ , comme une fonction de  $p$  et  $v$ , et il en obtenait l'expression suivante, par l'intégration de son équation différentielle :

$$Q = F(T) - C_p(p, v), \quad (41)$$

expression dans laquelle  $F(T)$  est une fonction arbitraire de la température, et  $\varphi(p, v)$ , une fonction de  $p$  et de  $v$ , satisfaisant à l'équation différentielle plus simple :

$$\frac{dT}{dv} \cdot \frac{d\varphi}{dp} - \frac{dT}{dp} \cdot \frac{d\varphi}{dv} = 1. \quad (42)$$

Pour intégrer cette équation, on doit pouvoir exprimer la température  $T$  en fonction de  $p$  et de  $v$  pour le corps considéré. Si l'on suppose que celui-ci est un gaz parfait, on a :

$$T = \frac{pv}{R}, \quad (43)$$

et par suite :

$$\frac{dT}{dv} = \frac{p}{R} \text{ et } \frac{dT}{dp} = \frac{v}{R}.$$

L'équation (42) devient, par là :

$$p \frac{d\varphi}{dp} - v \frac{d\varphi}{dv} = R, \quad (44)$$

et l'on déduit de celle-ci, par l'intégration :

$$\varphi(p, v) = R \log p + \Phi(pv),$$

$\Phi(p, v)$  étant une fonction arbitraire du produit  $pv$ . On peut y substituer, en vertu de (43), une fonction arbitraire de la température, de sorte que l'équation s'écrive :

$$\varphi(p, v) = R \log p + \Psi(T). \quad (45)$$

Si l'on substitue cette expression de  $\varphi(p, v)$  dans l'équation (41), et qu'on pose encore :

$$F(T) - C \cdot \Psi(T) = RB,$$

B désignant de nouveau une fonction arbitraire de la température, il viendra :

$$Q = R(B - C \log p). \quad (46)$$

Telle est l'équation que Clapeyron a trouvée pour les gaz.



## CHAPITRE VI.

### APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR AUX VAPEURS SATURÉES.

---

#### § 1.

##### Équations fondamentales pour les vapeurs saturées.

Parmi les équations du chapitre précédent, nous appliquerons d'abord celles qui ont été données au paragraphe 6, et qui se rapportent à une modification partielle de l'état d'agrégation, parce que le sujet se trouvera simplifié par la circonstance, mentionnée dans ce paragraphe, que la pression est une simple fonction de la température. Nous commencerons par étudier le passage de l'état liquide à l'état de vapeur.

Supposons qu'un vase extensible renferme un poids  $M$  d'une certaine matière, dont une partie  $m$  se trouve à l'état de vapeur au maximum de densité, puisque cette vapeur est en contact avec le liquide, et dont l'autre partie  $M - m$  est liquide. Si la température  $T$  de la masse est donnée, l'état de la vapeur et, par suite, celui de la partie liquide seront déterminés. Si de plus  $m$  est donné, la grandeur de chacune des parties sera déterminée, et on connaîtra l'état de la masse tout entière. Nous choisirons donc  $T$  et  $m$  comme variables indépendantes, et nous remplacerons  $x$  par  $m$  dans les équations

(29), (30) et (31) du chapitre précédent. Ces équations deviendront ainsi :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dm} \right) - \frac{d}{dm} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dm}; \quad (1)$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dm} \right) - \frac{d}{dm} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dm}; \quad (2)$$

$$\frac{dQ}{dm} = T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dm}. \quad (3)$$

Désignons par  $s$  le volume spécifique (c'est-à-dire le volume de l'unité de poids) de la vapeur saturée, et par  $\sigma$  celui du liquide. Ces deux quantités se rapportent à la température  $T$  et à la pression correspondante à cette température, et doivent être regardées, ainsi que la pression, comme des fonctions de la température seule. Si nous représentons de plus par  $v$  le volume de la masse totale, nous aurons :

$$\begin{aligned} v &= ms + (M - m) \sigma \\ &= m(s - \sigma) + M\sigma. \end{aligned}$$

Posons pour simplifier :

$$u = s - \sigma, \quad (4)$$

il viendra :

$$v = mu + M\sigma, \quad (5)$$

d'où résulte :

$$\frac{dv}{dm} = u. \quad (6)$$

Soit  $\rho$  la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à la masse, pour qu'une unité de poids de celle-ci, prise à la température  $T$  et sous la pression correspondante, passe de l'état liquide à l'état de vapeur, quantité que nous désignerons sous le nom de chaleur de vaporisation. Alors, on aura :

$$\frac{dQ}{dm} = \rho. \quad (7)$$

Introduisons, en outre, dans les équations, la chaleur spécifique de la matière à l'état liquide et à l'état de vapeur. La chaleur spécifique dont il s'agit ici, n'est pas la chaleur spécifique sous volume constant ou sous pression constante, mais celle qui se rapporte au cas où la pression croît avec la température, de manière à atteindre le maximum de la force élastique de la vapeur saturée.

Cet accroissement de pression n'exerce qu'une influence très faible sur la chaleur spécifique du liquide, parce que des accroissements de pression tels que ceux dont il s'agit ici, ne peuvent comprimer les liquides que très faiblement. Dans les recherches sur les différentes chaleurs spécifiques, nous verrons comment on peut déterminer cette influence, et je me bornerai, pour le moment, à en donner un exemple numérique. Pour l'eau à 100°, la différence entre la chaleur spécifique considérée et la chaleur spécifique sous pression constante, n'est que de  $\frac{1}{3900}$  de cette dernière, et l'on peut, sans scrupule, négliger cette différence. Nous pouvons donc regarder cette chaleur spécifique du liquide dont il est question, et que nous désignerons par C, comme équivalente dans nos calculs à la chaleur spécifique sous pression constante, quoiqu'elle en diffère en signification.

Il en est autrement de la vapeur. La chaleur spécifique considérée doit se rapporter, d'après ce qui précède, à la quantité de chaleur nécessaire à la vapeur saturée, lorsqu'elle est comprimée de telle sorte qu'elle se trouve de nouveau saturée à la température supérieure qu'elle a atteinte. Comme cette compression est considérable, cette espèce de chaleur spécifique est très différente de celles qui ont été considérées jusqu'à présent.

Nous la nommerons *chaleur spécifique de la vapeur saturée*, et nous la désignerons par H.

Au moyen des notations C et H, on peut exprimer immédiatement la quantité de chaleur, nécessaire pour échauffer de  $dT$  la masse de vapeur  $m$  et la masse de liquide  $M - m$  ; cette quantité de chaleur est :

$$mHdT + (M - m)CdT,$$

d'où résulte :

$$\frac{dQ}{dT} = mH + (M - m)C,$$

ou bien :

$$\frac{dQ}{dT} = m(H - C) + MC. \quad (8)$$

Des équations (7) et (8), on tire :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dm} \right) = \frac{d\rho}{dT}, \quad (9)$$

$$\frac{d}{dm} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = H - C \quad (10)$$

En substituant dans les équations (1), (2) et (3) les valeurs données par les équations (7), (9) et (10), on obtient :

$$\frac{d\rho}{dT} + C - H = u \frac{dp}{dT}, \quad (11)$$

$$\frac{d\rho}{dT} + C - H = \frac{\rho}{T}, \quad (12)$$

$$\rho = Tu \frac{dp}{dT}. \quad (13)$$

Telles sont les équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur relatives à la vaporisation. L'équation (11) est une conséquence du premier principe, l'équation (12) une conséquence du second, et l'équation (13) résulte de la combinaison des deux principes.

Si l'on veut évaluer les quantités de chaleur, non en unités mécaniques, mais en unités ordinaires de chaleur, on n'aura qu'à diviser les deux membres des deux équations précédentes par l'équivalent mécanique de la chaleur. Nous représenterons dans ce cas, par de nouvelles notations, les deux chaleurs spécifiques et la chaleur de vaporisation, et nous poserons :

$$c = \frac{C}{E}; \quad h = \frac{H}{E}; \quad r = \frac{\rho}{E}. \quad (14)$$

Les équations précédentes deviendront alors :

$$\frac{dr}{dT} + c - h = \frac{u}{E} \cdot \frac{dp}{dT}, \quad (15)$$

$$\frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T}, \quad (16)$$

$$r = \frac{Tu}{E} \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (17)$$

## § 2.

### Chaleur spécifique de la vapeur saturée.

Puisque les équations précédentes (15), (16) et (17), dont cependant deux seulement sont distinctes, ont été nouvellement obtenues par la théorie mécanique de la chaleur, on peut les utiliser pour déterminer deux quantités, dont l'une était auparavant entièrement inconnue, et dont l'autre n'était qu'incomplètement connue, savoir la quantité  $h$  et la quantité  $s$  contenue dans  $u$ .

Commençons par nous occuper de la quantité  $h$ , qui est la *chaleur spécifique de la vapeur saturée*; il ne sera peut-être pas inutile de passer d'abord rapidement

en revue les différentes opinions qui ont été émises à son sujet.

Cette quantité  $h$  joue un très grand rôle, surtout dans la théorie des machines à vapeur, et, en fait, c'est à l'illustre James Watt, qui a perfectionné la machine à vapeur, que l'on doit la première notion bien définie de cette quantité.

Watt a naturellement pris pour base de ses études les idées sur lesquelles repose l'ancienne théorie de la chaleur. Au nombre de celles-ci, figure l'opinion dont nous avons parlé au chapitre I, que la quantité désignée sous le nom de chaleur totale (c'est-à-dire la quantité de chaleur reçue en tout par un corps pendant son passage d'un état initial donné à son état actuel) ne dépend que de l'état actuel, et non de la manière dont le corps est parvenu à cet état ; et qu'elle peut être regardée, par suite, comme une fonction des variables dont dépend l'état du corps. Suivant cette opinion, nous devrions, dans le cas présent, où l'état du corps composé de liquide et de vapeur est déterminé par les variables  $T$  et  $m$ , regarder la quantité de chaleur dont il est question, comme une fonction de ces variables, et poser par suite, en désignant cette quantité par  $Q$  conformément à notre notation habituelle :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dm} \right) - \frac{d}{dm} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = 0.$$

Si on remplace les deux coefficients différentiels du second ordre, par leurs valeurs données par les équations (9) et (10), on trouve :

$$\frac{d^2}{dT^2} + C - H = 0,$$

ou, en divisant les deux membres par  $E$ ,

$$\frac{dr}{dT} + c - h = 0,$$

ce qui donne pour  $h$ , la valeur :

$$h = \frac{dr}{dT} + c. \quad (18)$$

Cette équation est, en effet, celle dont on s'est servi auparavant, quoique sous une forme un peu différente, pour déterminer  $h$ .

Afin de calculer sa valeur, il fallait connaître le coefficient différentiel  $\frac{dr}{dT}$ , c'est-à-dire la variation de la chaleur de vaporisation correspondante à un accroissement donné de la température.

Watt avait fait des expériences sur la chaleur de vaporisation à différentes températures ; et il était arrivé à un résultat qui peut s'exprimer par une proposition très simple, connue sous le nom de *loi de Watt*. Sous sa forme la plus concise, cette proposition s'énonce : *la somme de la chaleur libre et de la chaleur latente est constante*. Elle devait exprimer que la somme des deux quantités de chaleur qu'il faut communiquer à une unité de poids d'eau, pour la faire passer du point de congélation à la température  $T$ , et la convertir ensuite en vapeur à cette même température est indépendante de celle-ci. La quantité de chaleur nécessaire pour produire l'échauffement de l'eau est représentée par l'intégrale

$$\int_a^T cdT,$$

dans laquelle  $a$  représente la température absolue de la glace fondante ; et la proposition précédente conduit donc à l'équation :

$$r + \int_a^T cdT = \text{Const.}, \quad (19)$$

qui donne, par la différentiation :

$$\frac{dr}{dT} + c = 0. \quad (20)$$

En combinant cette équation avec l'équation (18), on obtient :

$$h = 0. \quad (21)$$

On a longtemps regardé ce résultat comme exact, et on l'a énoncé dans la proposition suivante : *Lorsque de la vapeur au maximum de densité change de volume dans une enveloppe imperméable à la chaleur, elle reste au maximum de densité.*

Plus tard, Regnault a fait de nouvelles expériences <sup>1</sup> très délicates sur la variation de la chaleur de vaporisation avec la température, et il a trouvé que la loi de Watt, d'après laquelle la somme de la chaleur libre et de la chaleur latente serait constante, ne répond pas à la réalité, et que cette somme a une valeur croissante avec la température. Le résultat des expériences de Regnault est exprimé par l'équation suivante, dans laquelle figure la température  $t$  comptée à partir du point de congélation, au lieu de la température absolue  $T$  :

$$r + \int_0^t c dt = 606,5 + 0,305 t. \quad (22)$$

Si l'on différentie cette équation par rapport à  $t$ , et que l'on remplace le coefficient différentiel  $\frac{dr}{dt}$  par son égal  $\frac{dr}{dT}$ , il vient :

$$\frac{dr}{dT} + c = 0,305. \quad (23)$$

1. *Relation des expériences*, t. I, et *Mém. de l'Académie*, t. XXI, 1847.



En combinant cette équation avec l'équation (18), on trouve :

$$h = 0,305. \quad (24)$$

Telle est la valeur de  $h$ , que l'on a cru devoir adopter, après la publication des expériences de Regnault, au lieu de la valeur zéro, pour l'appliquer à la théorie des machines à vapeur. On est donc arrivé à cette conclusion que, pour que de la vapeur saturée conserve toujours, dans la compression, la température qui correspond à son maximum de densité, elle doit recevoir de la chaleur du dehors, et réciproquement, que, pour se dilater dans les mêmes conditions, elle doit céder de la chaleur au dehors. Mais de là, on devait conclure en outre que la compression de la vapeur saturée, dans une enveloppe imperméable à la chaleur, produit une condensation partielle, tandis que par l'effet de la dilatation, la vapeur ne reste pas à son maximum de densité, puisque l'abaissement de température n'est pas assez grand pour produire ce résultat.

Après ce résumé des conclusions auxquelles on était arrivé auparavant relativement à  $h$ , nous allons voir ce qui résulte de nos équations. La quantité  $h$  entre dans les deux équations (15) et (16) ; mais la première de celles-ci renferme en outre la quantité  $u$ , qui ne peut pas être immédiatement regardée comme connue d'une manière suffisamment exacte, et elle est donc moins propre à la détermination de  $h$  que la seconde, qui ne renferme, outre  $h$ , que des quantités qui ont été très exactement déterminées par Regnault, pour l'eau et pour un certain nombre d'autres liquides. De cette équation résulte la valeur de  $h$  :

$$h = \frac{dr}{dT} + c - \frac{r}{T}. \quad (25)$$

La théorie mécanique de la chaleur nous a conduit

ainsi, pour la détermination de  $h$ , à une équation nouvelle, qui diffère de l'équation (18) précédemment admise, par le terme négatif  $-\frac{r}{T}$ , dont la valeur est considérable.

### § 3.

#### Détermination numérique de $h$ pour la vapeur d'eau.

Si nous appliquons d'abord l'équation (25) à l'eau, nous aurons à remplacer, d'après les expériences de Regnault, la somme de deux premiers termes du second membre par le nombre 0,305. Pour déterminer le dernier terme, nous devons connaître  $r$  en fonction de la température. L'équation (22) donne :

$$r = 606,5 + 0,305 t - \int_0^t c dt. \quad (26)$$

La chaleur spécifique  $c$  de l'eau est donnée, d'après Regnault, par la formule :

$$c = 1 + 0,00004 t + 0,0000009 t^2; \quad (27)$$

en substituant cette valeur dans l'équation précédente, on obtient :

$$r = 606,5 - 0,695 t - 0,00002 t^2 - 0,0000003 t^3. \quad (28)$$

Si l'on remplace  $r$  par cette valeur dans l'équation (25), et, en même temps,  $T$  par  $273 + t$ , on obtiendra, pour la vapeur d'eau, l'équation :

$$h = 0,305 - \frac{606,5 - 0,695 t - 0,00002 t^2 - 0,0000003 t^3}{273 + t}. \quad (29)$$

L'expression (28) est incommode à cause de sa longueur, et je pense que les expériences sur la chaleur de vaporisation à différentes températures, ne possèdent pas, malgré toute leur valeur, un assez grand degré d'exactitude, pour qu'il soit nécessaire de les exprimer

par une aussi longue formule. C'est pourquoi j'ai proposé de remplacer celle-ci par la suivante, dans mes Mémoires sur la théorie de la machine à vapeur :

$$r = 607 - 0,708 t. \quad (30)$$

On verra, dans cette théorie, de quelle manière ont été déterminées les deux constantes de la formule précédente. Nous nous bornerons ici à montrer, par la comparaison des valeurs numériques de  $r$  tirées des deux formules, que les écarts sont tellement faibles qu'on peut employer sans scrupule l'une au lieu de l'autre.

$t$	0°	50°	100°	150°	200°
$r$ d'après l'équation (28)	606,5	571,6	536,5	500,7	464,3
$r$ d'après l'équation (30)	607,0	571,6	536,2	500,8	465,4

En substituant l'expression de  $r$  donnée par la formule (30) dans l'équation (25), on obtient, au lieu de l'équation (29), la suivante :

$$h = 0,305 - \frac{607 - 0,708 t}{273 + t},$$

qui peut se mettre sous la forme plus simple :

$$h = 1,013 - \frac{800,3}{273 + t} \quad (31)$$

En jetant un coup d'œil sur les équations (29) et (31), on reconnaît immédiatement que, pour des températures qui ne sont pas très élevées,  $h$  est une quantité *néga-*  
*tive* ; pour quelques températures déterminées, l'équation (29) donne les valeurs suivantes, qui s'écartent très peu de celles que fournit l'équation (31) :

$t$	0°	50°	100°	150°	200°
$h$	- 1,916	- 1,465	- 1,133	- 0,879	- 0,676

Cette circonstance que la chaleur spécifique de la vapeur saturée a des valeurs négatives, et même des valeurs négatives assez considérables, constitue une propriété importante de cette vapeur. On peut se rendre compte de la manière suivante de la cause de cette particularité. Lorsqu'on comprime la vapeur, le travail produit par cette compression engendre de la chaleur, et cette chaleur est plus que suffisante pour échauffer la vapeur de la quantité nécessaire pour qu'elle prenne la température correspondante au nouveau maximum de densité. Si donc on ne veut l'échauffer qu'au degré nécessaire pour qu'elle reste saturée, on devra retirer une partie de la chaleur produite. De même, dans la dilatation de la vapeur, il y a plus de chaleur transformée en travail, qu'il ne le faudrait pour refroidir la vapeur de telle sorte qu'elle reste précisément à l'état de vapeur saturée. Il faut donc, si l'on veut réaliser cette dernière condition, lui communiquer de la chaleur pendant la dilatation.

Si la vapeur, d'abord saturée, se trouvait dans une enveloppe imperméable à la chaleur, elle serait surchauffée par la compression, et elle se condenserait en partie pendant la dilatation.

La conclusion que la chaleur spécifique de la vapeur saturée est négative a été déduite simultanément et indépendamment par Rankine et par moi<sup>1</sup>. Mais Rankine n'a développé que la première des équations (15) et (16), qui renferment  $h$  (et sous une forme un peu différente). Il ne pouvait pas arriver à la dernière, puisque le

1. Le Mémoire de Rankine a été lu en février 1850, à la Société royale d'Édimbourg et imprimé dans les *Transactions* de cette société, vol. 20, p. 147. Mon Mémoire a été lu en février 1850, à l'Académie de Berlin, et a paru dans les *Annales de Poggendorf*, t. 79, p. 368 et 500.

second principe fondamental, qui était nécessaire pour la trouver, lui faisait défaut. Comme la première équation contient, outre  $h$ , le volume spécifique de la vapeur saturée renfermé dans  $u$ , Rankine, pour le déterminer, a appliqué, à la vapeur saturée, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, procédé inexact, comme nous le verrons plus tard. Ce n'est qu'au moyen de l'équation (16), développée dans mon Mémoire, que l'on pouvait arriver à une détermination plus exacte de  $h$ .

#### § 4.

##### Détermination numérique de $h$ pour d'autres vapeurs.

Au moment où paraissait l'équation (25), Regnault n'avait encore effectué que pour l'eau, ses précieuses expériences sur la détermination de la chaleur spécifique et de la chaleur de vaporisation en fonction de la température<sup>1</sup>, et par suite, la quantité  $h$  ne pouvait être déterminée numériquement que pour l'eau. Regnault a étendu plus tard ses recherches à d'autres liquides<sup>2</sup>, et l'on peut maintenant appliquer à ceux-ci l'équation (25), en vue de la détermination numérique de  $h$ . On obtient ainsi les résultats suivants :

**Sulfure de carbone :  $CS_2$ .**

D'après Regnault, on a :

$$\int_0^t c dt = 0,23523 t + 0,0000815 t^2,$$

$$r + \int_0^t c dt = 90,00 + 0,14601 t - 0,0004123 t^2 ;$$

1. *Relation des expériences*, t. I. Paris, 1847.

2. *Id.* *id.* t. II. Paris, 1862.

d'où résulte :

$$a = 0,23523 + 0,0001630 t,$$

$$r = 90,00 - 0,08922 t - 0,0004938 t^2.$$

En substituant ces valeurs dans l'équation (25), on obtient :

$$h = 0,14601 - 0,0008246 t - \frac{90,00 - 0,08922 t - 0,0004938 t^2}{273 + t}$$

De là, on tire pour  $h$ , entr'autres valeurs, les suivantes :

$t$	0°	100°
$h$	- 0,1837	- 0,1406

La chaleur spécifique de la vapeur saturée est donc aussi négative pour le sulfure de carbone, mais ses valeurs sont plus faibles que pour l'eau.

Éther :  $C_4 H_{10} O$ .

D'après Regnault, on a :

$$\int_0^t c dt = 0,52900 t + 0,00029587 t^2,$$

$$r + \int_0^t c dt = 94,00 + 0,45000 t - 0,00055556 t^2;$$

d'où résulte :

$$c = 0,52900 + 0,00059174 t,$$

$$r = 94,00 - 0,07900 t - 0,0008514 t^2.$$

L'équation (25) devient par là :

$$h = 0,45000 - 0,0011111 t - \frac{94,00 - 0,07900 t - 0,0008514 t^2}{273 + t},$$

et il en résulte les valeurs suivantes :

$t$	0°	100°
$h$	0,1057	0,1309

Pour l'éther la chaleur spécifique de la vapeur saturée a donc des valeurs *positives*, tout au moins pour les températures ordinaires.

**Chloroforme : CHCl<sub>3</sub>.**

D'après Regnault, on a :

$$\int_0^t c dt = 0,23235 t + 0,00005072 t^2,$$

$$r + \int_0^t c dt = 67,00 + 0,1375 t;$$

d'où résulte :

$$c = 0,23235 + 0,00010144 t,$$

$$r = 67,00 - 0,09485 t - 0,00005072 t^2.$$

L'équation (25) devient par là :

$$h = 0,1375 - \frac{67,00 - 0,09485 t - 0,00005072 t^2}{273 + t}$$

et il en résulte les valeurs suivantes :

$t$	0°	100°
$h$	- 0,1079	- 0,0153

**Chlorure de carbone : CCl<sub>4</sub>.**

D'après Regnault, on a :

$$\int_0^t c dt = 0,19798 t + 0,0000906 t^2,$$

$$r + \int_0^t c dt = 52,00 + 0,14625 t - 0,000172 t^2;$$

d'où résulte :

$$c = 0,19798 + 0,0001812 t,$$

$$r = 52,00 - 1,05173 t - 0,0002626 t^2.$$

L'équation (25) devient ainsi :

$$h = 0,14625 - 0,000344 t - \frac{52,000 - 0,05173 t - 0,0002626 t^2}{273 + t},$$

et de là résultent les valeurs suivantes :

$t$	0°	100°
$h$	- 0,0442	- 0,0066

Acétone :  $C_3H_6O$ .

D'après Regnault, on a :

$$\int_0^t c dt = 0,50643 t + 0,0003965 t^2,$$

$$r + \int_0^t c dt = 140,5 + 0,36644 t - 0,000516 t^2;$$

d'où résulte :

$$c = 0,50643 + 0,0007930 t$$

$$r = 140,5 - 0,13999 t - 0,0009125 t^2.$$

L'équation (25) devient par suite :

$$h = 0,36644 - 0,001032 t - \frac{140,5 - 0,13999 t - 0,0009125 t^2}{273 + t},$$

et il en résulte les valeurs suivantes :

$t$	0°	100°
$h$	- 0,1482	- 0,0515

Outre les précédents liquides, Regnault a expérimenté également sur l'alcool, la benzine et la térébenthine, pour déterminer la quantité  $r + \int_0^t c dt$ . Pour l'alcool et la térébenthine, il ne donne pas de formule



empirique pour la détermination de cette quantité, parce que les résultats des expériences ont montré trop d'irrégularités, et pour la benzine, il n'a pas déterminé

la quantité  $\int_0^t c dt$  en fonction de la température, mais il

a recherché simplement la valeur moyenne de la chaleur spécifique pour un intervalle restreint de celle-ci. La détermination numérique de  $h$  serait donc affectée, pour ces liquides, d'incertitudes beaucoup plus grandes que pour les liquides mentionnés ci-dessus ; c'est pourquoi nous ne l'effectuons pas ici.

Dans toutes les formules particulières précédentes, relatives à  $h$ , on voit que cette quantité croît avec la température. Dans le seul cas où elle est positive aux températures ordinaires, ce qui a lieu pour l'éther, sa valeur absolue croît avec la température. Dans les autres cas, lorsqu'elle est négative, sa valeur absolue décroît avec la température. Elle s'approche donc dans ces cas de zéro, et le plus généralement de telle sorte qu'on peut admettre qu'à une certaine température plus élevée, elle atteindra la valeur zéro et qu'elle deviendra positive si la température croît encore. Pour déterminer la température à laquelle  $h = 0$ , on a, d'après l'équation (25) :

$$\frac{dr}{dT} + c - \frac{r}{T} = 0 \quad (32)$$

équation qu'on aura à résoudre par rapport à  $t$ , après y avoir substitué, comme il a été fait ci-dessus, à  $c$  et à  $r$  leurs valeurs en fonction de la température.

Les formules empiriques de Regnault, d'après lesquelles nous avons déterminé  $c$  et  $r$  en fonction de  $t$ , ne peuvent naturellement pas être appliquées trop loin au delà des limites de température entre lesquelles Regnault a fait

ses expériences. Il en résulte que la détermination de la température à laquelle  $h = 0$  est, dans certains cas, impossible ; c'est ce qui arrive, par exemple, pour l'eau ; si l'on pose  $h = 0$  dans les équations (29) et (31), on trouve, en effet, une température d'environ  $500^\circ$ , tandis que les équations ne sont applicables qu'un peu au delà de  $200^\circ$ . Pour d'autres liquides, au contraire, la température pour laquelle la formule donne  $h = 0$ , et au delà de laquelle cette quantité a des valeurs positives, est encore contenue entre les limites auxquelles la formule est également applicable. C'est ainsi que M. Cazin<sup>1</sup> a trouvé que cette température est, pour le chloroforme,  $123^\circ,48$  et pour le sulfure de carbone,  $128^\circ,9$ .

## § 5.

### Vérification expérimentale du résultat relatif à la chaleur spécifique de la vapeur saturée.

La théorie ayant conduit à ce résultat que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée est négative et que par suite, si de la vapeur d'eau saturée se dilate dans un vase imperméable à la chaleur, elle doit se condenser en partie, Hirn a soumis ce résultat à une vérification expérimentale<sup>2</sup>. Un vase cylindrique de métal est garni à ses extrémités de plateaux de verre parallèles qui permettent de voir au travers. Après que ce cylindre a été rempli de vapeur d'eau à haute pression, qui est tout à fait transparente, on ouvre tout à coup un robinet ; une partie de la vapeur s'échappe

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XIV.

2. *Bulletin 153 de la Société industrielle de Mulhouse*, p. 137.

dans l'atmosphère, et la vapeur restante se dilate. On voit alors se former un nuage épais à l'intérieur du cylindre, ce qui prouve la condensation partielle de la vapeur.

Lorsque parut plus tard le tome II de la *Relation des expériences* de Regnault, dans lequel sont renfermées les données relatives aux liquides mentionnés plus haut, données au moyen desquelles on pouvait également calculer  $h$  pour ces liquides, et que l'on eut trouvé ainsi que  $h$  devait être positif pour la vapeur d'éther, Hirn effectua sur cette vapeur des expériences qu'il décrit de la manière suivante<sup>1</sup> : « Au col d'un flacon résistant en cristal j'adaptai une pompe dont la capacité approchait de celle du flacon, et dont le bas était muni d'un robinet. Ayant versé de l'éther dans le flacon, on le plongeait jusqu'au col dans de l'eau à 50° environ ; on ouvrait le robinet jusqu'à ce qu'on jugeât que l'air fût complètement expulsé ; puis on fermait le robinet, on plongeait la pompe elle-même, avec le flacon, dans l'eau chaude. A l'instant, le piston était poussé jusqu'en haut par la vapeur de l'éther : retirant alors rapidement l'appareil de l'eau, on faisait descendre vivement le piston. A l'instant même et seulement pendant un instant, le flacon se remplissait d'un brouillard très visible. » Il était ainsi prouvé que la vapeur d'éther se comporte tout autrement que la vapeur d'eau, c'est-à-dire, qu'au lieu de se condenser en partie par la dilatation, elle le fait plutôt dans la compression, comme cela doit être en raison du signe contraire de  $h$ .

Pour contrôler cette expérience, Hirn en a fait une tout à fait semblable sur le sulfure de carbone. Il a constaté qu'en refoulant le piston, le flacon restait

1. *Cosmos*, 10 Avril 1863.

entièrement transparent. Ce résultat concorde de nouveau avec la théorie, puisque  $h$  est négatif pour le sulfure de carbone comme pour l'eau, et que par suite de la compression la vapeur doit être, non pas condensée, mais plutôt surchauffée.

Quelques années plus tard, M. Cazin, sous les auspices de l'*Association scientifique*, a fait avec beaucoup de soin et d'habileté des expériences analogues et à certains égards plus complètes<sup>1</sup>.

Il a également employé un vase cylindrique de métal terminé à ses extrémités par des plateaux de verre transparents. Ce vase était plongé dans un bain d'huile, de sorte qu'on pouvait lui donner la température exigée pour l'expérience.

Dans une première série d'expériences, il ne s'agissait que de la dilatation de la vapeur, et l'on avait pris la disposition suivante : lorsque le vase était rempli de vapeur, on ouvrait un robinet par lequel une partie de la vapeur s'échappait soit dans l'atmosphère, soit dans un réservoir rempli d'air, dans lequel la pression pouvait être inférieure d'une quantité donnée à celle de la vapeur. Dans une seconde série d'expériences, le vase était mis en communication avec une pompe, plongée dans le même bain d'huile, et dont le piston pouvait s'élever ou s'abaisser rapidement par un mécanisme spécial, ce qui permettait d'augmenter ou de diminuer le volume de la vapeur.

Les expériences faites au moyen de ces appareils, ont tout d'abord confirmé les résultats trouvés par Hirn pour la vapeur d'eau et pour la vapeur d'éther, et cette vérification s'est faite en partie double par dilatation et par compression. La vapeur d'eau a donné lieu à une

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XIV.

formation de nuage dans la dilatation, tandis qu'elle est restée fort transparente dans la compression. La vapeur d'éther, au contraire, a donné lieu à une formation de nuage dans la compression, tandis qu'elle est restée transparente dans la dilatation.

En outre, M. Cazin a fait des expériences spéciales sur le chloroforme. Nous avons déjà vu que pour la vapeur de chloroforme, la quantité  $h$ , qui est négative à de basses températures, est nulle à une température modérément élevée, évaluée par M. Cazin à  $123^{\circ},48$  et qu'elle est positive à des températures supérieures à celle-ci. Cette vapeur doit donc se condenser en partie lorsqu'elle se dilate à de basses températures ; et à des températures supérieures à  $123^{\circ},48$ , elle doit se condenser en partie dans la compression.

Au moyen du premier appareil, dans lequel la dilatation seule pouvait s'effectuer, M. Cazin a constaté une formation de nuage dans la dilatation jusqu'à la température de  $123^{\circ}$ . A des températures supérieures à  $145^{\circ}$ , la formation de nuage n'avait plus lieu. Entre  $123^{\circ}$  et  $145^{\circ}$ , le phénomène dépendait de la grandeur de la dilatation. Pour une faible dilatation, il n'y avait pas de formation de nuage ; pour une grande dilatation au contraire, il y avait, à la fin de celle-ci, une légère formation de nuage. Ce dernier phénomène s'explique tout simplement par cette raison, qu'une grande dilatation avait comme conséquence un abaissement correspondant de température, et qu'ainsi la vapeur atteignait les températures auxquelles elle se précipite en partie par la dilatation. Ces résultats sont tout à fait d'accord avec la théorie.

Dans le second appareil, la vapeur de chloroforme a donné lieu à la formation de nuage pendant la dilatation jusqu'à la température de  $130^{\circ}$ , tandis qu'elle restait

tout à fait transparente pendant la compression. Au delà de  $136^{\circ}$ , il se formait un nuage pendant la compression, tandis que la transparence restait complète pendant la dilatation. Ces dernières expériences confirment la théorie plus encore que celles qui ont été faites au moyen du premier appareil. Quant à cette circonstance que la température à laquelle les phénomènes changent de sens, semble, d'après ces expériences, se trouver entre  $130^{\circ}$  et  $136^{\circ}$ , tandis que la théorie donne  $123^{\circ},48$ , on ne doit pas y attacher trop d'importance. D'une part, en effet, ces expériences ne sont pas appropriées à une détermination exacte de cette température, puisqu'il s'y présente toujours des changements de volume d'une grandeur considérable, tandis que le nombre théorique se rapporte à des changements de volume infiniment petits. D'autre part, M. Cazin dit lui-même que son chloroforme n'était pas chimiquement pur et qu'il exigeait, pour atteindre des pressions données, des températures plus élevées que celles données par Regnault. A raison de ces circonstances, on peut donc regarder comme satisfaisante la vérification de la théorie par l'expérience.

## § 6.

### **Le volume spécifique de la vapeur saturée.**

Occupons-nous maintenant de la seconde des deux grandeurs qui ont été mentionnées au commencement du § 2, c'est-à-dire de la grandeur  $s$  qui est *le volume spécifique de la vapeur saturée*.

Autrefois, on se servait pour le calcul du volume d'une vapeur à différentes températures et sous diverses

pressions, de la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, et l'on ne faisait aucune distinction entre le cas de la vapeur saturée et celui de la vapeur surchauffée. On avait, il est vrai, de divers côtés, exprimé des doutes, sur le point de savoir si les vapeurs obéissent réellement à ces lois jusqu'à leur point de saturation ; mais comme la détermination expérimentale du volume des vapeurs saturées présentait de trop grandes difficultés, et qu'une détermination théorique de ce volume n'était pas possible, puisqu'on manquait d'un point de départ sûr, on s'est borné à appliquer également ces lois aux vapeurs saturées, afin de pouvoir effectuer tout au moins une détermination approchée de leur volume.

Mais les nouvelles équations que nous avons établies à la fin du § 1, nous fournissent un moyen de déterminer rigoureusement en théorie le volume spécifique des vapeurs saturées, et de calculer ce volume à l'aide de données qui peuvent inspirer toute confiance. Dans ces équations entre en effet la quantité  $u$  égale à  $s - \sigma$ ,  $\sigma$  représentant le volume spécifique du liquide. Ce volume est généralement très faible par rapport au volume  $s$ , et peut être par suite négligé dans beaucoup de calculs ; et d'autre part, comme il est connu, on peut aisément en tenir compte.

La dernière de ces équations, l'équation (17) devient, si nous y remplaçons  $u$  par  $s - \sigma$  :

$$r = \frac{T (s - \sigma)}{E} \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (33)$$

En la résolvant par rapport à  $s$ , on obtient :

$$s = \frac{Er}{T} \frac{dp}{dT} + \sigma. \quad (34)$$

Au moyen de cette équation, on pourra déterminer le volume  $s$  de la vapeur saturée, correspondant à une

température donnée, pour tous les corps dont on connaît la tension  $p$  de la vapeur et la chaleur  $r$  de vaporisation en fonction de la température.

§ 7.

**Écart entre la manière dont se comporte la vapeur d'eau saturée et les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.**

Employons immédiatement les équations précédentes, à rechercher si la vapeur d'eau saturée suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, ou si elle s'en écarte, et de combien.

Si la vapeur d'eau saturée suivait ces lois, on aurait l'équation suivante :

$$\frac{ps}{T} = \text{Const.},$$

ou bien, si l'on remplace  $T$  par  $a + t$ , et si l'on multiplie l'équation par le facteur constant  $\frac{a}{E}$  :

$$\frac{1}{E} ps \frac{a}{a + t} = \text{Const.}$$

Or, on déduit de l'équation (33), après y avoir aussi remplacé  $T$  par  $a + t$ , l'équation suivante :

$$\frac{1}{E} p (s - \sigma) \frac{a}{a + t} = \frac{ar}{(\alpha + t)^2 \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}}. \quad (35)$$

Comme  $s - \sigma$  diffère très peu de  $s$ , le premier membre de cette dernière équation est à très peu près égal au premier membre de l'équation qui précède ; et pour rechercher si la vapeur saturée suit ou non les lois de Mariotte et de Gay Lussac, on n'aura qu'à vérifier *si le second membre de la dernière équation est constant ou*



*s'il varie avec la température.* Une vérification de cette nature, qui consiste à voir si les valeurs consécutives d'une expression sont égales entre elles ou si elles s'écartent de l'égalité et jusqu'à quel point, est particulièrement simple et évidente, et la forme (35) que nous avons donnée à l'équation, convient donc tout à fait à notre but.

J'ai calculé la valeur de cette expression pour une série de températures de 0° à 200°, en faisant usage des valeurs de  $r$  et de  $p$  déterminées par Regnault.

La chaleur de vaporisation  $r$  a été calculée au moyen de la formule donnée plus haut sous le numéro (28) :

$$r = 606,5 - 0,695t - 0,00002t^2 - 0,0000003t^3,$$

formule à laquelle on peut substituer la formule plus simple (30) sans modifier sensiblement les résultats.

Pour la pression  $p$ , j'ai commencé par faire usage des nombres donnés par Regnault dans le tableau bien connu qui renferme les tensions de la vapeur d'eau de — 32° à + 230°. Mais j'y ai constaté des écarts spéciaux dans la marche des nombres, écarts qui avaient, entre certaines limites de température, un autre caractère qu'entre certaines autres limites ; je reconnus bientôt que la cause de ces écarts tenait à ce que Regnault avait calculé ces nombres au moyen de formules empiriques, et que ces formules étaient différentes entre des limites différentes de température. Il m'a donc paru plus sûr de me soustraire dans mes recherches à l'influence des formules empiriques, et de m'en tenir aux nombres qui représentent le plus exactement les résultats des observations, parce qu'ils sont le plus propres à une comparaison avec des résultats théoriques.

Afin de déduire de ses nombreuses observations les valeurs les plus probables, Regnault a fait usage d'une

représentation graphique ; il a construit des courbes dont les abscisses représentent les températures, et les ordonnées, les pressions ; ces courbes s'étendent en plusieurs fragments de  $- 33^{\circ}$  à  $+ 230^{\circ}$ . De  $100^{\circ}$  à  $230^{\circ}$ , il a également dessiné une courbe dont les ordonnées représentent, non  $p$  lui-même, mais le logarithme de  $p$ . Ces représentations graphiques ont donné les valeurs suivantes, qui peuvent être considérées comme les résultats les plus immédiats de ses expériences, et auxquelles sont empruntées celles qui lui ont servi à calculer ses formules empiriques :

$t$ en degrés centigrades du thermomètre à air.	$p$ en millimètres.	$t$ en degrés centigrades du thermomètre à air.	$p$ en millimètres	
			d'après la courbe des nombres.	d'après la courbe des logarithmes <sup>1</sup> .
— 20°	0.91	110°	1073.7	1073.3
— 10	2.08	120	1489.0	1490.7
0	4.60	130	2029.0	2030.5
10	9.16	140	2713.0	2711.6
20	17.39	150	3572.0	3578.5
30	31.55	160	4647.0	4651.6
40	54.91	170	5960.0	5956.7
50	91.98	180	7645.0	7537.0
60	148.79	190	9428.0	9425.4
70	233.09	200	11660.0	11679.0
80	354.64	210	14308.0	14325.0
90	525.45	220	17390.0	17390.0
100	760.00	230	20915.0	20927.0

1. Cette colonne renferme, au lieu des *logarithmes* fournis immédiatement par la courbe et donnés par Regnault, les *nombres* correspondants, dans le but de les comparer plus aisément aux nombres de la colonne précédente.

Pour effectuer à l'aide de ces données le calcul proposé, j'ai commencé par déduire du tableau précédent les valeurs de  $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$  pour les températures de 5°, 15°, 25°, etc. Dans ce but, j'ai procédé comme suit. Comme la quantité  $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$  ne décroît que lentement à mesure que la température augmente, j'ai considéré son décroissement comme uniforme dans chaque intervalle de 10°, ainsi de 0° à 10°, de 10° à 20°, etc., de sorte que pour 25°, par exemple, je pouvais regarder la valeur de cette quantité comme la moyenne des valeurs correspondantes à toutes les températures comprises entre 20° et 30°. Je pouvais ainsi, puisque  $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{d \log p}{dt}$ , me servir de la formule suivante :

$$\left( \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} \right)_{25^\circ} = \frac{\log p_{30} - \log p_{20}}{10},$$

ou de celle-ci :

$$\left( \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} \right)_{25^\circ} = \frac{\log p_{30} - \log p_{20}}{10 \cdot M}, \quad (36)$$

dans laquelle log désigne les logarithmes vulgaires, et M le module de ce système de logarithmes. A l'aide de ces valeurs de  $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$  et des valeurs de  $r$  données par l'équation mentionnée plus haut, et enfin de la valeur 273 de  $a$ , j'ai calculé les valeurs du second membre de la formule (35) qui sont celles de l'expression  $\frac{1}{E} p (s - \sigma) \frac{a}{a + t}$  pour les températures de 5°, 15°, 25°, etc. Ces valeurs sont consignées dans la seconde colonne du tableau suivant. Aux températures supérieures à 100°, il a été fait usage des deux séries de nombres

donnés plus haut pour  $p$ , et les doubles résultats ont été consignés les uns à côté des autres. Nous donnerons plus bas quelques détails sur la signification de la 3<sup>e</sup> et de la 4<sup>e</sup> colonne.

1. <i>t</i> en degrés centigrades du thermomètre à air.	$\frac{1}{E} p (s - \sigma) \frac{a}{a + t}$		4. Différences.		
	2. d'après les observations.	3. d'après l'équa- tion (38).			
5°		30.46	— 0.47		
15		30.38	— 0.22		
25		30.30	— 0.10		
35		30.20	— 0.03		
45		30.10	0.00		
55		30.00	+ 0.02		
65		29.88	0.00		
75		29.76	0.00		
85		29.63	— 0.02		
95		29.48	— 0.01		
105	29.47	29.50	29.33	— 0.14	— 0.17
115	29.16	29.02	29.17	+ 0.01	+ 0.15
125	28.89	28.93	28.99	+ 0.10	+ 0.06
135	28.88	29.01	28.80	— 0.08	— 0.21
145	28.65	28.40	28.60	— 0.05	+ 0.20
155	28.16	28.25	28.38	+ 0.22	+ 0.13
165	28.02	28.19	28.14	+ 0.12	— 0.05
175	27.84	27.90	27.89	+ 0.05	— 0.01
185	27.76	27.67	27.62	— 0.14	— 0.05
195	27.45	27.20	27.33	— 0.12	+ 0.13
205	26.89	26.94	27.02	+ 0.13	+ 0.08
215	26.56	26.79	26.68	+ 0.12	— 0.11
225	26.64	26.50	26.32	— 0.32	— 0.18

On voit immédiatement par ce tableau que la quantité

$\frac{1}{E} p (s - \sigma) \frac{a}{a + t}$  n'est pas constante, comme cela devrait être, si les lois de Mariotte et de Gay-Lussac étaient applicables, mais qu'elle décroît sensiblement avec la température. Ce décroissement est très régulier entre 35° et 95°. Il est moins régulier en dessous de 35° ; cela s'explique simplement par cette circonstance que la pression  $p$  et son coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt}$  sont très faibles à ces températures, de sorte que des inexactitudes commises dans leur détermination, assez légères pour ne pas sortir des limites des erreurs d'observation, peuvent devenir *relativement* considérables. Au delà de 100°, les valeurs de cette expression ne décroissent pas aussi régulièrement qu'entre 35° et 95° ; toutefois elles affectent *en général* une allure analogue ; et l'on trouve, en particulier, par une représentation graphique, que la courbe qui, dans cet intervalle, réunit presque exactement les points déterminés par les nombres de la table, se prolonge d'une manière très naturelle jusqu'à 230°, et que ces points se répartissent régulièrement des deux côtés de la courbe.

La marche de cette courbe dans toute l'étendue de la table peut se représenter assez exactement par une équation de la forme :

$$\frac{1}{E} p (s - \sigma) \frac{a}{a + t} = m - ne^{kt}, \quad (37)$$

dans laquelle  $e$  est la base des logarithmes népériens, et  $m$ ,  $n$  et  $k$ , des constantes. Si l'on détermine ces dernières au moyen des valeurs que donne la courbe pour 45°, 125° et 205°, on trouve :

$$m = 31,549 ; n = 1,0486 ; k = 0,007138 ; \quad (37_a)$$

et, si l'on introduit pour plus de facilité les logarithmes vulgaires, on obtient :

$$\log \left[ 31,549 - \frac{1}{E} p (s - \sigma) \frac{a}{a + t} \right] = 0,0206 + 0,003100 t. \quad (38)$$

C'est d'après cette équation, qu'ont été calculés les nombres de la troisième colonne; la quatrième donne les différences entre ces derniers et ceux de la seconde.

§ 8.

Coefficients différentiels de  $\frac{ps}{ps_0}$ .

De ce qui précède, on déduit aisément une formule qui permet de reconnaître, encore plus exactement, de quelle manière la vapeur s'écarte des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. D'après ces lois, on devrait pouvoir poser, en désignant par  $ps_0$  la valeur de  $ps$  à  $0^\circ$  :

$$\frac{ps}{ps_0} = \frac{a + t}{a};$$

et l'on obtiendrait pour le coefficient différentiel  $\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$  une quantité constante, à savoir le coefficient de dilatation  $\frac{1}{a} = 0,003665$ . Au lieu de ce résultat, la formule (37) donne, en y remplaçant simplement  $s - \sigma$  par  $s$  :

$$\frac{ps}{ps_0} = \frac{m - n \cdot e^{kt}}{m - n} \cdot \frac{a + t}{a}, \quad (39)$$

d'où résulte :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right) = \frac{1}{a} \cdot \frac{m - n [1 + k(a + t)] e^{kt}}{m - n}. \quad (40)$$

Ce coefficient différentiel n'est donc pas une constante, mais une fonction qui décroît quand la température augmente, et qui prend les valeurs suivantes, en mettant pour  $m$ ,  $n$  et  $k$ , les valeurs données par 37<sub>a</sub>.

$t$	$\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$	$t$	$\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$	$t$	$\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$
0°	0,00342	70°	0,00307	140°	0,00244
10	0,00338	80	0,00300	150	0,00231
20	0,00334	90	0,00293	160	0,00217
30	0,00329	100	0,00285	170	0,00203
40	0,00325	110	0,00276	180	0,00187
50	0,00319	120	0,00266	190	0,00168
60	0,00314	130	0,00256	200	0,00149

On voit par là que la vapeur, à de basses températures, ne s'écarte que faiblement des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, mais qu'à des températures plus élevées, à 100° et au delà, les écarts ne peuvent plus être négligés.

Il peut paraître étonnant, au premier abord, que les valeurs trouvées pour  $\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$  soient *plus petites* que 0,003665, tandis qu'on sait que pour les gaz qui s'écartent le plus des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, comme l'acide carbonique et l'acide sulfureux, le coefficient de dilatation est non pas *plus petit*, mais *plus grand* que ce nombre. Mais on ne doit confondre le coefficient différentiel calculé précédemment, ni avec le coefficient de dilatation *proprement dit*, qui se rapporte à l'accroissement de volume *sous pression constante*, ni avec le nombre que l'on obtient en élevant la température *sous volume constant*, et en observant l'accroissement de la force expansive; il s'agit ici d'un troisième cas particulier du quotient différentiel  $\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$ , c'est-à-dire du cas où, en même temps que la température s'élève, la pression croît dans un rapport aussi grand que celui

dans lequel elle croît pour la vapeur d'eau, lorsque celle-ci reste à son maximum de densité; c'est ce cas aussi que nous devons examiner pour l'acide carbonique, si nous voulons établir une comparaison.

La vapeur d'eau a, vers  $108^{\circ}$ , une force élastique de 1 mètre, et à  $129^{\circ} \frac{1}{2}$  celle-ci est de 2 mètres. Voyons comment se comporte l'acide carbonique, lorsqu'il s'échauffe de  $21^{\circ} \frac{1}{2}$  et que sa pression s'est en même temps accrue de 1 mètre à 2 mètres. D'après Regnault<sup>1</sup>, le coefficient de dilatation de l'acide carbonique sous pression constante est 0,003710, si celle-ci est de 760 mm. et 0,003846 quand la pression est de 2520 mm. Pour une pression de 1500 mm., c'est-à-dire la moyenne entre 1 et 2 mètres, on obtiendra, en regardant l'accroissement du coefficient de dilatation comme proportionnel à l'accroissement de pression, la valeur 0,003767. Par suite si l'on élève, sous cette pression moyenne, la température de l'acide carbonique de  $0^{\circ}$  à  $21^{\circ} \frac{1}{2}$ , la quantité  $\frac{pv}{pv_0}$  croîtrait de 1 à  $1 + 0,003767 \times 21,5 = 1,08099$ . — Il résulte d'autres expériences de Regnault<sup>2</sup> que, si l'acide carbonique à  $0^{\circ}$  environ et sous la pression de 1 m., est soumis à une pression de 1<sup>m</sup>,38292, la quantité  $pv$  décroît dans le rapport de 1 : 0,99146, ce qui donne, pour un accroissement de pression de 1 mètre à 2 mètres un décroissement dans le rapport de 1 : 99131. Si ces deux choses, l'élévation de température de  $0^{\circ}$  à  $21^{\circ} \frac{1}{2}$ , et l'accroissement de pression de 1 m. à 2 m. ont lieu en même temps, la quantité  $\frac{pv}{pv_0}$  doit croître à très peu près dans le rapport de 1 à

1. Relation des expériences, t. I, *Mém.* I.

2. Relation des expériences, t. I. *Mém.* VI.



$1,08099 \times 0,99131 = 1,071596$ , et l'on obtient ainsi pour la valeur moyenne du quotient différentiel  $\frac{d}{dt} \left( \frac{pv}{pv_0} \right)$ :

$$\frac{0,071596}{21,5} = 0,00333.$$

On voit donc que, pour le cas dont il s'agit, on obtient déjà pour l'acide carbonique une valeur plus petite que 0,003665 ; et ce résultat est d'autant moins étonnant pour la vapeur à son *maximum de densité*.

Si l'on voulait, au contraire, déterminer le coefficient de dilatation propre de la vapeur, c'est-à-dire le nombre qui indique de combien une certaine quantité de vapeur se dilate, lorsqu'on l'échauffe sous pression constante, après l'avoir prise, à une température déterminée, à son maximum de densité, et l'avoir séparée de l'eau, on trouverait certainement une valeur qui serait *plus grande* et peut être *considérablement* plus grande que 0,003665.

## § 9.

**Formule pour la détermination du volume spécifique de la vapeur d'eau saturée et comparaison de cette formule avec l'expérience.**

On peut déduire de l'équation (37) ainsi que de l'équation (34), les valeurs *relatives* de  $s - \sigma$  et par suite aussi avec une grande approximation les valeurs relatives de  $s$ , sans qu'il soit nécessaire de connaître l'équivalent mécanique de la chaleur  $E$ . Si on veut déduire de ces équations les valeurs *absolues* de  $s$ , on doit connaître  $E$ , ou bien on doit chercher à éliminer  $E$  à l'aide d'une autre donnée.

A l'époque où j'effectuai d'abord ces calculs, Joule avait obtenu, par des procédés différents, plusieurs valeurs de  $E$ , qui différaient notablement entre elles, et il n'avait pas encore indiqué celle de ces valeurs qu'il regardait comme la plus probable. A cause de cette incertitude, il me parut convenable de chercher à déterminer les valeurs absolues de  $s$  en prenant un autre point de départ, et je crois que le procédé que j'ai choisi alors présente encore assez d'intérêt aujourd'hui, pour que je puisse le communiquer ici.

On exprime généralement le poids spécifique des gaz et des vapeurs de telle sorte que l'on compare le poids d'une unité de volume du gaz ou de la vapeur avec le poids d'une unité de volume d'air atmosphérique sous la même pression et à la même température. On peut aussi exprimer le volume spécifique, en comparant le volume d'une unité de poids du gaz ou de la vapeur avec le volume d'une unité de poids d'air atmosphérique sous la même pression et à la même température. Si nous appliquons cette dernière méthode à la vapeur saturée, pour laquelle nous avons désigné par  $s$  le volume de l'unité de poids, et si nous désignons par  $v'$  le volume d'une unité de poids d'air atmosphérique sous la même pression et à la même température, la quantité cherchée sera représentée par la fraction  $\frac{s}{v'}$ .

En négligeant  $\sigma$  dans l'équation (37), on obtient pour  $s$  l'expression :

$$s = \frac{E(a + t)}{ap} (m - ne^{kt}). \quad (41)$$

Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, donnent pour  $v'$  :

$$v' = R' \frac{a + t}{p}.$$

En divisant membre à membre ces deux équations, nous obtenons :

$$\frac{s}{v'} = \frac{E}{R'a} (m - ne^{kt}). \quad (42)$$

Formons cette équation pour une température particulière quelconque  $t_o$ , et désignons par  $\left(\frac{s}{v'}\right)_o$  la valeur correspondante de  $\frac{s}{v'}$ ; nous aurons :

$$\left(\frac{s}{v'}\right)_o = \frac{E}{R'a} (m - ne^{kt_o}).$$

A l'aide de cette équation, nous pouvons éliminer de la précédente le facteur constant  $\frac{E}{R'a}$  et nous obtenons :

$$\frac{s}{v'} = \left(\frac{s}{v'}\right)_o \frac{m - ne^{kt}}{m - ne^{kt_o}}. \quad (43)$$

Il s'agit maintenant de savoir si on peut déterminer, avec une exactitude suffisante, pour une température quelconque  $t_o$ , la quantité  $\left(\frac{s}{v'}\right)_o$  ou sa valeur réciproque  $\left(\frac{v'}{s}\right)_o$ , qui représente le poids spécifique de la vapeur à la température  $t_o$ .

Les valeurs que l'on donne généralement pour les poids spécifiques des vapeurs ne se rapportent pas aux vapeurs saturées, mais bien aux vapeurs fortement surchauffées. Comme on le sait, elles concordent assez bien avec les valeurs théoriques, que l'on peut déduire de la loi connue sur le rapport entre le volume d'un gaz composé et les volumes de ses constituants gazeux. Ainsi, par exemple, Gay-Lussac a trouvé expérimentalement la valeur 0,6235 pour le poids spécifique de la vapeur d'eau et la valeur théorique, que l'on obtient

en admettant que deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène donnent, par leur combinaison, deux volumes de vapeur d'eau, est :

$$\frac{2 \times 0,06926 + 1,10563}{2} = 0,622.$$

Mais, on ne peut pas, en général, appliquer cette valeur du poids spécifique à la vapeur d'eau saturée, puisque celle-ci, d'après le tableau du paragraphe précédent qui donne les valeurs de  $\frac{d}{dt} \left( \frac{ps}{ps_0} \right)$ , s'écarte trop des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Mais ce tableau montre aussi que les écarts sont d'autant moindres que la température est plus basse, et on ne commettra qu'une erreur insignifiante, en admettant qu'à la température du point de congélation, la vapeur d'eau saturée suit suffisamment les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, pour pouvoir admettre à cette température que son poids spécifique est égal à 0,622. En toute rigueur, on devrait encore aller plus loin, et prendre pour la température à laquelle le poids spécifique de la vapeur prend sa valeur théorique, une température plus basse que le point de congélation. Mais on pourrait avoir des doutes relativement à l'emploi de l'équation (37), qui renferme une formule empirique, à des températures aussi basses, et nous nous contenterons de notre première hypothèse.

En donnant donc à  $t_0$  la valeur 0, et posant :

$$\left( \frac{v'}{s} \right)_0 = 0,622 \text{ et par suite : } \left( \frac{s}{v'} \right)_0 = \frac{1}{0,622},$$

l'équation (43) devient :

$$\frac{s}{v'} = \frac{m - ne^{kt}}{0,622(m - n)}. \quad (44)$$

De cette équation, on peut à l'aide des valeurs de

$m$ ,  $n$  et  $k$ , données par (37<sub>a</sub>), calculer la quantité  $\frac{s}{v'}$  ainsi que la quantité  $s$  pour chaque température.

On peut donner à l'équation précédente, une forme encore plus commode pour le calcul, en posant :

$$\frac{s}{v'} = M - N\alpha^t. \quad (45)$$

Les constantes  $M$ ,  $N$  et  $\alpha$  ont les valeurs suivantes qui sont déduites des valeurs de  $m$ ,  $n$  et  $k$  :

$$M = 1,6630 ; N = 0,05527 ; \alpha = 1,007164. \quad (45a)$$

Le tableau suivant donne quelques valeurs de  $\frac{s}{v'}$  et aussi de la quantité  $\frac{v'}{s}$ , que nous désignerons simplement par la lettre  $d$  déjà précédemment employée pour représenter le poids spécifique. Ce tableau donne une idée de la manière dont se comporte la formule.

$t$	0°	50°	100°	150°	200°
$\frac{s}{v'}$	1,608	1,585	1,550	1,502	1,433
$d$	0,622	0,631	0,645	0,666	0,698

Ce résultat, que la vapeur d'eau saturée s'écarte si notablement des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, qu'on lui avait généralement appliquées, fut d'abord énergiquement contesté et même de divers côtés avec beaucoup de compétence, comme je l'ai déjà mentionné à l'occasion plus haut.

Mais aujourd'hui ce fait est, je le crois, assez généralement reconnu comme exact.

Il a été vérifié expérimentalement par les observa-

tions de Fairbairn et Tate, publiées en 1860<sup>1</sup>. Les résultats de ces observations sont comparés dans le tableau suivant, d'une part avec les valeurs que l'on admettait précédemment en adoptant pour toutes les températures le poids spécifique 0,622, et d'autre part avec les valeurs tirées de l'équation (45).

Température en degrés centigrades.	Volume d'un kilog. de vapeur d'eau saturée en mètres cubes.		
	Valeurs précédemment adoptées.	D'après l'équation (45).	D'après les observations.
58,21°	8,38	8,23	8,27
68,52	5,41	5,29	5,33
70,76	4,94	4,83	4,91
77,18	3,84	3,74	3,72
77,49	3,79	3,69	3,71
79,40	3,52	3,43	3,43
83,50	3,02	2,94	3,05
86,83	2,68	2,60	2,62
92,66	2,18	2,11	2,15
117,17	0,991	0,947	0,941
118,23	0,961	0,917	0,906
118,46	0,954	0,911	0,891
124,17	0,809	0,769	0,758
128,41	0,718	0,681	0,648
130,67	0,674	0,639	0,634
131,78	0,654	0,619	0,604
134,87	0,602	0,569	0,583
137,46	0,562	0,530	0,514
139,21	0,537	0,505	0,496
141,81	0,502	0,472	0,457
142,36	0,495	0,465	0,448
144,74	0,466	0,437	0,432

1. *Proc. of the Royal Soc.* 1860 et *Phil. Mag.* Sér. 4, Vol. XXI.

On voit, par ce tableau, que les valeurs observées concordent beaucoup mieux avec celles qui sont calculées par mon équation, que celles que l'on adoptait auparavant, et que le sens des différences qui se présentent encore entre les valeurs expérimentales et celles que donne ma formule, est tel que les premières diffèrent encore plus des valeurs adoptées précédemment que les deuxièmes.

§ 10.

**Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur,  
au moyen des propriétés de la vapeur saturée.**

Après avoir déterminé la valeur de  $s$  sans recourir à la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur, nous pouvons inversement utiliser l'équation (17) à la détermination de cette dernière quantité. Écrivons cette équation sous la forme :

$$E = \frac{(a + t) \frac{dp}{dt}}{r} (s - \sigma). \quad (46)$$

Les nombres donnés par Regnault permettent de calculer, pour différentes températures, la fraction qui se présente dans cette équation comme facteur de  $s - \sigma$ . Ainsi, par exemple, on a à 100°, d'après Regnault, pour  $\frac{dp}{dt}$ , si la pression est exprimée en millimètres de mercure, la valeur 27, 20. Pour réduire ce nombre, à l'unité de pression employée ici, savoir en kilogrammes par mètre carré, on doit le multiplier par le poids à 0°

d'une colonne de mercure d'une base d'un mètre carré et d'un millimètre de hauteur, c'est-à-dire, par le poids d'un décimètre cube de mercure à 0°. Ce poids est, d'après Regnault, 13<sup>kil</sup>,596 ; on obtient ainsi le nombre réduit 369,8. En outre, on a pour  $a + t$  et  $r$  à 100°, les valeurs 373 et 536,5.

On a donc, à 100° :

$$\frac{(a + t) \frac{dp}{dt}}{r} = \frac{373 \times 369,8}{536,5} = 257,$$

et l'équation (46) devient :

$$E = 257 (s - \sigma). \quad (47)$$

Il s'agit maintenant de déterminer la quantité  $s - \sigma$  ou, puisque la quantité  $\sigma$  est connue, de déterminer  $s$  pour la vapeur d'eau à 100°. Le procédé précédemment usité, d'employer pour la vapeur saturée, le même poids spécifique que celui que l'on obtient, soit expérimentalement pour la vapeur surchauffée, soit théoriquement au moyen de la composition de l'eau, donne 1,696 mètre cube pour le volume d'un kilog. de vapeur d'eau à 100°. D'après ce qu'on a vu plus haut, cette valeur est notablement trop grande et doit par suite donner une valeur trop grande de l'équivalent mécanique de la chaleur. Si on prend, au contraire, le poids spécifique calculé par l'équation (45) et qui est à 100° égal à 0,645, on obtient 1,638 comme valeur approximativement exacte de  $s$ .

En utilisant cette valeur de  $s$ , l'équation (47) devient :

$$E = 421. \quad (48)$$

On obtient donc, de cette façon, une valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur, qui concorde d'une manière satisfaisante, avec celle qui a été trouvée par Joule au moyen du frottement de l'eau, et celle qui a



été déduite au chapitre II des propriétés des gaz ; ces deux dernières valeurs sont à peu près égales à 424. Cette concordance peut être regardée comme une confirmation des considérations que nous avons émises sur la densité de la vapeur saturée.

§ 11.

**Expression différentielle totale de Q pour une masse composée de liquide et de vapeur.**

Dans le paragraphe 1 de ce chapitre, nous avons déterminé les deux premiers coefficients différentiels de Q pour une masse composée de liquide et de vapeur. Ils y sont exprimés par les équations (7) et (8) :

$$\frac{dQ}{dm} = \rho.$$

$$\frac{dQ}{dT} = M (H - C) + MC.$$

On en déduit immédiatement l'équation différentielle totale :

$$dQ = \rho dm + [m (H - C) + MC] dT. \quad (49)$$

En vertu de l'équation (12), on a :

$$H - C = \frac{d\rho}{dT} - \frac{\rho}{T}.$$

Et l'équation précédente devient :

$$dQ = \rho dm + \left[ m \left( \frac{d\rho}{dT} - \frac{\rho}{T} \right) + MC \right] dT; \quad (50)$$

et, puisque  $\rho$  est une fonction de T,  $\frac{d\rho}{dT} dT$  est égal à  $d\rho$  et on pourra écrire :

$$dQ = d(m\rho) + \left( -\frac{m\rho}{T} + MC \right) dT, \quad (51)$$

ou plus brièvement encore :

$$dQ = Td \left( \frac{m\rho}{T} \right) + MC dT. \quad (52)$$

Ces équations ne sont pas intégrables, aussi longtemps que les deux quantités, dont les différentielles se trouvent dans le second membre, sont indépendantes l'une de l'autre, c'est-à-dire, lorsque la voie des modifications reste indéterminée. Elles deviennent intégrables dès que cette dernière est connue. On peut donc faire à l'aide de ces équations des calculs analogues à ceux qui ont été effectués, dans le chapitre II, pour les gaz.

Nous traiterons, par exemple, un cas, qui déjà important par lui-même, présente d'autre part encore plus d'intérêt, parce qu'il joue un rôle essentiel dans la théorie des machines à vapeur. Admettons notamment que la masse composée de liquide et de vapeur change de volume, *sans qu'on lui communique ou qu'on lui enlève de la chaleur*. Dans ce cas, la température et la grandeur de la masse à l'état de vapeur se modifieront ; en outre, il s'effectuera un travail extérieur positif ou négatif.

*Déterminons, dans ces circonstances, la grandeur de la masse à l'état de vapeur  $m$ , le volume  $v$ , et le travail extérieur  $W$  en fonction de la température.*

## § 12.

### Variation de la partie de la masse qui se trouve à l'état de vapeur.

Puisque la masse qui se trouve renfermée dans le vase ne reçoit ni ne cède de chaleur, nous avons  $dQ = 0$ , et l'équation (52) nous donne :

$$T d \left( \frac{m\rho}{T} \right) + MC dT = 0. \quad (53)$$

Si nous supposons qu'on divise les deux membres de cette équation par  $E$ , les quantités  $\rho$  et  $C$ , qui sont mesurées en unités *mécaniques*, se transforment en  $r$  et  $c$ , quantités qui sont mesurées en unités *ordinaires* de chaleur. Divisant en même temps les deux membres par  $T$ , on a :

$$d \left( \frac{mr}{T} \right) + Mc \frac{dT}{T} = 0. \quad (53a)$$

Le premier terme de cette équation est une simple différentielle, et se laisse immédiatement intégrer ; dans le second terme, l'intégration peut aussi toujours être effectuée, puisque  $c$  dépend uniquement de la température  $T$ . Si nous nous contentons d'abord d'indiquer cette intégration et si nous caractérisons par l'indice 1 les valeurs de toutes les quantités qui se rapportent à l'état initial, nous aurons l'équation :

$$\frac{mr}{T} - \frac{m_1 r_1}{T_1} + M \int_{T_1}^T c \frac{dT}{T} = 0.$$

ou, en ordonnant autrement :

$$\frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - M \int_{T_1}^T c \frac{dT}{T}, \quad (54)$$

Pour effectuer l'intégration indiquée, on peut utiliser les formules empiriques données par Regnault. Pour l'eau, on a, d'après la formule (27) :

$$c = 1 + 0,00004 t + 0,0000009 t^2.$$

Comme, d'après cette formule,  $c$  varie très peu avec la température, nous considérerons la quantité  $c$  comme constante dans les calculs suivants relatifs à l'eau. Cette

hypothèse ne peut avoir qu'une influence négligeable sur les résultats. L'équation (54) devient par là :

$$\frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mcl \frac{T}{T_1}. \quad (55)$$

D'où :

$$m = \frac{T}{r} \left( \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mcl \frac{T}{T_1} \right). \quad (56)$$

Si nous remplaçons  $r$  par l'expression (28) ou par l'expression plus simple (30),  $m$  sera déterminé en fonction de la température.

Pour donner une idée de la nature de cette fonction, j'en ai calculé, pour un cas particulier, un certain nombre de valeurs inscrites dans le tableau suivant. J'ai supposé que le vase ne renfermait primitivement pas d'eau à l'état liquide, mais qu'il était entièrement rempli de vapeur d'eau à son maximum de densité, de sorte que dans l'équation précédente  $m_1 = M$  ; on laisse actuellement le vase se dilater. Si on le comprimait, on ne pourrait pas supposer qu'il ne renfermait primitivement pas d'eau, parce qu'alors la vapeur ne resterait pas à son maximum de densité, mais serait surchauffée par la chaleur engendrée par la compression. Pendant la dilatation, au contraire, la vapeur ne reste pas seulement à son maximum de densité, mais il s'en condense même une partie et la diminution qui en résulte pour  $m$  est précisément ce qui ressort du tableau. La température initiale est de 150° cent., et l'on a calculé les valeurs de  $\frac{m}{M}$  pour les instants où la température s'est abaissée par la dilatation à 125°, 100°, etc. La température comptée à partir du point de congélation est comme précédemment représentée par  $t$ , pour la distinguer de la température absolue  $T$ .

$t$	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{m}{M}$	1	0,956	0,911	0,866	0,821	0,776

§ 13.

**Relation entre le volume et la température.**

Pour trouver la relation qui existe entre le volume  $v$  et la température, on a d'abord l'équation (5) :

$$v = mu + M\sigma.$$

La quantité  $\sigma$  qui représente le volume de l'unité de poids du liquide est, ainsi que le produit  $M\sigma$ , connue en fonction de la température. Il ne s'agit donc plus que de déterminer le produit  $mu$ . Pour cela, il suffit de substituer dans l'équation (55), au lieu de  $r$ , sa valeur donnée dans (17); nous aurons :

$$\frac{mu}{E} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mcl \frac{T}{T_1}, \quad (57)$$

et par suite :

$$mu = \frac{E}{\frac{dp}{dT}} \left( \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mcl \frac{T}{T_1} \right).$$

Le coefficient différentiel  $\frac{dp}{dT}$  doit être regardé comme connu, si  $p$  est donné en fonction de la température; par suite, cette équation déterminera le produit  $mu$ , et en y ajoutant  $M\sigma$ , on obtiendra la quantité cherchée  $v$ .

Le tableau suivant renferme une série de valeurs de  $\frac{v}{v_1}$  données par cette équation, pour le cas auquel se

rapporte le tableau du § précédent. En outre, on y a joint les valeurs que prendrait  $\frac{v}{v_1}$ , si les deux hypothèses admises jusqu'aujourd'hui dans la théorie des machines à vapeur étaient exactes, à savoir : 1° que la vapeur qui se dilate reste à son maximum de densité, sans se condenser en partie; 2° qu'elle suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. D'après ces hypothèses, on aurait :

$$\frac{v}{v_1} = \frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1}.$$

$t$	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{v}{v_1}$	1	1,88	3,90	9,23	25,7	88,7
$\frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1}$	1	1,93	4,16	10,21	29,7	107,1

#### § 14.

##### Détermination du travail en fonction de la température.

Il reste encore à déterminer le travail effectué pendant le changement de volume. Pour cela, nous avons en général l'équation :

$$W = \int_{v_1}^v p dv. \quad (59)$$

Or, on a, d'après l'équation (5), en y regardant la quantité peu variable  $\sigma$  comme une constante :

$$dv = d(mu);$$

par suite :

$$pdv = p d(mu),$$

qu'on peut aussi écrire :

$$pdv = d(mup) - mu \frac{dp}{dT} dT. \quad (60)$$

On pourrait ici substituer à  $mu \frac{dp}{dT}$  l'expression (57), et effectuer l'intégration. Mais on obtient immédiatement le résultat sous une forme un peu plus simple par la substitution suivante. D'après (13), on a :

$$mu \frac{dp}{dT} dT = \frac{mp}{T} dT;$$

en vertu de l'équation (53), on peut poser :

$$\frac{mp}{T} dT = d(m\rho) + MCdT,$$

et l'équation précédente peut s'écrire sous la forme suivante :

$$mu \frac{dp}{dT} dT = d(m\rho) + MCdT.$$

L'équation (60) devient par là :

$$\begin{aligned} pdv &= d(mup) - d(m\rho) - MCdT \\ &= -d[m(\rho - up)] - MCdT. \end{aligned} \quad (61)$$

Par l'intégration, on obtient :

$$W = m_1(\rho_1 - u_1 p_1) - m(\rho - up) + MC(T_1 - T). \quad (62)$$

Remplaçant, en vertu de (14),  $\rho$  et  $C$  par les produits  $E_r$  et  $E_c$ , et réunissant les termes qui renferment le facteur  $E$ , il vient :

$$W = mup - m_1 u_1 p_1 + E[m_1 r_1 - mr + Mc(T_1 - T)], \quad (63)$$

qui permet de calculer la valeur de  $W$ , puisque celles de  $mr$  et de  $mu$  sont déjà connues au moyen des équations précédentes.

J'ai également donné dans le tableau suivant les valeurs de  $\frac{W}{M}$ , c'est-à-dire du travail effectué, pendant la dilatation, par l'unité de poids, pour le cas particulier

qui précède. J'ai pris pour unité de poids le kilogramme et pour unité de travail le kilogrammètre ; et j'ai adopté pour E la valeur 423,55 trouvée par Joule.

J'ajouterai encore la donnée suivante que l'on pourra comparer à celles du tableau ; le travail effectué pendant la vaporisation même, par ce fait que la pression de la vapeur qui se forme doit vaincre la contrepression extérieure, a une valeur de 18700, dans le cas où un kilogramme d'eau se vaporise à la température de 150° et sous la pression correspondante.

$t$	150°	125°	100°	75°	50°	25°
$\frac{W}{M}$	0	11300	23200	35900	49300	63700



## CHAPITRE VII.

### FUSION ET VAPORISATION DES CORPS SOLIDES.

---

#### § 1.

##### Équations fondamentales pour la fusion.

Tandis qu'on connaissait depuis longtemps l'influence de la pression extérieure dans la vaporisation et qu'on la prenait en considération dans toutes les recherches, on n'avait pas auparavant tenu compte de cette influence dans la fusion, parce qu'elle y est beaucoup moins sensible. Cependant un examen superficiel de la question permet déjà de reconnaître que, si par la fusion le volume du corps se modifie, la pression extérieure doit avoir une influence sur ce phénomène. Si le volume du corps augmente par la fusion, une augmentation de la pression rendra le phénomène plus difficile, et on peut en conclure que, pour une forte pression, la température de fusion doit être plus élevée. Si, au contraire, le volume du corps diminue par la fusion, le phénomène sera facilité par une augmentation de pression, et la température nécessaire à la fusion sera d'autant moins élevée que la pression sera plus forte.

Pour pouvoir déterminer plus exactement la relation entre la pression et la température de fusion, ainsi que, le cas échéant, les autres modifications qui dépendent du changement de pression, nous devons établir les

équations qui, pour la fusion, résultent des deux principes de la théorie mécanique de la chaleur.

A cet effet, nous procéderons comme pour la vaporisation. Supposons qu'une quantité  $M$  d'un corps, dont une partie se trouve à l'état solide et l'autre à l'état liquide, soit renfermée dans un vase extensible. Soit  $m$  la grandeur de la partie liquide et  $M - m$  celle de la partie solide. Ces deux parties remplissent complètement le volume du vase, de sorte que ce volume est égal au volume  $v$  du corps.

Si ce volume  $v$  et la température  $T$  sont donnés, la quantité  $m$  sera également déterminée. Pour le démontrer, supposons d'abord que le volume du corps augmente par la fusion. Considérons le corps dans un état tel, que la température  $T$  soit précisément la température de fusion correspondante à la pression existante. Si la grandeur actuelle de la partie liquide augmentait aux dépens de la partie solide, la pression contre les parois et, par suite, la contrepression de celles-ci croîtrait en vertu de la tendance à la dilatation. Par cette augmentation de pression, la température de fusion s'élèverait, et puisque la température existante serait plus basse que la température de fusion, un commencement de recongélation de la partie liquide se produirait. Si inversement, la partie solide s'accroissait aux dépens de la partie liquide, la pression décroîtrait et la température de fusion s'abaisserait; et comme la température existante serait plus élevée que la température de fusion, une nouvelle fusion de la partie solide commencerait à se produire. Si nous faisons maintenant la supposition que le volume du corps diminue par la fusion, une augmentation de la partie solide entraînerait un accroissement de pression et, par suite, une nouvelle fusion partielle, tandis qu'un accroissement de la partie

liquide amènerait une diminution de pression et une recongélation partielle. Il en résulte que, dans les deux hypothèses, les grandeurs primitives de la partie liquide et de la partie solide, qui déterminent l'existence de la pression correspondante à une température de fusion égale à la température donnée, sont les seules qui puissent exister d'une manière permanente. Comme, d'après ce qui précède, la quantité  $m$  est déterminée par la température et le volume, le volume est déterminé par la température et la quantité  $m$ , et nous pouvons choisir  $T$  et  $m$  comme les variables indépendantes qui doivent servir à déterminer l'état du corps. Alors  $p$  est à considérer comme une fonction de  $T$  seulement. On peut donc utiliser ici les équations (1), (2) et (3) du chapitre précédent, savoir :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dm} \right) - \frac{d}{dm} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dm}$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dm} \right) - \frac{d}{dm} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dm}$$

$$\frac{dQ}{dm} = T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dm}$$

Désignons, comme précédemment, par  $\sigma$  le volume spécifique (le volume de l'unité de poids) du corps à l'état liquide, et soit  $\tau$  le volume spécifique relatif à l'état solide; le volume total s'obtiendra par l'équation :

$$v = m\sigma + (M - m)\tau,$$

ou :

$$v = m(\sigma - \tau) + M\tau. \quad (1)$$

D'où :

$$\frac{dv}{dm} = \sigma - \tau. \quad (2)$$

Désignons en outre par  $p'$  la chaleur de fusion; nous aurons :

$$\frac{dQ}{dm} = p'. \quad (3)$$

Pour exprimer l'autre quotient différentiel de Q, savoir :  $\frac{dQ}{dT}$ , nous devons avoir recours à la chaleur spécifique du corps à l'état liquide et à l'état solide : on doit ici faire la même remarque que dans le cas de la vaporisation, à savoir qu'il ne s'agit pas de la chaleur spécifique sous pression constante, mais bien de la chaleur spécifique dans le cas où la pression change avec la température, de telle sorte que celle-ci soit toujours la température de fusion correspondante à la pression. Dans la vaporisation, où les variations de pression ne sont pas, en règle générale, très grandes, nous avons pu négliger dans la chaleur spécifique du corps liquide, l'influence de ces variations, et considérer la chaleur spécifique en question comme équivalente à la chaleur spécifique sous pression constante. Dans le cas actuel, de petites variations de température entraînent de si fortes variations de pression, que leur influence sur la chaleur spécifique ne peut plus être négligée. C'est pourquoi nous désignerons, dans les circonstances actuelles, la chaleur spécifique du corps liquide par la notation  $C'$  au lieu de la notation  $C$ , que nous avons adoptée dans la vaporisation. La chaleur spécifique du corps solide sera désignée par  $K'$ . Nous pouvons ainsi poser :

$$\frac{dQ}{dT} = mC' + (M - m)K',$$

ou :

$$\frac{dQ}{dT} = m(C' - K') + MK'. \quad (4)$$

Il résulte des équations (3) et (4) :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dm} \right) = \frac{d\sigma'}{dT} \quad (5)$$

$$\frac{d}{dm} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = C' - K'. \quad (6)$$

Et en substituant cette valeur et celle de  $\frac{dQ}{dm}$  donnée par (3) dans les équations différentielles précédentes, nous obtenons :

$$\frac{d\sigma'}{dT} + K' - C' = (\sigma - \tau) \frac{dp}{dT} \quad (7)$$

$$\frac{d\sigma'}{dT} + K' - C' = \frac{\rho'}{T} \quad (8)$$

$$\rho' = T (\sigma - \tau) \frac{dp}{dT}. \quad (9)$$

On suppose dans ces équations que la chaleur est mesurée en unités mécaniques. Pour le cas où la chaleur est mesurée en unités ordinaires, il suffit de poser :

$$c' = \frac{C'}{E}; \quad k' = \frac{K'}{E}; \quad r' = \frac{\rho'}{E}. \quad (10)$$

Les équations précédentes deviennent :

$$\frac{dr'}{dT} + k' - c' = \frac{\sigma - \tau}{E} \cdot \frac{dp}{dT} \quad (11)$$

$$\frac{dr'}{dT} + k' - c' = \frac{r'}{T} \quad (12)$$

$$r' = \frac{T (\sigma - \tau)}{E} \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (13)$$

Telles sont les équations cherchées ; la première provient du premier principe fondamental, la deuxième du second principe, tandis que la troisième résulte de la combinaison des deux principes.

§ 2.

**Relation entre la pression et la température de fusion.**

Les équations précédentes, dont deux seulement sont indépendantes, permettent de déterminer deux quantités inconnues jusqu'ici.

Nous utiliserons d'abord la dernière de ces équations, pour déterminer la relation entre la température de fusion et la pression. A cet effet nous l'écrivons comme suit :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\tau - \sigma)}{Er'}. \quad (14)$$

Cette équation confirme la remarque déjà faite précédemment que, si le corps se dilate par la fusion, le point de fusion s'élève avec la pression, et que si le corps se contracte par la fusion, le point de fusion s'abaisse lorsque la pression croît ; car suivant que  $\sigma$  est plus grand ou plus petit que  $\tau$ , la différence  $\sigma - \tau$  est positive ou négative et par suite le coefficient différentiel  $\frac{dT}{dp}$  est positif ou négatif. Cette équation permet aussi de calculer la valeur numérique de  $\frac{dT}{dp}$ .

Nous effectuerons ce calcul pour l'eau. Le volume d'un kilogramme d'eau, exprimé en mètres cubes, est 0,001 à 4° C. Au point de fusion, il est un peu plus grand, mais la différence est si petite que nous pouvons la négliger ici et prendre 0,001 pour valeur de  $\sigma$ . La quantité  $\tau$ , volume d'un kilogramme de glace est aussi en mètres cubes 0,001087. D'après Person, la chaleur de fusion  $r'$  de l'eau est 79.

En outre  $T$  au point de fusion est 273, et nous prenons  $E = 424$ . Nous obtenons ainsi :

$$\frac{dT}{dp} = - \frac{273 \times 0,000087}{424 \times 79}.$$

Si, au lieu d'exprimer la pression en unités mécaniques (kilogrammes par mètre carré), on veut l'exprimer en atmosphères, on devra encore multiplier la valeur précédente de  $\frac{dT}{dp}$  par 10333, et on aura :

$$\frac{dT}{dp} = - \frac{273 \times 0,000087 \times 10333}{424 \times 79}.$$

D'où

$$\frac{dT}{dp} = - 0,00733.$$

Ainsi, le point de fusion s'abaisse de  $0^{\circ},00733$  C. pour un accroissement de pression d'une atmosphère.

### § 3.

#### Vérification expérimentale du résultat précédent.

La conclusion que le point de fusion de la glace s'abaisse par la pression, et le premier calcul de cet abaissement sont dus à James Thomson, qui déduisit de la théorie de Carnot une équation, ne différant de l'équation (14), qu'en ce qu'elle contient dans le second membre, au lieu de  $\frac{T}{E}$ , une fonction encore indéterminée de la température, dont la valeur relative au point de congélation fut déduite des données de Regnault sur la chaleur de vaporisation et la tension de la vapeur d'eau. Le célèbre physicien William

Thomson soumit à une vérification très précise, le résultat théorique obtenu par son frère<sup>1</sup>.

Pour mesurer d'une manière précise les différences de température, il utilisa un thermomètre rempli d'éther sulfurique, dont le réservoir avait  $3\frac{1}{2}$  pouces de long et  $\frac{3}{8}$  pouce de diamètre, et dont le tube avait  $6\frac{1}{2}$  pouces de long;  $5\frac{1}{2}$  pouces de ce tube étaient divisés en 220 parties égales et 212 de ces parties comprenaient un intervalle de  $3^{\circ}$  Fahr., de sorte que chaque division représentait environ  $\frac{1}{71}$  de degré Fahr. Ce thermomètre fut hermétiquement enfermé dans un tube de verre un peu plus large, à l'effet de le protéger de l'action de la pression extérieure, et fut ensuite introduit avec cette enveloppe dans un piézomètre d'Oersted rempli d'eau et de morceaux de glace et contenant un manomètre ordinaire à air pour mesurer la pression.

Après que le thermomètre avait pris un état stationnaire correspondant à la température de fusion de la glace à la pression ordinaire, on augmentait la pression par le serrage de la vis du cylindre de la presse, et aussitôt on voyait descendre le thermomètre, la masse d'eau et de glace prenant la température de fusion plus basse correspondante à la pression plus grande. Par la suppression de la pression, le thermomètre reprenait son état primitif. Le tableau suivant renferme les abaissements de température observés pour deux pressions, ainsi que les abaissements calculés pour les deux mêmes pressions, au moyen de la valeur de  $\frac{dT}{dp}$  trouvée dans le paragraphe précédent, valeur qui se rapporte d'abord à des pressions près d'une atmosphère et qu'on utilise aussi à des pressions plus grandes.

1. *Phil. Mag.* Ser. III, vol. 37, p. 123 et *Ann. de Pogg*, t. 81, p. 163



Augmentation de pression.	Abaissement de température	
	observé.	calculé.
8,1 atm.	0°,059 C.	0°,059 C.
16,8 "	0°,129 "	0°,123 "

On voit qu'il y a une concordance presque parfaite entre la valeur observée et la valeur calculée, ce qui confirme d'une manière remarquable ce résultat de la théorie.

Plus tard, Mousson<sup>1</sup> a fait un essai très intéressant, en amenant à la fusion, par l'emploi d'une pression énorme, de la glace maintenue à une température de — 18° à — 20°. Il évalue approximativement la pression employée à 15000 atm.; mais il est possible que la fusion a pu commencer sous une pression beaucoup moindre, parce que la disposition adoptée permettait bien de reconnaître qu'il y avait eu fusion pendant l'essai, mais non d'estimer l'instant où elle était survenue.

#### § 4.

##### Vérification expérimentale avec des substances qui se dilatent par la fusion.

Bunsen<sup>2</sup> a le premier effectué une recherche expérimentale sur des substances qui se dilatent par la fusion, et pour lesquelles la température de fusion doit

1. *Ann. de Pogg*, t. 105, p. 161.

2. *Ann. de Pogg*, t. 81, p. 562.

s'élever pour une pression croissante ; il a examiné notamment le blanc de baleine et la paraffine. Une disposition ingénieuse lui permettait d'obtenir très simplement une très grande pression susceptible d'être mesurée aussitôt, et il pouvait observer en même temps la même substance soumise d'une part à la pression atmosphérique et d'autre part à une forte pression.

Un tube de verre épais, d'un pied de long et du calibre d'un brin de paille environ, était étiré à une de ses extrémités en un fin tube capillaire de 15 à 20 pouces de longueur, et à l'autre extrémité en un tube un peu plus large de  $1\frac{1}{2}$  pouce de longueur seulement. Ce dernier, qui dans l'emploi de l'appareil, devait se trouver vers le bas, était recourbé de manière à être parallèle à la partie inférieure du tube et dirigé vers le haut. Ce tube capillaire recourbé contenait la substance à expérimenter et le tube plus large contenait du mercure, tandis que le long tube capillaire restait rempli d'air. Les deux tubes étaient soudés à la lampe à leurs extrémités. Lorsqu'on échauffait l'appareil, le mercure montait en se dilatant dans le long tube capillaire et y comprimait l'air. La contrepression de celui-ci comprimait le mercure et la substance qui se trouvait dans le tube capillaire le plus court, et l'intensité de la pression, qui pouvait s'élever jusqu'au delà de cent atmosphères, pouvait être mesurée au moyen du volume encore existant de l'air.

Un tel appareil était assujéti sur une planchette à côté d'un autre appareil, de même disposition, mais dans lequel l'extrémité du long tube capillaire n'était pas fermé, de sorte qu'il n'y régnait pas l'augmentation de pression qui existait dans le premier. Les deux appareils étaient plongés en même temps dans de l'eau, dont la température était quelque peu supérieure à celle de

la température de fusion de la substance à examiner.

Alors que déjà le tube inférieur renfermant la substance se trouvait entièrement dans l'eau, on pouvait, en immergeant davantage l'appareil, échauffer une plus grande quantité de mercure et augmenter la pression dans l'appareil fermé. C'est ainsi que Bunsen fit fondre plusieurs fois la substance qui se trouvait dans les deux appareils, la laissa de nouveau se solidifier par le refroidissement de l'eau et observa la température de la solidification. Il trouva que, dans l'appareil où régnait la forte pression, la solidification se produisait toujours à une température supérieure à celle qu'il observait pour l'autre appareil. Il obtint notamment les chiffres suivants.

BLANC DE BALEINE.		PARAFFINE.	
Pression.	Point de solidification.	Pression.	Point de solidification.
1 atm.	47°,7 C.	1 atm.	46°,3 C.
29 "	48,3 "	85 "	48,9 "
96 "	49,7 "	100 "	49,9 "
141 "	50,5 "		
156 "	50,9 "		

Plus tard Hopkins<sup>1</sup> a exécuté des essais sur le blanc de baleine, la cire, le soufre et la stéarine, en portant la pression jusqu'au delà de 800 atm. au moyen d'un levier actionné par un poids. Pour toutes ces substances, il obtint une élévation du point de fusion avec une pression croissante. Mais les températures observées par Hopkins à différentes pressions, présentent des

1. *Report of the Brit. Assoc.* 1854, t. 2, p. 57.

irrégularités assez considérables. Avec la cire, pour laquelle la température s'élevait le plus régulièrement avec la pression, une augmentation de celle-ci de 808 atm. entraînait une élévation de  $15^{\circ}\frac{1}{2}$  C. du point de fusion.

On ne peut actuellement déduire de la formule théorique la valeur numérique de l'élévation du point de fusion pour les substances examinées par Bunsen et Hopkins, parce que les données nécessaires à ce calcul ne sont pas encore connues assez exactement.

### § 5.

#### Relation entre la chaleur d'œuvre de fusion et la température de fusion.

Après avoir utilisé l'équation (13) à établir la relation entre la température de fusion et la pression, nous examinerons maintenant l'équation (12), que nous pouvons écrire sous la forme suivante :

$$\frac{dr'}{dT} = c' - k' + \frac{r'}{T}. \quad (15)$$

Cette équation montre que, si par le changement de pression, la température de fusion change, la quantité de chaleur  $r'$  exigée pour la fusion change également ; cette équation peut d'ailleurs servir à déterminer la grandeur de cette variation.

Les quantités  $c'$  et  $k'$  représentent la chaleur spécifique de la substance à l'état liquide et à l'état solide, et non, comme nous l'avons déjà dit, la chaleur spécifique sous pression constante, mais bien la chaleur spécifique dans le cas où la pression change avec la température de la manière indiquée par l'équation (13).

Nous examinerons dans le chapitre suivant la manière de déterminer cette sorte de chaleur spécifique, et nous nous contenterons ici d'indiquer les valeurs numériques relatives à l'eau. La chaleur spécifique sous pression constante, c'est-à-dire la chaleur spécifique mesurée simplement sous la pression atmosphérique dans le voisinage de 0° est 1 pour l'eau et, d'après Person<sup>1</sup>, 0,48 pour la glace. Les chaleurs spécifiques qui interviennent dans le cas actuel ont, au contraire, les valeurs suivantes pour l'eau et la glace :

$$c' = 0,945 \text{ et } k' = 0,631.$$

Si on prend, en outre, d'après Person  $r' = 79$ , on obtiendra :

$$\begin{aligned} \frac{dr'}{dT} &= 0,945 - 0,631 + \frac{79}{273}, \\ &= 0,314 + 0,289, \\ &= 0,603. \end{aligned}$$

Comme on le sait, le point de congélation de l'eau peut être aussi abaissé, lorsqu'on la préserve de toute agitation. Cet abaissement de température se rapporte uniquement au commencement de la congélation, car aussitôt que celle-ci a commencé, une partie assez grande de la masse se congèle pour que la masse entière repasse à 0°, et le reste se congèle à cette température. Il n'est donc pas nécessaire d'examiner ici de plus près, la variation de  $r'$  correspondante à cette espèce d'abaissement de température, variation qui dépend uniquement de la différence des chaleurs spécifiques de l'eau et de la glace sous pression constante.

1. Comptes rendus. T. XXX, p. 526.

§ 6.

**Passage de l'état solide à l'état gazeux.**

Nous avons considéré jusqu'ici le passage de l'état liquide à l'état gazeux et de l'état solide à l'état liquide ; mais il peut aussi arriver qu'une substance passe directement de l'état solide à l'état gazeux. A ce cas sont applicables trois équations de même forme que les équations (15) à (17) du chapitre précédent et les équations (11) à (13) du présent chapitre ; seulement les chaleurs spécifiques et les volumes spécifiques relatifs aux divers états d'agréations ainsi que la chaleur d'œuvre du passage d'un état à l'autre devront être choisis d'une manière correspondante au cas actuel.

La circonstance, que la chaleur d'œuvre du passage de l'état solide à l'état gazeux est plus grande que celle du passage de l'état liquide à l'état gazeux, conduit immédiatement à une conséquence, qui a été déjà indiquée par Kirchhoff <sup>1</sup>.

Si on considère une substance précisément à son point de fusion, il peut se développer à cette température de la vapeur provenant du corps liquide et du corps solide. Au-dessus de la température de fusion, on a seulement affaire à de la vapeur provenant du corps liquide, tandis qu'au-dessous de cette température, (abstraction faite du cas particulier dont il a été question à la fin du paragraphe précédent, où un liquide maintenu dans une grande immobilité peut rester liquide malgré une température plus basse) on n'a à considérer que de la vapeur développée par le corps solide.

1. *Ann. de Pogg*, t. 103, p. 206.

Si maintenant on représente, pour ces deux cas de la température au-dessus et au-dessous du point de fusion, la pression de la vapeur par une fonction de la température et si on construit la courbe, dont la température est l'abscisse et la pression l'ordonnée, on peut se demander, comment les portions des courbes correspondantes aux deux cas se comportent l'une vis-à-vis de l'autre, pour la température limite commune. En ce qui concerne la valeur de  $p$  même, nous pouvons, conformément à l'expérience, considérer qu'elle est la même dans les deux cas ; ainsi les deux portions des courbes se coupent en un même point pour la température de fusion. Mais, quant au coefficient différentiel  $\frac{dp}{dT}$ , la dernière des trois équations susmentionnées montre qu'il a des valeurs différentes dans les deux cas, de sorte qu'au point de rencontre, les tangentes aux deux courbes ont des directions différentes.

L'équation (17) du chapitre précédent, qui se rapporte au passage de l'état liquide à l'état gazeux, peut s'écrire :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Er}{T(s - \sigma)}$$

Si on veut maintenant former l'équation correspondante pour le passage de l'état solide à l'état gazeux, on distinguera dans le premier membre, la pression de la vapeur développée par le corps solide en la désignant par  $P$ . Dans le second membre, on devra remplacer le volume spécifique  $\sigma$  du liquide par le volume spécifique  $\tau$  du solide ; mais puisque ces deux volumes spécifiques diffèrent peu l'un de l'autre et qu'ils sont en outre très petits vis-à-vis du volume spécifique  $s$  du gaz, il n'en résulte qu'une très légère différence dans les valeurs de la formule. Mais le changement de la chaleur

d'œuvre  $r$  relative au passage de l'état liquide à l'état gazeux en chaleur d'œuvre relative au passage de l'état solide à l'état gazeux est beaucoup plus important. Cette dernière chaleur d'œuvre est égale à la somme de  $r$  et de la chaleur d'œuvre de fusion  $r'$ . L'équation devient donc pour le cas actuel :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{E(r + r')}{T(s - \tau)}. \quad (17)$$

Si on combine cette équation avec (16) en négligeant, la petite différence entre  $\sigma$  et  $\tau$ , on obtiendra.

$$\frac{dP}{dT} - \frac{dp}{dT} = \frac{Er'}{T(s - \sigma)}. \quad (18)$$

Si on applique cette équation au cas spécial de l'eau, on devra poser :

$$T = 273; \quad r' = 79; \quad s = 205; \quad \sigma = 0,001,$$

et il vient par suite, en remplaçant  $E$  par sa valeur connue 424 :

$$\frac{dP}{dT} - \frac{dp}{dT} = \frac{424 \times 79}{273 \times 205} = 0,599.$$

Si on veut exprimer la pression, non en kilogrammes par mètre carré, mais en millimètres de mercure, on doit d'après la remarque faite au § 10 du chapitre précédent diviser le nombre ci-dessus par 13,596, et on obtient en employant, pour ce cas, les caractères grecs  $\pi$  et  $\Pi$  au lieu de  $p$  et  $P$  :

$$\frac{d\Pi}{dT} - \frac{d\pi}{dT} = 0,044.$$

On peut encore ajouter que le coefficient différentiel  $\frac{d\pi}{dT}$ , d'après les tensions de la vapeur d'eau que Regnault a observées pour les températures au-dessus de 0°, la valeur 0,33 à 0°.



## CHAPITRE VIII.

### APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR AUX CORPS HOMOGÈNES.

---

#### § 1.

##### **Modifications sans changement de l'état d'agrégation.**

Revenons maintenant aux équations établies d'une manière générale au chapitre V, et appliquons-les au cas où un corps éprouve des modifications qui n'altèrent pas son état d'agrégation, et dans lesquelles toutes les parties du corps se trouvent continuellement dans le même état.

- Nous pouvons nous représenter ces modifications comme produites par des variations de la température et des forces qui agissent sur le corps. Par suite de celles-ci la distribution des particules du corps change, ce qui peut s'accuser extérieurement par des changements de volume et de forme.

Le cas le plus simple, relativement aux forces extérieures, est celui où une pression superficielle normale et uniforme agit seule sur le corps, et où par suite on n'a à considérer, pour la détermination du travail, que le changement de volume, sans tenir compte du changement de forme du corps. Dans ce cas, on peut considérer l'état du corps comme déterminé si on donne deux quelconques des trois grandeurs, *température,*

*pression* et *volume*, que nous représenterons, comme précédemment, par  $T$ ,  $p$ , et  $v$ . Suivant qu'on choisit  $v$  et  $T$  ou  $p$  et  $T$ , ou enfin  $v$  et  $p$  comme les deux grandeurs, qui doivent servir à déterminer l'état du corps, on obtient un des trois systèmes d'équations (25), (26) et (27) du chapitre V ; nous utiliserons maintenant ces équations pour déterminer les différentes chaleurs spécifiques et les autres grandeurs relatives aux changements de température, pression et volume.

## § 2.

### Désignation plus précise des coefficients différentiels.

Si nous supposons que les équations du chapitre V dont il vient d'être question se rapportent à l'unité de poids d'une substance, le coefficient différentiel  $\frac{dQ}{dT}$  représentera dans les équations (25) la chaleur spécifique sous volume constant, et dans les équations (26) la chaleur spécifique sous pression constante. De même, le coefficient différentiel  $\frac{dQ}{dv}$  a, dans les équations (25) et (27), des significations différentes, ainsi que le coefficient différentiel  $\frac{dQ}{dp}$  dans les équations (26) et (27). Dans les cas où la nature du sujet exige que l'on change parfois de variables indépendantes, il se présente souvent de semblables indéterminations dans la signification des coefficients différentiels. Si l'on a choisi deux quantités comme variables indépendantes, il va de soi que lors de la différentiation par rapport à l'une d'elles, l'autre

doit être considérée comme constante. Mais si maintenant, tout en conservant la première variable indépendante, on prend pour la seconde successivement différentes quantités, on obtient naturellement autant de significations diverses du coefficient différentiel pris par rapport à la première variable.

Dans mon mémoire « Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur, qui sont commodes dans l'application<sup>1</sup> », j'ai employé à cause de cette indétermination, une notation qui, pour autant que je le sache, n'était pas usitée auparavant, et dans laquelle j'ai ajouté en indice, au coefficient différentiel, la quantité qui a été considérée comme constante dans la différentiation. A cet effet, je mettais entre parenthèses le coefficient différentiel, et j'écrivais à côté l'indice, que je plaçais sous un trait horizontal, pour le distinguer des autres indices qui pouvaient se trouver à la même place. Les deux coefficients différentiels, qui expriment la chaleur spécifique sous volume constant et sous pression constante, s'écrivaient donc :

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{v}} \text{ et } \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{p}}.$$

Cette notation fut bientôt adoptée par différents auteurs, seulement pour plus de facilité, le trait horizontal fut supprimé. Plus tard<sup>2</sup>, tout en conservant à ma notation ce qui lui est essentiel, j'en ai simplifié la forme en plaçant l'indice à côté du  $d$  du numérateur du coefficient différentiel. De cette manière, on peut supprimer les parenthèses et même le trait horizontal,

1. *Bulletin trimestriel des sciences naturelles de Zurich* 1865, et *Ann. DE POGG.* t. 125, p. 353.

2. Sur le principe de l'ergal moyen et son application aux mouvements moléculaires des gaz. — *Sitzungsberichte der Niederrhein. Ges. für Natur-und Heilkunde.* 1874, p. 183.

puisque l'on n'a pas l'habitude de mettre d'autres indices à cette place et que dès lors on n'a plus besoin de signe distinctif. D'après cela, les deux coefficients différentiels précédents s'écrivent :

$$\frac{d_v Q}{dT} \text{ et } \frac{d_p Q}{dT}.$$

Nous utiliserons cette forme de notation dans ce qui suit.

### § 3.

#### Relations entre les coefficients différentiels de la pression, du volume et de la température.

Si l'état d'un corps est déterminé par deux des quantités *température*, *volume* et *pression*, on peut considérer chacune de ces trois quantités comme une fonction des deux autres, et former les six coefficients différentiels suivants :

$$\frac{d_v p}{dT}, \frac{d_T p}{dv}, \frac{d_p v}{dT}, \frac{d_T v}{dp}, \frac{d_p T}{dv}, \frac{d_v T}{dp}.$$

Dans ces coefficients différentiels, nous pourrions laisser de côté les indices qui indiquent la quantité constante, en convenant une fois pour toutes que des trois quantités  $T$ ,  $v$ ,  $p$ , c'est celle qui n'entre pas dans le coefficient, qui est à considérer comme constante. Mais, pour plus de clarté, et parce qu'il se présente dans la suite d'autres coefficients différentiels, dans lesquels la quantité constante sera différente, nous conserverons les indices.

Afin de faciliter les calculs à effectuer au moyen de ces six coefficients différentiels, nous commencerons par déterminer les relations qui existent entre eux.

D'abord, il est clair que ces six coefficients forment trois couples de valeurs réciproques. Si, par exemple, nous regardons la quantité  $v$  comme constante, les deux autres  $T$  et  $p$  seront telles que l'une devra être regardée simplement comme une fonction de l'autre. Il en est de même de  $T$  et  $v$ , si  $p$  est regardé comme constant, et de  $v$  et  $p$ , si  $T$  est constant. Nous avons donc :

$$\frac{1}{\frac{d_v T}{dp}} = \frac{d_v p}{dT} ; \frac{1}{\frac{d_p T}{dv}} = \frac{d_p v}{dT} ; \frac{1}{\frac{d_T p}{dv}} = \frac{d_T v}{dp}. \quad (1)$$

Pour obtenir la relation entre les trois couples de coefficients différentiels, nous regarderons par exemple  $p$  comme fonction de  $T$  et de  $v$  ; nous aurons dans ce cas l'équation différentielle totale :

$$dp = \frac{d_v p}{dT} dT + \frac{d_T p}{dv} dv.$$

Si nous voulons appliquer cette équation au cas où  $p$  est constant, nous devrons poser :

$$dp = 0 \text{ et } dv = \frac{d_p v}{dT} dT,$$

ce qui donnera :

$$0 = \frac{d_v p}{dT} dT + \frac{d_T p}{dv} \frac{d_p v}{dT} dT,$$

ou, en supprimant  $dT$  et divisant par  $\frac{d_T p}{dT}$  ou multipliant par  $\frac{d_v T}{dp}$  :

$$\frac{d_T p}{dv} \cdot \frac{d_p v}{dT} \cdot \frac{d_v T}{dp} = - 1. \quad (2)$$

Au moyen de cette équation combinée avec les équations (1), on pourra exprimer chacun des six coefficients différentiels par un produit ou un quotient de deux d'entre eux.

§ 4.

Équations différentielles totales de Q.

Revenons maintenant à la quantité de chaleur reçue ou cédée par le corps considéré, et désignons respectivement par  $C_v$  et  $C_p$  sa chaleur spécifique sous volume constant, et sous pression constante ; en prenant le poids du corps pour unité, nous aurons :

$$\frac{d_v Q}{dT} = C_v ; \frac{d_p Q}{dT} = C_p.$$

En outre, en vertu des équations (25) et (26) du chapitre V, écrites au moyen de la nouvelle notation, il vient :

$$\frac{d_T Q}{dv} = T \frac{d_v p}{dT} ; \frac{d_T Q}{dp} = - T \frac{d_p v}{dT}.$$

Par suite, nous avons les équations différentielles totales :

$$dQ = C_v dT + T \frac{d_v p}{dT} dv. \quad (3)$$

$$dQ = C_p dT - T \frac{d_p v}{dT} dp. \quad (4)$$

De ces deux équations résulte immédiatement une troisième, rapportée aux variables  $v$  et  $p$ , que l'on obtient en multipliant la première par  $C_p$ , la seconde par  $C_v$ , en les soustrayant ensuite l'une de l'autre, et divisant enfin l'équation résultante par  $C_p - C_v$  ; on obtient :

$$dQ = \frac{T}{C_p - C_v} \left( C_p \frac{d_v p}{dT} dv + C_v \frac{d_p v}{dT} dp \right). \quad (5)$$

Ces trois équations différentielles totales correspondent à celles que nous avons posées, dans le chapitre IV pour les gaz parfaits ; seulement ces dernières sont

plus simples, à cause de l'introduction des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. De l'équation

$$pv = RT$$

qui exprime ces lois, il résulte :

$$\frac{d_v p}{dT} = \frac{R}{v}, \quad \frac{d_p v}{dT} = \frac{R}{p}.$$

Si l'on introduit ces valeurs dans les équations précédentes et si, en outre, on remplace dans la troisième T par  $\frac{pv}{R}$ , on obtient :

$$dQ = C_v dT + \frac{RT}{v} dv$$

$$dQ = C_p dT - \frac{RT}{p} dp$$

$$dQ = \frac{C_p}{C_p - C_v} p dv + \frac{C_v}{C_p - C_v} v dp.$$

Ces équations ne sont autres que les équations (11), (15) et (16) du chapitre II.

Les trois équations différentielles totales (3), (4) et (5) ne sont pas immédiatement intégrables, ainsi que nous l'avons déjà constaté pour le cas spécial des gaz. En ce qui concerne les équations (3) et (4), cela résulte immédiatement d'équations précédentes. Les dernières des équations (25) et (26) du chapitre V peuvent s'écrire, par l'introduction de  $C_p$  et  $C_v$  et de la nouvelle notation :

$$\begin{cases} \frac{d_T C_v}{dv} = T \frac{d_v^2 p}{dT^2} \\ \frac{d_T C_p}{dp} = -T \frac{d_p^2 v}{dT^2}, \end{cases} \quad (6)$$

tandis que les conditions d'intégrabilité des équations (3) et (4) sont :

$$\frac{d_T C_v}{dv} = T \frac{d_v^2 p}{dT^2} + \frac{d_v p}{dT}$$

$$\frac{d_T C_p}{dp} = - T \frac{d_p^2 v}{dT^2} - \frac{d_p v}{dT}.$$

Pour l'équation (5), la démonstration serait tout à fait analogue, quoique un peu plus longue ; il va de soi du reste qu'elle ne peut pas être intégrable, puisqu'elle résulte des équations (3) et (4).

Ces trois équations appartiennent donc à cette classe d'équations différentielles totales, qui ont été traitées dans l'introduction, et qui ne peuvent s'intégrer que si l'on donne en outre une autre relation entre les variables, c'est-à-dire si l'on détermine la voie suivie par les modifications.

## § 5.

### Chaleur spécifique sous volume constant et chaleur spécifique sous pression constante.

Si l'on remplace la différentielle indéterminée  $dp$  par l'expression  $\frac{d_v p}{dT} dT$  dans l'équation (4), celle-ci se rapportera au cas particulier où la température du corps varie de  $dT$ , le volume restant constant. Divisant ensuite l'équation par  $dT$ , nous obtenons dans le premier membre le coefficient différentiel  $\frac{d_v Q}{dT}$  que nous avons désigné par  $C_v$ , parce qu'il représente la chaleur spécifique sous volume constant ; de là résulte l'équation suivante qui exprime la relation entre  $C_v$  et  $C_p$  :

$$C_v = C_p - T \frac{d_p v}{dT} \frac{d_v p}{dT}. \quad (7)$$



Si l'on substitue la valeur de la différence  $C_p - C_v$  donnée par cette équation, dans l'équation (5), cette dernière prend la forme plus simple :

$$dQ = C_p \frac{d_v T}{d_v} dv + C_v \frac{d_v T}{d_p} dp. \quad (8)$$

Si l'on veut, à l'aide de l'équation (7), déterminer la chaleur spécifique sous volume constant au moyen de la chaleur spécifique sous pression constante et des autres données connues, il est nécessaire de modifier un peu la forme de cette équation. Le coefficient différentiel  $\frac{d_p v}{d T}$  représente la dilatation du corps due à une élévation de température et doit être en général regardé comme connu ; l'autre coefficient  $\frac{d_v p}{d T}$  n'est pas, dans la règle, immédiatement déterminé par l'observation dans les corps solides et liquides ; mais en vertu de (2) on peut poser :

$$\frac{d_v p}{d T} = - \frac{\frac{d_p v}{d T}}{\frac{d_T v}{d p}},$$

où le numérateur est le coefficient dont il a été question ci-dessus, tandis que le dénominateur, pris avec le signe —, représente la diminution de volume sous un accroissement de pression, ou la compressibilité, qui a déjà été mesurée directement pour un certain nombre de liquides, et que l'on peut déterminer approximativement dans les solides au moyen de leurs coefficients d'élasticité. Par la substitution de cette expression dans l'équation (7), celle-ci devient :

$$C_v = C_p + T \frac{\left(\frac{d_p v}{d T}\right)^2}{\frac{d_T v}{d p}}. \quad (7a)$$

Si l'on exprime les chaleurs spécifiques en unités ordinaires, au lieu de les exprimer en unités mécaniques, on aura, en les désignant dans ce cas par  $c_v$  et  $c_p$  :

$$c_v = c_p + \frac{T}{E} \cdot \frac{\left(\frac{d_p v}{dT}\right)^2}{\frac{d_p v}{dp}}. \quad (7b)$$

Pour appliquer cette équation à des calculs numériques, on doit se rappeler que l'unité de volume est le cube de l'unité de longueur, qui a été employée dans la détermination de  $E$ , et l'unité de pression celle qu'exerce l'unité de poids répartie sur l'unité de surface. C'est à ces unités que l'on devra réduire les coefficients de dilatation et de compressibilité, s'ils sont rapportés à des unités différentes, ce qui est d'ordinaire le cas.

Comme le coefficient différentiel  $\frac{d_p v}{dp}$  est toujours négatif, il en résulte que la chaleur spécifique sous volume constant doit toujours être plus petite que celle sous pression constante. L'autre coefficient  $\frac{d_p v}{dT}$  est en général une quantité positive. Il est nul pour l'eau à la température du maximum de densité, et par suite, à cette température, les deux chaleurs spécifiques de l'eau sont égales. À toutes les autres températures, aussi bien au-dessous qu'au-dessus de celle du maximum de densité, la chaleur spécifique sous volume constant est plus petite que celle sous pression constante ; car quoique la valeur du coefficient  $\frac{d_p v}{dT}$  soit négative au-dessous de cette température, cela n'a aucune influence sur la valeur de la formule, puisque ce coefficient y entre au carré.

Pour donner un exemple de l'application de l'équation

(7<sub>b</sub>), nous calculerons la différence des deux chaleurs spécifiques de l'eau à quelques températures déterminées. — D'après les expériences de Kopp, dont les résultats sont consignés dans le *Lehrbuch der phys. und theor. Chemie*, p. 204, on a pour l'eau, en prenant son volume à 4° pour unité, les coefficients de dilatation suivants :

à 0°	— 0,000061
à 25°	+ 0,00025
à 50°	+ 0,00045.

D'après les expériences de Grassi <sup>1</sup>, on a, pour la compressibilité de l'eau, les chiffres suivants qui représentent la diminution de volume produite par un accroissement de pression d'une atmosphère et exprimée en fraction du volume primitif :

à 0°	0,000050
à 25°	0,000046
à 50°	0,000044.

Effectuons le calcul pour la température de 25°.

Nous prendrons pour unité de longueur le mètre, et pour unité de poids le kilogramme. L'unité de volume sera le mètre cube, et comme un kilogramme d'eau à 4° occupe 0,001 mètre cube, nous devons, pour obtenir  $\frac{d_p v}{dT}$ , multiplier par 0,001 le coefficient de dilatation donné, d'où :

$$\frac{d_p v}{dT} = 0,00000025 = 25 \cdot 10^{-8}.$$

Quant à la compressibilité, on a choisi comme unité de volume celui qu'occupe l'eau à la température donnée

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, p. 437 et *Krönig's Journal für Physik des Auslandes*, t. II, p. 129.

et sous la pression initiale que nous pouvons supposer d'une atmosphère. Ce volume à 25° est égal à 0,001003 mètre cube. En outre la pression d'une atmosphère a été prise pour unité, tandis que nous devons prendre celle d'un kilogramme par mètre carré, de sorte que la pression d'une atmosphère sera représentée par 10333.

D'après cela, nous aurons à poser :

$$\frac{d_T v}{dp} = - \frac{0,000046 \cdot 0,001003}{10333} = - 45 \cdot 10^{-13}.$$

En outre, à 25°, nous avons  $T = 273 + 25 = 298$  et pour  $E$ , nous prendrons, d'après Joule, 424. En substituant ces valeurs dans l'équation (7<sub>b</sub>), nous obtiendrons :

$$c_p - c_v = \frac{298}{424} \cdot \frac{25^2 \cdot 10^{-16}}{45 \cdot 10^{-13}} = 0,0098.$$

De même, nous trouverions, au moyen des valeurs précédentes des coefficients de dilatation et de compressibilité à 0° et à 50° :

$$\text{à } 0^\circ \quad c_p - c_v = 0,0005$$

$$\text{à } 50^\circ \quad c_p - c_v = 0,0358.$$

Et si nous prenons pour  $c_p$ , qui est la chaleur spécifique sous pression constante, les valeurs trouvées expérimentalement par Regnault, nous aurons pour les deux chaleurs spécifiques les couples de nombres suivants :

$$\text{à } 0^\circ \quad \left\{ \begin{array}{l} c_p = 1 \\ c_v = 0,9995 \end{array} \right.$$

$$\text{à } 25^\circ \quad \left\{ \begin{array}{l} c_p = 1,0016 \\ c_v = 0,9918 \end{array} \right.$$

$$\text{à } 50^\circ \quad \left\{ \begin{array}{l} c_p = 1,0042 \\ c_v = 0,9684. \end{array} \right.$$

§ 6.

**Chaleurs spécifiques relatives à d'autres circonstances.**

De même que dans le paragraphe précédent nous avons déterminé la chaleur spécifique sous volume constant, nous pouvons déterminer la chaleur spécifique correspondante à des circonstances quelconques, en déduisant de l'équation (4) sa relation avec la chaleur spécifique sous pression constante.

Si les circonstances qui accompagnent l'échauffement sont données, les deux différentielles  $dT$  et  $dp$  ne sont plus indépendantes, mais déterminées l'une par l'autre, de sorte que nous pouvons écrire  $\frac{dp}{dT} dT$  au lieu de  $dp$ , le coefficient différentiel  $\frac{dp}{dT}$  étant une fonction déterminée des variables dont l'état du corps dépend. Remplaçant dans l'équation (4)  $dp$  par ce produit, divisant ensuite l'équation par  $dT$ , et désignant par  $C$  la fraction  $\frac{dQ}{dT}$  qui se trouve dans le membre de droite et qui représente la chaleur spécifique dans les circonstances données, il viendra :

$$C = C_p - T \frac{d_p v}{dT} \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (9)$$

Si l'on veut exprimer les chaleurs spécifiques en unités ordinaires au lieu de les exprimer en unités mécaniques, on aura, en employant pour ce cas la notation  $c$  au lieu de  $C$  :

$$c = c_p - \frac{T}{E} \cdot \frac{d_p v}{dT} \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (9a)$$

Appliquons, comme exemple, cette équation à la détermination des deux chaleurs spécifiques qui se sont

présentées dans les calculs des deux chapitres précédents, savoir : 1° la chaleur spécifique de l'eau liquide, lorsqu'elle est en contact avec de la vapeur à son maximum de tension, 2° la chaleur spécifique de l'eau et de la glace, dans le cas où la pression varie avec la température de telle sorte que la température de fusion correspondante à cette pression soit toujours égale à la température précisément existante.

Dans le premier cas, nous avons à donner au coefficient  $\frac{dp}{dT}$  la valeur qui est donnée par la table des tensions de la vapeur d'eau. A 100°, cette valeur est représentée par le nombre 370, l'unité de pression étant le kilogramme par mètre carré. Quant à l'autre coefficient  $\frac{d_p v}{dT}$ , d'après les expériences de Kopp, le coefficient de dilatation de l'eau à 100° est 0,00080, le volume de l'eau à 4° étant pris pour unité. Pour obtenir la valeur de  $\frac{d_p v}{dT}$  dans le cas où l'unité de volume est le mètre cube et l'unité de poids le kilogramme, on doit multiplier ce nombre par 0,001, ce qui donne 0,00000080. Enfin la température absolue T est 373 à 100°, et nous poserons, comme à l'ordinaire, E = 424. L'équation (9<sub>a</sub>) devient ainsi :

$$\begin{aligned} c &= c_p - \frac{373}{424} \cdot 0,00000080 \times 370. \\ &= c_p - 0,00026. \end{aligned}$$

Si nous adoptons pour la chaleur spécifique de l'eau à 100°, sous pression constante, celle qui résulte de la formule empirique de Regnault, nous obtiendrons, pour les deux chaleurs spécifiques à comparer, les deux valeurs correspondantes :

$$c_p = 1,013.$$

$$c = 1,01274.$$

On voit que les deux nombres diffèrent tellement peu l'un de l'autre, qu'il n'eût été d'aucune utilité de tenir compte de la différence dans nos calculs relatifs aux vapeurs saturées.

Il n'en est plus de même lorsque l'on considère l'influence de la pression sur le point de congélation des liquides, parce qu'un changement considérable dans la pression n'en apporte qu'un très faible dans le point de congélation, et que, par suite, le coefficient différentiel  $\frac{dp}{dT}$  a pour ce cas une valeur très grande. Si l'on admet, conformément au calcul effectué dans le chapitre précédent, que, pour une augmentation de pression d'une atmosphère, le point de congélation s'abaisse de  $0^{\circ},00733$ , on devra poser :

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{10333}{0,00733}.$$

L'équation (9<sub>a</sub>) devient par suite, en remplaçant T par le nombre 273 relatif au point de congélation et faisant E = 424 :

$$\begin{aligned} c &= c_p + \frac{273}{424} \cdot \frac{10333}{0,00733} \cdot \frac{d_p v}{dT}, \\ &= c_p + 908000 \frac{d_p v}{dT}. \end{aligned}$$

Pour appliquer d'abord cette équation à l'eau, admettons, d'après Kopp, que le coefficient de dilatation de celle-ci est de — 0,000061 à 0° ; d'après cela, en prenant le kilogramme pour unité de poids et le mètre-cube pour unité de volume, nous aurons à poser :

$$\frac{d_p v}{dT} = - 0,00000061,$$

d'où résulte, au moyen de l'équation précédente :

$$c = c_p - 0,055.$$

Et puisque  $c_p = 1$ , il vient

$$c = 0,945.$$

En ce qui concerne la glace, admettons, d'après les expériences de Schumacher, Pohrt et Moritz que le coefficient de dilatation linéaire de la glace est 0,000051, ce qui donne 0,000153 pour le coefficient de dilatation cubique. Nous devons, pour réduire ce nombre aux unités convenables, le multiplier par 0,001087, qui représente le volume du kilogramme de glace en mètres cubes, ce qui donne :

$$\frac{d_p v}{dT} = 0,000000166.$$

Par substitution de cette valeur, l'équation précédente devient :

$$c = c_p + 0,151.$$

Comme, d'après Person, on doit poser  $c_p = 0,48$ , il vient :

$$c = 0,631.$$

Ces valeurs 0,945 et 0,631 sont celles que nous avons employées dans le calcul du chapitre précédent, qui nous a servi à déterminer la relation entre la chaleur d'œuvre de fusion et la température de fusion.

## § 7.

### Modifications isentropiques d'un corps.

Au lieu de déterminer la nature de la modification subie par un corps au moyen d'une équation de condition renfermant une ou plusieurs des quantités  $T$ ,  $v$  et  $p$ , supposons maintenant que l'on pose la condition,



que pendant la modification on ne communique ni ne soustrait de la chaleur au corps, ce qui sera exprimé par l'équation :

$$dQ = 0.$$

En vertu de cette équation, on peut aussi poser :

$$dS = \frac{dQ}{T} = 0,$$

d'où il suit que l'entropie S du corps reste invariable ; nous appellerons *isentropiques* les modifications de ce genre, de même que précédemment nous avons désigné sous ce nom les courbes de pression qui s'y rapportent ; nous caractériserons par l'indice S les coefficients différentiels relatifs à ce cas.

Posant  $dQ = 0$  dans l'équation (3), nous obtenons :

$$0 = C_v dT + T \frac{d_v p}{dT} dv.$$

Si nous divisons cette équation par  $dv$ , le coefficient différentiel  $\frac{dT}{dv}$  se rapportera à une modification isentropique et nous aurons l'équation :

$$\frac{d_s T}{dv} = - \frac{T}{C_v} \cdot \frac{d_v p}{dT}. \quad (10)$$

De même, nous tirerons de l'équation (4) :

$$\frac{d_s T}{dp} = \frac{T}{C_p} \cdot \frac{d_p v}{dT}. \quad (11)$$

L'équation (5), au lieu de laquelle on peut aussi prendre (7), donne d'abord :

$$0 = C_p \frac{d_v p}{dT} dv + C_v \frac{d_p v}{dT} dp,$$

d'où :

$$\frac{d_s v}{dp} = - \frac{C_v}{C_p} \cdot \frac{\frac{d_p v}{dT}}{\frac{d_v p}{dT}},$$

équation qui devient, en vertu de (1) et de (2) :

$$\frac{d_s v}{d p} = \frac{C_v}{C_p} \cdot \frac{d_T v}{d p}. \quad (12)$$

En remplaçant  $C_v$  par sa valeur (7<sub>a</sub>), il vient :

$$\frac{d_s v}{d p} = \frac{d_T v}{d p} + \frac{T}{C_p} \left( \frac{d_p v}{d T} \right)^2. \quad (13)$$

On peut, en prenant les valeurs réciproques des deux membres, écrire l'équation (12) comme suit :

$$\frac{d_s p}{d v} = \frac{C_p}{C_v} \cdot \frac{d_T p}{d v}. \quad (14)$$

Transformant cette équation de la même manière que (12), on obtient :

$$\frac{d_s p}{d v} = \frac{d_T p}{d v} - \frac{T}{C_v} \left( \frac{d_v p}{d T} \right)^2. \quad (15)$$

Ces coefficients différentiels entre le volume et la pression se rapportant à une entropie constante doivent être utilisés dans le calcul de la vitesse de propagation du son dans les gaz et les liquides ; dans le chapitre II, ce point a été traité d'une manière détaillée pour les gaz parfaits.

## § 8.

### Forme particulière des équations fondamentales pour une tige tendue.

Pour donner un exemple d'une autre force extérieure que celle que nous avons supposée jusqu'à présent, savoir une pression superficielle uniforme, considérons une tige (ou un fil) élastique, tendue suivant sa longueur par une force, par exemple par un poids suspendu, alors qu'aucune autre force n'agit sur elle latéralement. Au lieu d'une tension suivant la longueur, on

peut aussi avoir une compression suivant la même direction, pourvu que la tige ne fléchisse pas. Nous considérerons dans les formules, une telle force comme une tension *negative*. La condition, qu'aucune force n'agisse latéralement, ne serait complètement remplie que pour autant que la tige fût soustraite à la pression atmosphérique, c'est-à-dire, qu'elle fût placée dans le vide ; cependant, si la tension, qui agit dans le sens de la longueur sur la section de la tige, est très grande relativement à la pression de l'air qui s'exerce sur une surface égale à celle de cette section, on peut négliger cette dernière force.

Soit  $P$  la tension et soit  $l$  la longueur de la tige sous l'influence de cette tension et à la température  $T$ . La longueur de la tige et par suite son état est complètement déterminé par les grandeurs  $P$  et  $T$ , et nous pouvons prendre ces grandeurs comme variables indépendantes. Si maintenant, par suite d'une modification infiniment petite de la tension ou de la température ou des deux, la longueur  $l$  s'accroît de  $dl$ , le travail effectué par la tension  $P$  sera  $Pdl$ . Mais, puisque nous comptons comme positif dans nos formules, non le travail *fait* par une force, mais bien le travail *subi* par cette force, l'équation qui servira à déterminer le travail extérieur sera :

$$dW = - Pdl. \quad (16)$$

Considérant  $l$  comme une fonction de  $P$  et de  $T$  nous pourrons écrire cette équation comme suit :

$$dW = - P \left( \frac{dl}{dP} dP + \frac{dl}{dT} dT \right),$$

d'où résulte :

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dP} &= - P \frac{dl}{dP} \\ \frac{dW}{dT} &= - P \frac{dl}{dT}. \end{aligned}$$

Différentiant la première de ces équations par rapport à T et la seconde par rapport à P, en remarquant que P et T sont les variables indépendantes, et que, par suite, le coefficient différentiel  $\frac{dP}{dT}$  est nul, nous obtenons :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dW}{dP} \right) = - P \frac{d^2 l}{dP dT} .$$

$$\frac{d}{dP} \left( \frac{dW}{dT} \right) = - \frac{dl}{dT} - P \frac{d^2 l}{dP dT} .$$

Retranchant la dernière de ces équations de la première, et remplaçant la différence qui se trouvera dans le premier membre par la notation  $D_{PT}$ , dont il a été question plus haut, il vient :

$$D_{PT} = \frac{dl}{dT} . \quad (17)$$

Si nous substituons cette valeur de  $D_{PT}$  dans les équations (12), (13), (14) et (15) du chapitre V, après y avoir remplacé  $x$  par P, nous obtiendrons les équations fondamentales sous la forme particulière au cas qui nous occupe.

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dP} \right) - \frac{d}{dP} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{dl}{dT} , \quad (18)$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{dQ}{dP} \right) - \frac{d}{dP} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dP} , \quad (19)$$

$$\frac{dQ}{dP} = T \frac{dl}{dT} , \quad (20)$$

$$\frac{d}{dP} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = T \frac{d^2 l}{dT^2} . \quad (21)$$

§ 9.

**Changement de température occasionné par l'allongement  
de la tige.**

La forme de l'équation (20) permet de reconnaître immédiatement une relation caractéristique entre deux phénomènes qui sont le changement de longueur produit par une variation de température et la variation de température produite par un changement de longueur. En effet si, comme c'est en général le cas, la tige s'allonge lorsqu'on l'échauffe tandis que sa tension reste constante et si par suite  $\frac{dl}{dT}$  est positif, l'équation indique que  $\frac{dQ}{dP}$  sera aussi positif ; il en résulte que lorsque la tige s'allonge sous l'influence de l'accroissement de la force de tension, elle doit recevoir de la chaleur de l'extérieur, pour conserver une température invariable, et qu'elle doit par conséquent se refroidir pendant l'allongement, si on ne lui communique pas de chaleur. Au contraire, dans le cas qui se présente exceptionnellement où un échauffement sous une tension constante a pour conséquence un raccourcissement de la tige et où par suite  $\frac{dl}{dT}$  est négatif, l'équation montre que  $\frac{dQ}{dP}$  est aussi négatif. Dans ce cas, la tige lorsqu'elle s'allonge sous l'influence d'un accroissement de tension doit céder de la chaleur à l'extérieur pour conserver une température constante et, si elle ne cède pas de chaleur, elle devra s'échauffer pendant cet allongement. La grandeur de la variation de température qui se produit lorsque la force de tension varie sans que la tige

reçoive ou cède de la chaleur se trouve aisément en formant la différentielle totale de  $Q$  de la même manière qu'on l'a fait plus haut pour les corps soumis à une pression normale uniforme. Le coefficient différentiel  $\frac{d_T Q}{dP}$  est déterminé par l'équation (20) dans laquelle nous écrirons explicitement  $\frac{d_P l}{dT}$  au lieu de  $\frac{dl}{dT}$ . Pour donner au coefficient différentiel  $\frac{d_P Q}{dT}$  une forme appropriée à notre but, représentons par  $C_P$  la chaleur spécifique de la tige sous tension constante et par  $M$  le poids de celle-ci. On aura alors :

$$\frac{d_T Q}{dT} = MC_P,$$

et la différentielle totale pourra s'écrire :

$$dQ = MC_P dT + T \frac{d_P l}{dT} dP. \quad (22)$$

Si l'on suppose que la tige ne reçoive ni ne cède de chaleur, on doit faire  $dQ = 0$  et l'on obtient :

$$0 = MC_P dT + T \frac{d_P l}{dT} dP.$$

Divisant cette équation par  $dP$ , la fraction  $\frac{dT}{dP}$  représentera le coefficient différentiel de  $T$  par rapport à  $P$  dans lequel l'entropie est supposée constante, et s'écrira explicitement  $\frac{d_S T}{dP}$ . De cette manière, on obtient l'équation :

$$\frac{d_S T}{dP} = - \frac{T}{MC_P} \cdot \frac{d_P l}{dT}. \quad (23)$$

Cette équation a été donnée pour la première fois par W. Thomson, quoique sous une forme un peu différente et son exactitude a été confirmée par des expériences de Joule<sup>1</sup>. La concordance des résultats de

1. *Phil. Transact. for the year. 1859.*

l'expérience avec la théorie a été particulièrement frappante dans un phénomène qui s'est produit avec le caoutchouc ; ce phénomène avait déjà été aperçu par Gough ; il fut observé également par Joule et soumis à des mesures précises. Aussi longtemps que le caoutchouc n'est pas tendu ou qu'il ne l'est que par une force peu considérable, il se comporte comme les autres corps relativement au changement de longueur occasionné par une variation de température, c'est-à-dire, qu'il s'allonge par l'échauffement et se raccourcit par le refroidissement. Mais lorsqu'il est tendu par une force plus considérable, il manifeste un phénomène inverse, il se raccourcit par l'échauffement et s'allonge par le refroidissement. Le coefficient différentiel  $\frac{d_p l}{dT}$  est donc positif dans le premier cas et négatif dans le second. En conformité de ce fait, le caoutchouc jouit de la propriété de se refroidir par un accroissement de tension aussi longtemps que la tension est encore faible et de s'échauffer, au contraire, par un accroissement de tension lorsque celle-ci est forte, comme l'exige l'équation (23), d'après laquelle le coefficient différentiel  $\frac{d_s T}{dP}$  doit toujours avoir un signe contraire à celui de  $\frac{d_p l}{dT}$ .

## § 10.

### Autres conséquences des équations précédentes.

On peut transformer l'équation différentielle totale (22) de telle sorte que  $T$  et  $l$  ou  $l$  et  $P$  soient prises pour variables indépendantes.

Il sera bon d'abord de rechercher la relation dans laquelle les coefficients différentiels des quantités  $T$ ,  $l$  et  $P$  se trouvent l'un par rapport à l'autre. Cette relation est exprimée par l'équation suivante qui est de la même forme que l'équation (2)

$$\frac{d_T P}{dl} \cdot \frac{d_P l}{dT} \cdot \frac{d_l T}{dP} = -1. \quad (24)$$

Pour former l'équation différentielle totale dans laquelle  $T$  et  $l$  sont prises comme variables indépendantes, considérons  $P$  comme une fonction de ces variables et écrivons en conséquence l'équation (22) sous la forme :

$$dQ = MC_P dT + T \frac{d_P l}{dT} \left( \frac{d_l P}{dT} dT + \frac{d_T P}{dl} dl \right)$$

ou :

$$dQ = \left( MC_P + T \frac{d_P l}{dT} \frac{d_l P}{dT} \right) dT + T \frac{d_P l}{dT} \frac{d_T P}{dl} dl.$$

On peut remplacer par un seul coefficient, à l'aide de la relation (24), le produit des deux coefficients différentiels qui figurent dans le dernier terme ; on obtient ainsi :

$$dQ = \left( MC_P + T \frac{d_P l}{dT} \frac{d_l P}{dT} \right) dT - T \frac{d_l P}{dT} dl. \quad (25)$$

Si l'on désigne par  $C_l$  la chaleur spécifique sous longueur constante, la parenthèse qui multiplie  $dT$  sera égale à  $MC_l$  ; d'où l'on déduira :

$$C_l = C_P + \frac{T}{M} \cdot \frac{d_P l}{dT} \cdot \frac{d_l P}{dT}, \quad (26)$$

ou bien après une transformation opérée à l'aide de la relation (24) :

$$C_l = C_P - \frac{T}{M} \cdot \frac{\left( \frac{d_P l}{dT} \right)^2}{\left( \frac{d_T l}{dP} \right)}. \quad (27)$$



L'équation (25) prend alors la forme plus simple :

$$dQ = MC_1 dT - T \frac{d_l P}{d_l T} dl. \quad (28)$$

Pour former l'équation différentielle totale dans laquelle  $l$  et  $P$  sont prises pour variables indépendantes, considérons  $T$  comme une fonction de ces variables ; l'équation (22) deviendra alors :

$$\begin{aligned} dQ &= MC_P \left( \frac{d_P T}{d_l} dl + \frac{d_l T}{d_P} dP \right) + T \frac{d_P l}{d_l T} dP, \\ &= MC_P \frac{d_P T}{d_l} dl + \left( MC_P \frac{d_l T}{d_P} + T \frac{d_P l}{d_l T} \right) dP. \end{aligned}$$

En modifiant le coefficient de  $dP$  de la manière suivante :

$$dQ = MC_P \frac{d_P T}{d_l} dl + \left( MC_P + T \frac{d_P l}{d_l T} \cdot \frac{d_l P}{d_l T} \right) \frac{d_l T}{d_P} dP,$$

on pourra, d'après la relation, (26) remplacer l'expression entre parenthèses par  $MC_1$  et l'on obtiendra ainsi :

$$dQ = MC_P \frac{d_P T}{d_l} dl + MC_1 \frac{d_l T}{d_P} dP. \quad (29)$$

Appliquons de nouveau les équations (28) et (29) au cas particulier où la tige ne reçoit ni ne cède de chaleur et où, par suite  $dQ = 0$ . La première équation donne alors :

$$\frac{d_S T}{d_l} = \frac{T}{MC_1} \cdot \frac{d_l P}{d_l T}, \quad (30)$$

la seconde donne ensuite :

$$\frac{d_S l}{d_P} = - \frac{C_1}{C_P} \frac{\frac{d_l T}{d_P}}{\frac{d_l T}{d_l}},$$

équation qu'on peut écrire, en vertu de (24) :

$$\frac{d_S l}{d_P} = \frac{C_1}{C_P} \cdot \frac{d_T l}{d_P}. \quad (31)$$

Si dans celle-ci, on remplace  $C_1$  par sa valeur tirée de (27), il vient :

$$\frac{d_s l}{dP} = \frac{d_T l}{dP} - \frac{T}{MC_P} \left( \frac{d_T l}{dT} \right)^2. \quad (32)$$

La relation qui est ici exprimée par le coefficient différentiel  $\frac{d_s l}{dP}$  entre la longueur et la force de tension est celle que l'on doit appliquer dans le calcul de la vitesse du son dans une tige élastique, au lieu de la relation habituellement employée et représentée par le coefficient différentiel  $\frac{d_T l}{dP}$ , qui est déterminé par le coefficient d'élasticité, absolument comme dans le calcul de la vitesse du son dans les corps gazeux et liquides, le rapport entre le volume et la pression qui est représenté par  $\frac{d_s v}{dp}$  doit être employé au lieu du rapport exprimé par le coefficient différentiel  $\frac{d_T v}{dp}$ .

Il faut remarquer encore à ce sujet que dans l'étude de la propagation du son, où il ne s'agit pas de valeurs considérables de la tension  $P$ , on pourra sans scrupule faire usage, dans l'équation (32) qui sert à déterminer le coefficient différentiel  $\frac{d_s l}{dP}$ , à la place de la chaleur spécifique sous tension constante désignée par  $C_P$  la chaleur spécifique sous pression constante mesurée de la manière habituelle sous la pression atmosphérique.

## CHAPITRE IX.

### DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE ET DE L'ENTROPIE.



#### § 1.

#### Équations générales.

Dans les chapitres précédents, il a été plusieurs fois question de l'énergie et de l'entropie d'un corps comme de deux quantités importantes dans la théorie de la chaleur, quantités qui sont déterminées par l'état actuel du corps, sans qu'il soit nécessaire de connaître comment le corps est arrivé à cet état.

Lorsque ces quantités sont connues pour un corps, on peut, par leur moyen, effectuer d'une manière très simple beaucoup de calculs relatifs aux changements d'état du corps et aux quantités de chaleur qui sont à considérer dans ces changements. L'une de ces deux quantités, l'énergie, a déjà fait plusieurs fois l'objet de recherches d'une très grande valeur, particulièrement de Kirchhoff<sup>1</sup>, et l'on y a traité en détail de la manière de la calculer. Nous traiterons simultanément de l'énergie et de l'entropie et nous réunirons les équations qui servent à les déterminer.

1. Sur un principe de la théorie mécanique de la chaleur et quelques-unes de ses applications. *Ann. de Pogg*, t. 103, p. 177.

Dans les chapitres I et III nous avons donné les équations fondamentales suivantes, qui y portent respectivement les numéros (III) et (VI) :

$$dQ = dU + dW \quad \text{(III)}$$

$$dQ = TdS. \quad \text{(VI)}$$

Dans ces équations,  $U$  et  $S$  représentent l'énergie et l'entropie du corps et  $dU$  et  $dS$  les variations que ces quantités éprouvent, par suite d'un changement d'état infiniment petit du corps ;  $dQ$  est la quantité de chaleur que le corps reçoit par suite du changement d'état,  $dW$  le travail extérieur effectué et  $T$  la température absolue à laquelle le changement a lieu. La première de ces équations est applicable à tout changement infiniment petit, de quelque manière qu'il se produise ; la seconde, au contraire, ne peut être appliquée qu'à des changements d'état réversibles. Nous écrirons ces deux équations sous la forme :

$$dU = dQ - dW \quad (1)$$

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (2)$$

afin d'en déduire par l'intégration les quantités  $U$  et  $S$ .

Il est bon de rappeler d'abord un point dont il a déjà été question, quant à l'énergie, au paragraphe 8 du chapitre I : c'est qu'on ne peut pas déterminer l'énergie totale d'un corps, mais seulement l'accroissement qu'a subi son énergie tandis qu'il a passé d'un état initial déterminé à son état actuel ; il en est de même de l'entropie.

Pour appliquer l'équation (1), imaginons que le corps a passé de l'état initial donné dans lequel son énergie sera désignée par  $U_0$  à son état actuel par une voie quelconque, que nous pourrons choisir d'une manière appropriée à notre recherche et d'une manière

quelconque (réversible ou non) ; supposons l'intégration effectuée entre les limites de ce changement d'état. L'intégrale de  $dU$  sera simplement la différence  $U - U_0$  ; les intégrales de  $dQ$  et  $dW$  c'est-à-dire la quantité de chaleur totale que le corps a reçue pendant le changement d'état et le travail extérieur total qu'il a en même temps effectué, seront désignés par  $Q$  et  $W$ . Nous aurons donc :

$$U = U_0 + Q - W. \quad (3)$$

Il résulte de là, que si nous pouvons déterminer pour un mode quelconque de passage d'un corps d'un état initial donné à son état actuel, la quantité de chaleur qu'il a reçue et le travail extérieur qu'il a effectué, nous connaissons par là l'énergie du corps à une constante près, qui est relative à son état initial.

Pour appliquer l'équation (2), imaginons que le corps passe de l'état initial donné dans lequel son entropie sera désignée par  $S_0$ , par une voie arbitrairement choisie, mais d'une manière réversible, à son état actuel et supposons l'intégration effectuée pour ce changement d'état. L'intégrale de  $dS$  sera représentée par la différence  $S - S_0$  et en indiquant seulement la seconde intégration nous aurons :

$$S = S_0 + \int \frac{dQ}{T}. \quad (4)$$

Il résulte de là que si nous pouvons déterminer l'intégrale  $\int \frac{dQ}{T}$  pour un passage réversible du corps, effectué par une voie quelconque, d'un état initial donné à son état actuel, nous connaissons par là la valeur de l'entropie à une constante près relative à son état initial.

§ 2.

**Équations différentielles pour le cas où il ne survient que des changements réversibles et où l'état du corps est déterminé par deux variables indépendantes.**

Si nous appliquons les équations (III) et (VI) à la fois à un seul et même changement réversible infiniment petit d'un corps, l'élément de chaleur  $dQ$  sera le même dans ces deux équations et nous pourrons l'éliminer entre elles, ce qui donne :

$$TdS = dU + dW. \quad (5)$$

Admettons que l'état du corps soit déterminé par deux variables quelconques que nous désignerons d'une manière générale, comme au chapitre V, par  $x$  et  $y$ , en nous réservant de les remplacer plus tard par des quantités déterminées, telles que la température, le volume et la pression. Si l'état du corps est déterminé par les variables  $x$  et  $y$ , il faut que toutes les quantités qui sont déterminées par l'état actuel du corps, sans qu'il soit nécessaire de connaître de quelle manière le corps est arrivé à cet état, puissent se représenter par des fonctions de ces variables, dans lesquelles ces dernières puissent être considérées comme indépendantes l'une de l'autre. D'après cela, l'entropie  $S$  et l'énergie  $U$  doivent être regardées aussi comme des fonctions des variables indépendantes  $x$  et  $y$ . Il en est tout autrement, au contraire, du travail extérieur  $W$  comme nous l'avons déjà fait observer à maintes reprises. Les *coefficients différentiels* de  $W$  peuvent bien, à la vérité, aussi longtemps qu'il ne s'agit que

de changements réversibles, être considérés comme des fonctions déterminées de  $x$  et  $y$  ; mais  $W$  ne peut pas se représenter par une semblable fonction ; il ne peut être déterminé que si, outre l'état initial et l'état final du corps, on connaît de plus la voie par laquelle le corps a passé de l'un à l'autre de ces états.

Si, dans l'équation (5), on pose :

$$\begin{aligned}dS &= \frac{dS}{dx} dx + \frac{dS}{dy} dy, \\dU &= \frac{dU}{dx} dx + \frac{dU}{dy} dy, \\dW &= \frac{dW}{dx} dx + \frac{dW}{dy} dy,\end{aligned}$$

elle devient :

$$T \frac{dS}{dx} dx + T \frac{dS}{dy} dy = \left( \frac{dU}{dx} + \frac{dW}{dx} \right) dx + \left( \frac{dU}{dy} + \frac{dW}{dy} \right) dy.$$

Comme cette équation doit être vérifiée pour des valeurs arbitraires des différentielles  $dx$  et  $dy$ , et par suite, en particulier, pour les cas où l'une ou l'autre de ces différentielles est prise égale à 0, elle se décompose dans les deux suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} T \frac{dS}{dx} = \frac{dU}{dx} + \frac{dW}{dx} \\ T \frac{dS}{dy} = \frac{dU}{dy} + \frac{dW}{dy} \end{array} \right. \quad (6)$$

Entre ces deux équations, on peut éliminer l'une des deux quantités  $S$  ou  $U$ , au moyen d'une seconde différentiation.

Éliminons d'abord la quantité  $U$ , parce que c'est cette élimination qui donne le résultat le plus simple.

A cet effet, nous différentierons la première des équations (6) par rapport à  $y$  et la seconde par rapport

à  $x$ . Nous pourrions écrire de la manière ordinaire les coefficients différentiels du second ordre de  $S$  et de  $U$ . Mais, quant aux coefficients différentiels de  $\frac{dW}{dx}$  et de  $\frac{dW}{dy}$ , afin d'indiquer explicitement que ce ne sont pas des coefficients différentiels du second ordre d'une fonction de  $x$  et de  $y$ , nous les écrirons comme nous l'avons déjà fait au chapitre V :  $\frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right)$  et  $\frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right)$ . Il faut remarquer enfin que la quantité  $T$  qui entre dans les équations, et qui est la température absolue du corps, que nous supposerons ici la même dans toutes les parties de celui-ci, doit être regardée également comme une fonction de  $x$  et de  $y$ . Nous obtenons donc :

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dS}{dx} + T \frac{d^2S}{dxdy} &= \frac{d^2U}{dxdy} + \frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right) \\ \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dS}{dy} + T \frac{d^2S}{dydx} &= \frac{d^2U}{dydx} + \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right). \end{aligned}$$

Si nous retranchons la seconde de ces équations de la première, en tenant compte des égalités :

$$\frac{d^2S}{dxdy} = \frac{d^2S}{dydx} \text{ et } \frac{d^2U}{dxdy} = \frac{d^2U}{dydx}$$

il vient :

$$\frac{dT}{dy} \cdot \frac{dS}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dS}{dy} = \frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right).$$

La différence qui figure dans le second membre a été appelée, au chapitre V, la *différence de travail relative à  $xy$* , et désignée par  $D_{xy}$ , en sorte que :

$$D_{xy} = \frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right). \quad (7)$$

L'équation qui précède peut donc s'écrire ainsi :

$$\frac{dT}{dy} \cdot \frac{dS}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dS}{dy} = D_{xy}. \quad (8)$$



Telle est l'équation différentielle que l'on déduit de l'équation (5) pour déterminer S.

Éliminons maintenant la quantité S entre les deux équations (6); pour cela, nous les écrivons sous la forme :

$$\frac{dS}{dx} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dU}{dx} + \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{dx}$$

$$\frac{dS}{dy} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dU}{dy} + \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{dy}.$$

Différentions la première de ces équations par rapport à y, et la seconde par rapport à x ; nous aurons :

$$\frac{d^2S}{dx dy} = \frac{1}{T} \cdot \frac{d^2U}{dx dy} - \frac{1}{T^2} \cdot \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dU}{dx} + \frac{d}{dy} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{dx} \right)$$

$$\frac{d^2S}{dy dx} = \frac{1}{T} \cdot \frac{d^2U}{dy dx} - \frac{1}{T^2} \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dU}{dy} + \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{dy} \right).$$

Soustrayant la seconde équation de la première, faisant passer en même temps les termes qui contiennent U dans le premier membre et multipliant tous les termes par T<sup>2</sup>, on trouve :

$$\frac{dT}{dy} \cdot \frac{dU}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dU}{dy} = T^2 \left[ \frac{d}{dy} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{dy} \right) \right].$$

Nous représenterons la quantité qui figure dans le second membre par une notation spéciale, en écrivant :

$$\Delta_{xy} = T^2 \left[ \frac{d}{dy} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{dy} \right) \right]. \quad (9)$$

On peut remarquer qu'entre D<sub>xy</sub> et Δ<sub>xy</sub>, il existe la relation :

$$\Delta_{xy} = TD_{xy} - \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dW}{dx} + \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dW}{dy}. \quad (10)$$

A l'aide de cette notation, l'équation qui précède s'écrit :

$$\frac{dT}{dy} \cdot \frac{dU}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dU}{dy} = \Delta_{xy}. \quad (11)$$

Telle est l'équation différentielle que l'on déduit de l'équation (5) pour déterminer U.

### § 3.

#### Introduction de la température comme variable indépendante.

Les équations précédentes revêtent une forme très simple, si l'on y prend la température pour l'une des variables indépendantes. Si l'on pose  $y = T$ , il en résulte :

$$\frac{dT}{dy} = 1 \text{ et } \frac{dT}{dx} = 0.$$

La relation (10) entre  $D_{xy}$  et  $\Delta_{xy}$  devient ainsi :

$$\Delta_{xT} = TD_{xT} - \frac{dW}{dx}, \quad (12)$$

et les équations (8) et (11) deviennent de même :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dS}{dx} = D_{xT} \\ \frac{dU}{dx} = \Delta_{xT}. \end{array} \right. \quad (13)$$

Les coefficients différentiels, pris par rapport à  $x$ , des deux fonctions S et U se trouvent ainsi déterminés. Pour les coefficients différentiels pris par rapport à T, nous conserverons les expressions qui se déduisent immédiatement des équations (2) et (1), en supposant que l'état du corps est déterminé par les variables T et  $x$ , c'est-à-dire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} \\ \frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} - \frac{dW}{dT} \end{array} \right. \quad (14)$$

A l'aide des équations (13) et (14), nous pouvons former les équations différentielles totales :

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + D_{xT} dx \\ dU = \left( \frac{dQ}{dT} - \frac{dW}{dT} \right) dT + \Delta_{xT} dx \end{array} \right. \quad (15)$$

Comme les quantités S et U se laissent représenter par des fonctions de T et de  $x$ , dans lesquelles ces deux variables peuvent être regardées comme indépendantes l'une de l'autre, il faut que la condition d'intégrabilité de ces deux équations soit vérifiée. Cette condition est, pour la première équation :

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} \right) = \frac{dD_{xT}}{dT},$$

ou bien :

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) = T \frac{dD_{xT}}{dT}, \quad (16)$$

ce qui est l'équation (15) du chapitre V.

Pour la seconde équation, on a la condition d'intégrabilité :

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{dQ}{dT} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dT} \right) = \frac{d\Delta_{xT}}{dT}. \quad (17)$$

qui peut se ramener aisément à la précédente. La relation (12) donne en effet :

$$\Delta_{xT} = T D_{xT} - \frac{dW}{dx},$$

d'où l'on déduit en différentiant par rapport à T :

$$\frac{d\Delta_{xT}}{dT} = T \frac{dD_{xT}}{dT} + D_{xT} - \frac{d}{dT} \left( \frac{dW}{dx} \right).$$

Mais puisque

$$D_{xT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dT} \right),$$

l'équation précédente deviendra :

$$\frac{d\Delta_{xT}}{dT} = T \frac{dD_{xT}}{dT} - \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dT} \right).$$

En substituant cette valeur de  $\frac{d\Delta_{xT}}{dT}$  dans l'équation (17), on retombe sur l'équation (16).

Afin de déduire, par l'intégration des équations (15), les quantités S et U elles-mêmes, imaginons de nouveau que le corps soit arrivé par une voie quelconque d'un état initial donné, dans lequel les quantités T,  $x$ , S et U avaient les valeurs  $T_0$ ,  $x_0$ ,  $S_0$  et  $U_0$ , à son état actuel, et effectuons l'intégration entre les limites de ce changement d'état.

Supposons, par exemple, qu'on échauffe d'abord le corps de la température  $T_0$  à la température  $T$ , tandis que l'autre variable conserve sa valeur initiale  $x_0$  et qu'ensuite, à la température  $T$ , l'autre variable passe de la valeur  $x_0$  à la valeur  $x$ ; nous obtiendrons, dans cette hypothèse :

$$\left\{ \begin{array}{l} S = S_0 + \int_{T_0}^T \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} \right)_{x=x_0} dT + \int_{x_0}^x D_{xT} dx \\ U = U_0 + \int_{T_0}^T \left( \frac{dQ}{dT} - \frac{dW}{dT} \right)_{x=x_0} dT + \int_{x_0}^x \Delta_{xT} dx. \end{array} \right. \quad (18)$$

Dans ces deux équations, la première intégrale du second membre est une fonction de  $T$  seul, tandis que la seconde est une fonction de  $T$  et de  $x$ .

Si nous supposons, au contraire, que la variation de  $x$  ait lieu d'abord à la température initiale  $T_0$ , et qu'ensuite la variation de  $T$  ait lieu lorsque  $x$  a atteint sa valeur finale, nous obtiendrons :

$$\left\{ \begin{array}{l} S = S_0 + \int_{x_0}^x (D_{xT})_{T=T_0} dx + \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT \\ U = U_0 + \int_{x_0}^x (\Delta_{xT})_{T=T_0} dx + \int_{T_0}^T \left( \frac{dQ}{dT} - \frac{dW}{dT} \right) dT, \end{array} \right. \quad (19)$$

équations dans lesquelles la première intégrale du second membre est une fonction de  $x$  seul, et la seconde une fonction de  $T$  et de  $x$ .

Au lieu des deux voies que nous venons de prendre comme exemple, on peut, ainsi qu'il a été dit, choisir pour le passage de l'état initial à l'état final une autre

voie quelconque, dans laquelle les variations de  $T$  et de  $x$  alterneront entre elles d'une manière arbitraire, ou auront lieu simultanément suivant n'importe quelle loi, et l'on choisira naturellement, dans chaque cas particulier, la voie pour laquelle les données nécessaires à l'exécution du calcul sont le mieux connues.

#### § 4.

**Spécialisation des équations différentielles par l'adoption de l'hypothèse que la seule force extérieure est une pression superficielle uniforme.**

Si la force extérieure qui agit est simplement une pression superficielle normale et uniforme, on aura :

$$dW = p dv,$$

et, par suite :

$$\frac{dW}{dx} = p \frac{dv}{dx} \text{ et } \frac{dW}{dy} = p \frac{dv}{dy} ;$$

les expressions de  $D_{xy}$  et de  $\Delta_{xy}$  prendront des formes spéciales, dont la première, celle qui se rapporte à  $D_{xy}$ , a déjà été indiquée au chapitre V. On obtient d'abord :

$$D_{xy} = \frac{d}{dy} \left( p \frac{dv}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( p \frac{dv}{dy} \right)$$

$$\Delta_{xy} = T^2 \left[ \frac{d}{dy} \left( \frac{p}{T} \cdot \frac{dv}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{p}{T} \cdot \frac{dv}{dy} \right) \right].$$

Dans la dernière de ces équations nous poserons, pour abrégé :

$$\pi = \frac{p}{T}; \quad (20)$$

elle devient ainsi :

$$\Delta_{xy} = T^2 \left[ \frac{d}{dy} \left( \pi \frac{dv}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \pi \frac{dv}{dy} \right) \right].$$

Si l'on effectue dans ces deux équations la différentiation des produits qui y entrent, en tenant compte de ce que  $\frac{d^2v}{dxdy} = \frac{d^2v}{dydx}$ , on obtient :

$$D_{xy} = \frac{dp}{dy} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dy}, \quad (21)$$

$$\Delta_{xy} = T^2 \left( \frac{d\pi}{dy} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{d\pi}{dx} \cdot \frac{dv}{dy} \right). \quad (22)$$

Si l'on choisit la température T comme l'une des variables indépendantes, en conservant x comme l'autre, ces expressions s'écriront :

$$D_{xT} = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT}, \quad (23)$$

$$\Delta_{xT} = T^2 \left( \frac{d\pi}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{d\pi}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right); \quad (24)$$

ou bien encore, si l'on remplace  $\pi$  par sa valeur  $\frac{p}{T}$  :

$$\Delta_{xT} = T \left( \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right) - p \frac{dv}{dx}. \quad (24a)$$

Les équations (15) prennent ainsi la forme suivante :

$$dS = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + \left( \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right) dx, \quad (25)$$

$$dU = \left( \frac{dQ}{dT} - p \frac{dv}{dT} \right) dT + T^2 \left( \frac{d\pi}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{d\pi}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right) dx; \quad (26)$$

ou bien encore :

$$dU = \left( \frac{dQ}{dT} - p \frac{dv}{dT} \right) dT + \left[ T \left( \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right) - p \frac{dv}{dx} \right] dx. \quad (26_a)$$

Si, de plus, on choisit pour la seconde variable indépendante, restée jusqu'à présent indéterminée, le volume  $v$ , en faisant  $x = v$ , on aura :

$$\frac{dv}{dx} = 1 \text{ et } \frac{dv}{dT} = 0,$$

et les équations précédentes deviendront :

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + \frac{dp}{dT} dv \\ dU = \frac{dQ}{dT} dT + \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) dv. \end{array} \right. \quad (27)$$

Si, outre la température  $T$ , on choisit comme variable indépendante, la pression  $p$ , en faisant  $x = p$ , on aura :

$$\frac{dp}{dx} = 1 \text{ et } \frac{dp}{dT} = 0,$$



et, par suite :

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT - \frac{dv}{dT} dp \\ dU = \left( \frac{dQ}{dT} - p \frac{dv}{dT} \right) dT - \left( T \frac{dv}{dT} + p \frac{dv}{dp} \right) dp. \end{array} \right. \quad (28)$$

§ 5.

**Application des équations précédentes à des corps homogènes  
et particulièrement aux gaz parfaits.**

Pour les corps homogènes sur lesquels agit, comme seule force extérieure, une pression superficielle normale et uniforme, on choisit habituellement comme variables indépendantes, ainsi que nous l'avons fait à la fin du paragraphe précédent, deux des quantités  $T$ ,  $v$  et  $p$ ; le coefficient différentiel  $\frac{dQ}{dT}$  prend alors la signification simple dont il a été plusieurs fois déjà fait mention. Si  $T$  et  $v$  sont les variables indépendantes,  $\frac{dQ}{dT}$ , en supposant le poids du corps égal à l'unité, représente la chaleur spécifique sous volume constant; si  $T$  et  $p$  sont les variables indépendantes,  $\frac{dQ}{dT}$  représente, dans la même hypothèse, la chaleur spécifique sous pression constante. Les équations (25) et (28) deviennent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{dp}{dT} dv \\ dU = C_v dT + \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) dv \end{array} \right. \quad (29)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{dv}{dT} dp \\ dU = \left( C_p - p \frac{dv}{dT} \right) dT - \left( T \frac{dv}{dT} + p \frac{dv}{dp} \right) dp. \end{array} \right. \quad (30)$$

Pour appliquer ces équations à un *gaz parfait*, nous aurons à tenir compte de la relation :

$$pv = RT$$

de laquelle il résulte, si l'on prend  $T$  et  $v$  comme variables indépendantes :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R}{v},$$

Les équations (29) deviennent par là :

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \\ dU = C_v dT. \end{array} \right. \quad (31)$$

Comme, dans ce cas,  $C_v$  doit être regardé comme constant, ces équations s'intègrent immédiatement et donnent :

$$\left\{ \begin{array}{l} S = S_0 + C_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} \\ U = U_0 + C_v (T - T_0). \end{array} \right. \quad (32)$$

Si l'on prend  $T$  et  $p$  comme variables indépendantes, on aura :

$$\frac{dv}{dT} = \frac{R}{p} \quad \text{et} \quad \frac{dv}{dp} = -\frac{RT}{p^2}.$$

D'après cela, les équations (30) deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \\ dU = (C_p - R) dT. \end{array} \right. \quad (33)$$

En intégrant, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} S = S_0 + C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \\ U = U_0 + (C_p - R) (T - T_0). \end{array} \right. \quad (34)$$

L'intégration des équations générales (29) et (30) ne peut naturellement s'effectuer que si, dans l'équation (29),  $p$  et  $C_v$  sont connus en fonction de  $T$  et de  $v$ , et si, dans (30),  $v$  et  $C_p$  sont connus en fonction de  $T$  et de  $p$ .

## § 6.

### Application à un corps qui se trouve dans deux états d'agréations différents.

Nous choisirons, comme second cas particulier, celui qui est traité dans les chapitres VI et VII, c'est-à-dire le cas où le corps considéré se trouve en partie dans un état d'agréation, en partie dans un autre, et où la modification que peut éprouver ce corps, à température constante, consiste en ce que les quantités des deux parties qui se trouvent dans ces deux états d'agréation, sont modifiées de telle sorte qu'il se produit un changement de volume, mais sans changement de pression. Comme, dans ce cas, la pression  $p$  ne dépend que de la température, nous devons faire :

$$\frac{dp}{dx} = 0,$$

de sorte que les équations (25) et (26<sub>a</sub>) deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} dx \\ dU = \left( \frac{dQ}{dT} - p \frac{dv}{dT} \right) dT + \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) \frac{dv}{dx} dx. \end{array} \right. \quad (35)$$

Désignons, comme dans les chapitres VI et VII, le poids de la masse totale par M, et celui de la partie qui se trouve dans le second état d'agrégation par m; prenons enfin m au lieu de x comme seconde variable indépendante; l'équation (6) du chapitre VI deviendra :

$$\frac{dv}{dm} = u,$$

ou bien, en tenant compte de l'équation (12) du même chapitre :

$$\frac{dv}{dm} = \frac{p}{T} \frac{dp}{dT}.$$

Les équations précédentes deviendront par là :

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dT} dT + \frac{p}{T} dm \\ dU = \left( \frac{dQ}{dT} - p \frac{dv}{dT} \right) dT + p \left( 1 - \frac{p}{T} \frac{dp}{dT} \right) dm. \end{array} \right. \quad (36)$$

Dans l'intégration de ces équations, nous partirons comme origine de l'état où la masse totale M se trouve dans le premier état d'agrégation, à la température  $T_0$  et sous la pression correspondante à cette température. Imaginons que le corps passe par la voie suivante de cet état à l'état actuel, où sa température est T, et où la partie m de la masse M se trouve dans le second état d'agrégation, et l'autre partie  $M - m$ , dans le premier. On chauffe d'abord la masse, tandis qu'elle reste tou-

jours dans le premier état d'agrégation, de la température  $T_0$  à la température  $T$ , la pression variant dans l'intervalle de telle sorte qu'elle corresponde toujours à la température actuelle. A cette température  $T$ , la partie  $m$  de la masse passe ensuite du premier état d'agrégation au second. C'est pour ces deux modifications consécutives que nous allons effectuer l'intégration.

Pendant la première modification on a  $dm = 0$ , et, par suite, il ne reste à intégrer que le premier terme du second membre dans les équations précédentes. Dans celles-ci,  $\frac{dQ}{dT}$  a la valeur  $MC$ ,  $C$  étant la chaleur spécifique du corps dans le premier état d'agrégation et pour le cas où, pendant l'échauffement du corps, la pression se modifie de la manière indiquée ci-dessus. Il a déjà été question plusieurs fois de cette chaleur spécifique, et d'après les déterminations que nous en avons faites au § 6 du chapitre précédent, pour le cas où le premier état d'agrégation est l'état solide ou l'état liquide, et le second l'état gazeux, nous pouvons, dans les calculs numériques, la regarder sans scrupule comme égale à la chaleur spécifique sous pression constante. Ce n'est qu'à des températures très élevées, auxquelles l'accroissement de la tension de la vapeur avec la température est très rapide, que la différence entre la chaleur spécifique  $C$  et la chaleur spécifique sous pression constante peut devenir assez grande pour qu'il doive en être tenu compte. En outre, pendant la première modification, le volume représenté par  $v$  a la valeur  $M\sigma$ , dans laquelle  $\sigma$  représente le volume spécifique du corps dans le premier état d'agrégation. Pendant la seconde modification, on a  $dT = 0$ , et, par suite, il ne reste à intégrer que le second terme du second membre dans les équations précédentes. L'intégration peut s'effectuer

immédiatement dans les deux équations, puisque les facteurs multipliés par  $dm$  sont indépendants de  $m$ , et que, par suite, il ne reste à intégrer que  $dm$ , ce qui donne  $m$ . On a donc :

$$\left\{ \begin{aligned} S &= S_0 + M \int_{T_0}^T \frac{C}{T} dT + \frac{m\rho}{T} \\ U &= U_0 + M \int_{T_0}^T \left( C - p \frac{d\tau}{dT} \right) dT + m\rho \left( 1 - \frac{p}{T} \frac{dp}{dT} \right) \end{aligned} \right. \quad (37)$$

Si l'on fait, dans ces équations,  $m = 0$  ou  $m = M$ , on obtient l'entropie et l'énergie pour les deux cas où la masse se trouve tout entière dans le premier état d'agrégation ou dans le second, à la température  $T$  et sous la pression correspondante à cette température. Si, par exemple, le premier état d'agrégation est l'état liquide et le second l'état gazeux, ces expressions se rapportent, dans le cas où l'on y fait  $m = 0$ , à un liquide à la température  $T$  et sous une pression égale à la tension maximum de la vapeur à cette température ; et dans le cas où l'on y fait  $m = M$ , elles se rapportent à de la vapeur saturée à la température  $T$ .

## § 7.

### Propriétés des quantités $D_{xy}$ et $\Delta_{xy}$ .

Avant de terminer ce chapitre, il est utile de porter encore notre attention sur les quantités  $D_{xy}$  et  $\Delta_{xy}$ , qui ont, comme nous l'avons vu dans les relations (7) et (9), les significations suivantes :

$$D_{xy} = \frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right)$$

$$\Delta_{xy} = T^2 \left[ \frac{d}{dy} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{dy} \right) \right].$$

Ces deux quantités sont des fonctions de  $x$  et de  $y$ . Si l'on choisit pour déterminer l'état du corps, au lieu des variables  $x$ ,  $y$ , deux autres variables quelconques,  $\xi$  et  $\eta$ , et si l'on forme, à l'aide de ces dernières, les quantités correspondantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{\xi\eta} = \frac{d}{d\eta} \left( \frac{dW}{d\xi} \right) - \frac{d}{d\xi} \left( \frac{dW}{d\eta} \right), \\ \Delta_{\xi\eta} = T^2 \left[ \frac{d}{d\eta} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{d\xi} \right) - \frac{d}{d\xi} \left( \frac{1}{T} \cdot \frac{dW}{d\eta} \right) \right], \end{array} \right. \quad (38)$$

ces deux quantités seront naturellement des fonctions de  $\xi$  et de  $\eta$ , de même que les précédentes étaient des fonctions de  $x$  et de  $y$ . Mais si l'on compare l'une de ces deux dernières expressions, par exemple celle de  $D_{\xi\eta}$ , avec l'expression de la quantité correspondante  $D_{xy}$ , on trouve qu'elles ne sont pas simplement deux expressions d'une seule et même quantité, rapportée à des variables différentes, mais qu'elles représentent réellement des quantités différentes. C'est pour cette raison que je n'ai pas nommé  $D_{xy}$  tout simplement la différence de travail, mais bien la différence de travail relative à  $xy$ , ce qui la distingue immédiatement de  $D_{\xi\eta}$ , c'est-à-dire de la différence de travail relative à  $\xi\eta$ . Il en est de même de  $\Delta_{xy}$  et de  $\Delta_{\xi\eta}$ , qui doivent être regardées aussi comme deux quantités différentes.

La relation qui existe entre  $D_{xy}$  et  $D_{\xi\eta}$  se trouve de la manière suivante : Les coefficients différentiels qui entrent dans l'expression (38) de  $D_{\xi\eta}$ , peuvent se former

en prenant d'abord les coefficients différentiels par rapport aux variables  $x$  et  $y$  et en considérant chacune de ces variables comme une fonction de  $\xi$  et  $\eta$ . On obtient ainsi :

$$\frac{dW}{d\xi} = \frac{dW}{dx} \cdot \frac{dx}{d\xi} + \frac{dW}{dy} \cdot \frac{dy}{d\xi}$$

$$\frac{dW}{d\eta} = \frac{dW}{dx} \cdot \frac{dx}{d\eta} + \frac{dW}{dy} \cdot \frac{dy}{d\eta}$$

La première de ces expressions doit être différenciée par rapport à  $\eta$  et la seconde par rapport à  $\xi$ ; on obtient alors, en procédant comme précédemment :

$$\frac{d}{d\eta} \left( \frac{dW}{d\xi} \right) = \begin{cases} \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dx}{d\eta} + \frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} \\ + \frac{dW}{dx} \cdot \frac{d^2x}{d\xi d\eta} + \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right) \cdot \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{d\xi} \\ + \frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dy} \right) \cdot \frac{dy}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{dW}{dy} \cdot \frac{d^2y}{d\xi d\eta} \end{cases}$$

$$\frac{d}{d\xi} \left( \frac{dW}{d\eta} \right) = \begin{cases} \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dx}{d\eta} + \frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right) \cdot \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{d\xi} \\ + \frac{dW}{dx} \cdot \frac{d^2x}{d\xi d\eta} + \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right) \cdot \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} \\ + \frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dy} \right) \cdot \frac{dy}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} + \frac{dW}{dy} \cdot \frac{d^2y}{d\xi d\eta} \end{cases}$$

Si l'on retranche la seconde de ces équations de la première, la plupart des termes des seconds membres se détruisent, et il n'en reste que quatre, que l'on peut écrire comme suit, sous la forme d'un produit de deux binômes :



$$\frac{d}{d\eta} \left( \frac{dW}{d\xi} \right) - \frac{d}{d\xi} \left( \frac{dW}{d\eta} \right) =$$

$$\left( \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} - \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{d\xi} \right) \left[ \frac{d}{dy} \left( \frac{dW}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left( \frac{dW}{dy} \right) \right].$$

Le premier membre de cette équation est égal à  $D_{\xi\eta}$ , et le second facteur du second membre est égal à  $D_{xy}$ . On a donc finalement :

$$D_{\xi\eta} = \left( \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} - \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{d\xi} \right) D_{xy}. \quad (39)$$

De la même manière, on trouve :

$$\Delta_{\xi\eta} = \left( \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{dy}{d\eta} - \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{d\xi} \right) \Delta_{xy}. \quad (39a)$$

Si l'on ne remplace qu'une seule des variables par une autre, en conservant, par exemple, la variable  $x$  et en introduisant la variable  $\eta$  au lieu de  $y$ , on devra faire dans les équations précédentes  $x = \xi$  et, par suite,  $\frac{dx}{d\xi} = 1$  et  $\frac{dx}{d\eta} = 0$ , de sorte que ces expressions deviennent :

$$D_{x\eta} = \frac{dy}{d\eta} D_{xy} \quad \text{et} \quad \Delta_{x\eta} = \frac{dy}{d\eta} \Delta_{xy}. \quad (40)$$

Veut-on conserver les variables primitives en changeant l'ordre, les quantités dont il est question changeront de signe, comme on le voit à la simple inspection des expressions (7) et (9), c'est-à-dire que

$$D_{yx} = - D_{xy} \quad \text{et} \quad \Delta_{yx} = - \Delta_{xy}. \quad (41)$$

## CHAPITRE X.

### PHÉNOMÈNES NON RÉVERSIBLES.

---

#### § 1.

#### Développement plus complet des expressions mathématiques du second principe.

Dans la démonstration du second principe et dans les études qui s'y rattachent, il a toujours été supposé, jusqu'à présent, que toutes les modifications qui surviennent sont réversibles. Nous avons encore à rechercher jusqu'à quel point les résultats se modifient lorsqu'on laisse de côté cette hypothèse et que l'on veut s'occuper aussi de phénomènes qui ne sont pas réversibles.

Quoique des phénomènes de cette espèce aient, dans leur essence, une certaine affinité entre eux, ils se présentent cependant sous des formes très diverses. Nous nous sommes déjà occupés dans le premier chapitre d'un cas de cette nature, celui dans lequel la force qu'un corps exerce en changeant d'état, par exemple, la force avec laquelle un gaz se dilate, ne rencontre pas la résistance qui lui est égale et, par suite, n'effectue pas tout le travail qu'elle pourrait effectuer par suite de ce changement d'état. A cet ordre de phénomènes appartient

encore la production de chaleur due au frottement et à la résistance de l'air, ou celle qui résulte d'un courant galvanique surmontant la résistance opposée par le conducteur. Enfin, il faut encore citer au nombre de ces phénomènes les transmissions directes de chaleur qui s'effectuent, par conductibilité ou par rayonnement, d'un corps chaud à un corps plus froid.

Revenons maintenant aux considérations par lesquelles, dans le chapitre IV, on démontre que, dans un cycle réversible, la somme de toutes les transformations doit être nulle. Pour l'un des modes de transformation, la transmission de chaleur entre des corps de différentes températures, on a admis, comme un principe fondé sur l'essence même de la chaleur, que le passage d'une température plus basse à une température plus élevée, qui représente une transformation négative, ne peut pas s'effectuer sans compensation. C'est à l'aide de ce principe qu'il a été démontré que la somme de toutes les transformations qui surviennent dans un cycle fermé ne peut pas être négative, parce que toute transformation négative résultante pourrait se ramener au passage de la chaleur d'une température plus basse à une température plus élevée. Il a été ajouté enfin que la somme des transformations ne peut pas non plus être positive, parce qu'il suffirait alors d'effectuer le cycle fermé en sens inverse, pour la rendre négative.

La première partie de la démonstration, celle de laquelle il résulte que la somme de toutes les transformations qui surviennent dans un cycle fermé, ne peut pas être *négative* reste valable, même s'il survient dans le cycle considéré des transformations non réversibles. Mais la conclusion postérieure, qui a établi l'impossibilité d'une somme *positive*, ne peut naturellement pas être appliquée à un cycle qui ne peut pas

s'effectuer en sens inverse. Bien au contraire, il résulte immédiatement de l'examen des faits que les transformations positives peuvent fort bien se trouver en excès, puisque, dans plusieurs phénomènes, tels que la production de chaleur par le frottement ou le passage de la chaleur, par conductibilité, d'un corps chaud à un corps plus froid, il se présente une transformation positive sans aucune autre modification. Il en résulte que le théorème d'après lequel la somme de toutes les transformations doit être nulle, doit être remplacé, lorsqu'il survient des modifications non réversibles, par le théorème suivant :

*La somme algébrique de toutes les transformations qui s'effectuent pendant un cycle fermé ne peut être que positive ; à la limite, elle peut être nulle.*

Nous appellerons *non compensée* une semblable transformation qu'on obtient comme résultante, à la fin d'un cycle fermé, sans qu'il reste aucune autre transformation opposée, et nous pourrons énoncer plus brièvement le théorème précédent en ces termes :

*Des transformations non compensées ne peuvent être que positives.*

Pour obtenir l'expression mathématique de ce théorème, il suffit de nous rappeler que la somme de toutes les transformations qui surviennent dans un cycle fermé est représentée par  $-\int \frac{dQ}{T}$ . Nous devons donc, pour exprimer le théorème général, remplacer l'équation (V), donnée plus haut, par la suivante :

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0 ; \quad (\text{IX})$$

et l'équation (VI) devient alors :

$$dQ \leq TdS. \quad (\text{X})$$

§ 2.

**Grandeur de la transformation non compensée.**

La grandeur de la transformation non compensée se déduit immédiatement, dans certains cas, des déterminations des valeurs d'équivalence des transformations contenues dans le quatrième chapitre. Si, par exemple, par une action telle que le frottement, une quantité de chaleur  $Q$  est engendrée et se trouve finalement dans un corps de température  $T$ , la transformation non compensée survenue dans cette action, aura la valeur :

$$\frac{Q}{T}.$$

En second lieu, si une quantité de chaleur  $Q$  a passé, par conductibilité, d'un corps de température  $T_1$  à un corps de température  $T_2$ , la valeur de la transformation non compensée sera :

$$Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Si un corps a effectué un cycle fermé non réversible, pour déterminer la transformation non compensée qui en est la résultante et que nous désignerons par  $N$ , nous aurons, d'après les développements du chapitre IV :

$$N = - \int \frac{dQ}{T}. \quad (1)$$

Mais, comme un cycle fermé peut être composé de plusieurs changements d'états distincts d'un corps donné dont quelques-uns sont réversibles, et d'autres non

réversibles, il peut être intéressant, dans certains cas, de savoir pour quelle partie chacune des dernières a contribué en particulier à former la somme des transformations non compensées. On n'aura, pour cela, qu'à supposer qu'après le changement d'état que l'on veut examiner à ce point de vue, le corps variable a été ramené à son état antérieur par un procédé réversible quelconque. On obtient ainsi un cycle fermé plus petit auquel l'équation (1) peut s'appliquer tout aussi bien qu'au cycle complet. Si l'on connaît donc les quantités de chaleur que le corps a reçues pendant ce petit cycle, ainsi que les températures qui s'y rapportent, l'intégrale négative  $-\int \frac{dQ}{T}$  donnera la valeur de la transformation non compensée qui en résulte. Or, comme le retour au premier état, qui s'est effectué d'une manière réversible, n'a en rien contribué à augmenter cette valeur, l'expression précédente représente la transformation non compensée occasionnée par le changement d'état donné.

En opérant de cette manière sur toutes les parties du cycle fermé complet qui ne sont pas réversibles, on trouvera, pour chacune, les valeurs respectives  $N_1, N_2,$  etc., qui doivent toutes être positives ; leur somme donnera la quantité  $N$  relative au cycle fermé complet, sans qu'on ait besoin d'avoir égard aux parties de ce cycle qu'on sait être réversibles.

### § 3.

#### Dilatation d'un gaz sans travail extérieur.

Il ne sera peut être pas superflu d'étudier en détail les changements d'état d'un corps que nous avons mentionnés au paragraphe précédent et qui ont lieu d'une manière non réversible, lorsque les résistances à vaincre sont moindres que les forces qui agissent, et ce dans le but de déterminer quelle est la quantité de chaleur reçue dans ce cas. Mais comme il y a des changements d'état de cette nature très nombreux et très variés, nous devons nous borner ici à prendre comme exemples quelques cas particulièrement clairs, à cause de leur simplicité, ou présentant, pour d'autres motifs, un intérêt spécial.

L'équation générale qui sert à déterminer la quantité de chaleur que reçoit un corps, tandis qu'il subit un changement d'état quelconque réversible ou non, est la suivante :

$$Q = U_2 - U_1 + W, \quad (2)$$

équation dans laquelle  $U_1$  et  $U_2$  représentent l'énergie initiale et l'énergie finale, et  $W$  le travail extérieur effectué pendant la modification.

Pour déterminer l'énergie nous avons les équations trouvées dans le chapitre précédent. Si la seule force extérieure est une pression normale et uniforme exercée à la surface du corps, et si l'état de celui-ci est déterminé par sa température et son volume, on pourra appliquer l'équation (29) :

$$dU = C_v dT + \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) dv, \quad (3)$$

et l'on devra l'intégrer pour un passage effectué d'une manière réversible, par une voie quelconque, de l'état initial à l'état final. Si la température est la même dans ces deux états, ce que nous supposerons dans les exemples suivants, on pourra, dans l'intégration, considérer la température comme constante et l'on aura, en désignant par  $v_1$  et  $v_2$  le volume initial et le volume final :

$$U_2 - U_1 = \int_{v_1}^{v_2} \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) dv. \quad (4)$$

L'équation (2) devient par là :

$$Q = \int_{v_1}^{v_2} \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) dv + W. \quad (5)$$

Le premier cas, le plus simple de ceux que nous allons traiter, est celui d'un gaz qui se dilate *sans effectuer* de travail extérieur. Supposons une certaine quantité de gaz renfermée dans un vase clos qu'on met en communication avec un vase vide, de sorte qu'une partie du gaz peut s'écouler dans celui-ci, sans avoir à surmonter une résistance extérieure. La quantité de chaleur que le gaz doit recevoir dans ce cas, pour conserver une température invariable, se détermine par l'équation précédente, si l'on y fait  $W = 0$ , ce qui donne :

$$Q = \int_{v_1}^{v_2} \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) dv. \quad (6)$$



Dans le cas particulier où le gaz est un gaz parfait et où par suite l'équation :

$$pv = RT$$

est vérifiée, on obtient :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R}{v},$$

et par conséquent :

$$T \frac{dp}{dT} = T \frac{R}{v} = \frac{pv}{R} \cdot \frac{R}{v} = p,$$

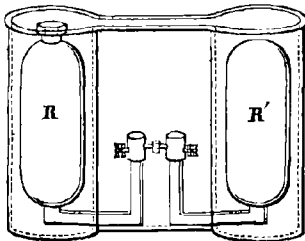
de sorte que l'équation (6) devient :

$$Q = 0. \quad (7)$$

Comme nous l'avons dit plus haut, Gay-Lussac, Joule et Regnault ont fait des expériences sur la dilatation des gaz sans travail extérieur. Joule a rattaché ses expériences sur la dilatation de l'air à celles qui sont décrites au chapitre II, et au moyen desquelles il a

déterminé la chaleur engendrée par la compression de l'air. Le récipient R (fig. 6, p. 87), après avoir été rempli d'air condensé sous une pression de 22 atmosphères, fut relié à un récipient vide R' (fig. 18), les robinets de communication res-

Fig. 18.



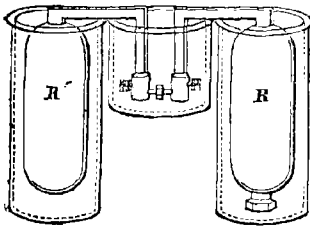
tant d'abord fermés. Les deux récipients furent placés ensemble dans un calorimètre à eau, puis les robinets

furent ouverts et l'air, en s'écoulant en partie dans le récipient R', se dilata au double environ de son volume. Le calorimètre n'indiqua aucune perte de chaleur, de sorte que la dilatation de l'air avait eu lieu sans consommation de chaleur, pour autant qu'on pouvait le mesurer à l'aide de cet appareil.

Le résultat énoncé ci-dessus, à savoir qu'il n'y a pas de chaleur consommée dans cette dilatation, n'est toutefois applicable qu'au cycle entier et non aux parties isolées de celui-ci. Dans le premier récipient, où a lieu la dilatation de l'air et où commence l'écoulement de celui-ci, il y a de la chaleur consommée ; dans le second récipient, au contraire, où le mouvement d'écoulement s'arrête, et où l'air qui est entré en premier lieu est comprimé par celui qui le suit, il y a de la chaleur engendrée, de même qu'aux endroits où il y a eu des résistances à vaincre pendant l'écoulement. Mais comme la production et la consommation de chaleur sont égales entre elles, elles se compensent, et pour autant que l'on ne considère que le résultat total du cycle entier, on peut donc dire qu'il n'y a pas eu de consommation de chaleur.

Afin de pouvoir observer en particulier les diverses parties du phénomène, Joule a modifié son expérience,

Fig. 19.



en ce sens qu'il a placé les deux récipients et le jeu de robinets dans trois calorimètres différents comme l'indique la fig. 19. Le calorimètre dans lequel se trouvait le récipient d'où l'air s'échappait indiqua une perte et les deux autres un gain de chaleur.

Le gain total fut trouvé si approximativement égal à la perte, que Joule crut pouvoir expliquer la différence par les erreurs expérimentales.

#### § 4.

##### **Dilatation d'un gaz qui effectue un travail incomplet.**

Si un gaz a, en se dilatant, à vaincre une résistance qui n'est pas égale à sa force expansive, il effectuera un travail inférieur à celui qu'il pourrait effectuer dans sa dilatation. Tel est, par exemple, le cas d'un gaz qui est renfermé dans un vase sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, et qui s'écoule dans l'atmosphère.

Dans ce cas aussi le phénomène est très compliqué. Non seulement il se produit un travail nécessaire à la dilatation et une consommation de chaleur correspondante, mais il y a encore consommation de chaleur dans la production de la vitesse d'écoulement et reproduction de chaleur dans le décroissement progressif de cette vitesse. De même, il y a de la chaleur consommée pour vaincre la résistance du frottement et de la chaleur engendrée par ce frottement même. Si l'on voulait déterminer toutes ces parties séparées du phénomène on rencontrerait de grandes difficultés. Mais s'il ne s'agit que de trouver la quantité de chaleur que l'on doit, en tout, communiquer de l'extérieur pour que la température du gaz reste constante, la chose devient plus simple. On peut alors laisser de côté les parties du phénomène dont les effets se compensent et avoir égard seulement au volume initial et au volume final du gaz, ainsi qu'au travail qui n'est pas transformé de

nouveau en chaleur. Le travail intérieur sera alors le même que dans toute autre dilatation du gaz, s'effectuant à la même température entre le même volume initial et le même volume final, et le travail extérieur sera simplement exprimé par le produit de l'accroissement de volume par la pression atmosphérique.

Pour obtenir la quantité de chaleur cherchée, partons de l'équation (5), et remplaçons-y  $W$  par l'expression du travail extérieur effectué dans le cas actuel, c'est-à-dire, par le produit  $p_2 (v_2 - v_1)$ , dans lequel  $p_2$  représente la pression atmosphérique ; cette équation devient ainsi :

$$Q = \int_{v_1}^{v_2} \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) dv + p_2 (v_2 - v_1). \quad (8)$$

Si le gaz était un gaz parfait, l'intégrale du second membre serait nulle, comme nous l'avons dit dans le paragraphe précédent, et l'équation que nous venons d'écrire prendrait la forme plus simple :

$$Q = p_2 (v_2 - v_1); \quad (9)$$

cette équation exprime que la quantité de chaleur introduite, dans ce cas, correspond exactement au travail nécessaire pour vaincre la pression atmosphérique.

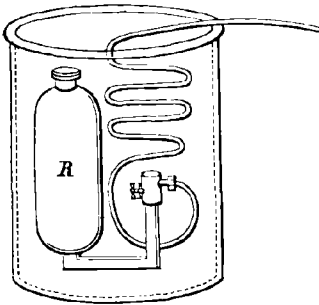
Si l'on veut mesurer la chaleur, non en unités mécaniques, mais en unités ordinaires, on devra diviser les deux membres des équations (8) et (9) par l'équivalent mécanique de la chaleur ; on obtiendra ainsi :

$$Q = \frac{1}{E} \int_{v_1}^{v_2} \left( T \frac{dp}{dT} - p \right) dv + \frac{p_2}{E} (v_2 - v_1), \quad (8a)$$

$$Q = \frac{p_2}{E} (v_2 - v_1). \quad (9a)$$

Joule a aussi fait des expériences sur ce mode de dilatation. Après avoir comprimé, comme dans les expériences précédentes, de l'air à haute pression dans un récipient, il l'a laissé s'écouler sous la pression atmosphérique. Afin de ramener l'air écoulé à la température primitive, il l'a fait passer encore, après sa sortie du récipient, par un long serpentín placé avec ce dernier dans un calorimètre à eau, comme il est indiqué (fig. 20). L'air n'éprouvait ainsi qu'un faible abais-

Fig. 20.



sement de température, commun également à toute la masse d'eau du calorimètre. Le refroidissement de celui-ci indiquait la quantité de chaleur qui avait été cédée à l'air pendant sa dilatation. En calculant cette quantité au moyen de l'équation (9<sub>a</sub>), Joule a pu employer les résultats de

ces expériences à la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur. Trois séries d'expériences lui ont donné des nombres dont la moyenne est 438 (en mesures anglaises 798). Ce nombre concorde assez bien avec la valeur 444 trouvée par la compression de l'air, et son écart avec la valeur 424, trouvée par le frottement de l'eau n'est pas assez grand pour qu'on ne puisse l'attribuer aux erreurs expérimentales.

§ 5.

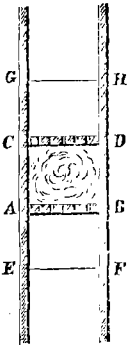
**Procédé expérimental de Thomson et Joule.**

Les expériences de Joule dont il vient d'être question, et dans lesquelles une quantité d'air renfermée dans un récipient se dilatait, en s'écoulant en partie dans un autre récipient ou dans l'atmosphère, ont montré que les conclusions auxquelles on arrive dans l'hypothèse que l'air est un gaz parfait, concorde d'une manière approchée avec les résultats expérimentaux. Mais si l'on veut rechercher jusqu'à quel point l'air ou un autre gaz obéit aux lois des gaz parfaits, et quelles lois suivent les écarts qui peuvent encore se présenter, la méthode précédente n'est pas suffisamment exacte, parce que la masse du gaz, considérée relativement à celle des vases et des autres corps qui participent aux changements de chaleur, est trop minime, et que, par suite, les causes d'erreur ont une trop grande influence sur le résultat. Thomson a imaginé un procédé très approprié à des expériences plus délicates, procédé qui a été appliqué par Joule et lui, avec autant de soin que de talent.

Imaginons un tuyau à travers lequel on fait passer un courant continu de gaz ; ce tuyau renferme un bouchon poreux qui s'oppose assez au passage du gaz pour que, s'il existe même en avant et en arrière du bouchon une différence de pression considérable, il ne puisse passer néanmoins, pendant l'unité de temps, qu'une quantité de gaz modérée et appropriée à l'expérience. Thomson et Joule ont employé comme bouchon poreux,

de la ouate ou de la bourre de soie comprimée entre deux plateaux perforés AB et CD (fig. 21). Considérons,

Fig. 21.



en avant et en arrière du bouchon, à une distance où les inégalités de mouvement qui peuvent exister dans son voisinage ne sont plus sensibles, mais où l'écoulement du gaz est, au contraire, uniforme, deux sections normales EF et GH ; tout le cycle de la dilatation qui correspond à la différence de pression en avant et en arrière du bouchon s'effectue dans le petit espace compris entre ces deux sections. Si le courant de gaz a lieu uniformément pendant un temps assez long, il pourra se présenter un état stationnaire, dans lequel toutes les parties

solides de l'appareil conservent une température invariable et, par suite, ne reçoivent ni ne cèdent de chaleur. Si, en outre, comme c'était le cas dans les expériences de Thomson et Joule, on enveloppe cet espace de mauvais conducteurs, de façon qu'aucune quantité de chaleur ne vienne du dehors ou ne puisse être cédée, le gaz seul devra céder ou recevoir la chaleur consommée ou engendrée dans le cycle, et par suite, si même cette quantité de chaleur est faible, elle pourra donner lieu à une différence de température facile à reconnaître et à mesurer exactement.

§ 6.

**Recherche des équations relatives à ce cas.**

Pour déterminer théoriquement cette différence de température, nous commencerons par former l'équation générale qui sert à déterminer la quantité de chaleur qui devrait être cédée au gaz, pour que la température prenne une valeur déterminée dans la seconde section normale. On en déduira la température qui se produira si la quantité de chaleur cédée est nulle.

Les différentes phases du phénomène sont de nouveau liées, en partie à une consommation, en partie à une production de chaleur. Pour surmonter la résistance du frottement en traversant le bouchon poreux, le gaz consomme de la chaleur, mais le frottement lui-même reproduit cette même quantité de chaleur. L'accroissement de la vitesse d'écoulement, à certaines places, consomme de la chaleur, mais la diminution de cette vitesse à d'autres places en engendre. Dans la détermination de la quantité de chaleur qui doit être, en tout, communiquée au gaz, on peut laisser de côté les portions du cycle qui se compensent mutuellement, puisqu'il suffit de connaître le travail extérieur résultant effectué ou consommé, ainsi que le changement résultant de la force vive d'écoulement. Nous devons donc simplement avoir égard au travail effectué à l'entrée du gaz dans l'espace considéré, c'est-à-dire dans la section normale EF, ainsi qu'à la sortie du gaz de cet espace, c'est-à-dire dans la section GH, et en outre, aux vitesses d'écoulement dans ces deux sections.



En ce qui concerne ces dernières, il serait aisé d'introduire dans le calcul la différence de leurs forces vives. Mais, lorsqu'il se présente d'aussi petites vitesses d'écoulement que celles qui avaient lieu dans les expériences de Thomson et Joule, on peut négliger tout à fait ces forces vives. Il ne reste donc alors qu'à déterminer le travail effectué dans les deux sections normales.

Les valeurs absolues de ces quantités de travail s'obtiennent de la manière suivante. Soit  $p_1$  la pression qui existe dans la section normale EF, et  $v_1$  le volume de l'unité de poids du gaz à la densité qu'il a dans cette section ; le travail effectué pendant que l'unité de poids du gaz traverse cette section sera égal au produit  $p_1 v_1$ . Pour la section normale GH, on obtiendra de même le travail  $p_2 v_2$ , en désignant par  $p_2$  la pression et par  $v_2$  le volume spécifique du gaz dans cette section. Ces deux quantités de travail doivent être prises avec des signes contraires. Dans la section GH où le gaz s'écoule de l'espace considéré, il surmonte la pression extérieure, et nous considérerons alors le travail effectué comme positif ; au contraire, dans la section EF par laquelle le gaz entre et où il se meut par conséquent dans le sens de la pression extérieure, nous devons considérer le travail comme négatif. Le travail extérieur total est donc représenté par la différence :

$$p_2 v_2 - p_1 v_1.$$

Pour déterminer en outre la quantité de chaleur que doit recevoir une unité de poids du gaz, tandis qu'elle parcourt l'espace compris entre les deux sections normales, le gaz ayant la température  $T_1$  dans la première section où règne la pression  $p_1$ , et la température  $T_2$  dans la seconde section où règne la pression  $p_2$ , nous aurons à appliquer l'équation qui convient au cas où

une unité de poids du gaz passe, de l'état déterminé par les quantités  $p_1$  et  $T_1$ , à l'état déterminé par les quantités  $p_2$ ,  $T_2$ , et effectue en outre le travail extérieur  $p_2 v_2 - p_1 v_1$ . Nous ferons donc usage de l'équation (2), dans laquelle nous remplacerons le symbole  $W$ , qui représente le travail extérieur, par la différence précédente ; cette équation devient ainsi :

$$Q = U_2 - U_1 + p_2 v_2 - p_1 v_1. \quad (10)$$

Nous avons encore à déterminer la différence  $U_2 - U_1$ , et nous pourrons faire usage, dans ce but, de l'une des équations différentielles en  $U$  du chapitre précédent. Dans le cas actuel, il convient de choisir l'équation différentielle dans laquelle  $T$  et  $p$  sont les variables indépendantes et qui porte le n° (30), savoir :

$$dU = \left( C_p - p \frac{dv}{dT} \right) dT - \left( T \frac{dv}{dT} + p \frac{dv}{dp} \right) dp ;$$

en posant

$$\begin{aligned} p \frac{dv}{dT} dT + p \frac{dv}{dp} dp &= p dv \\ &= d(pv) - v dp, \end{aligned}$$

nous pourrons donner à cette équation la forme suivante :

$$dU = C_p dT - \left( T \frac{dv}{dT} - v \right) dp - d(pv). \quad (11)$$

Nous avons à intégrer cette équation entre les limites  $T_1$ ,  $p_1$ , et  $T_2$ ,  $p_2$ . Nous ne ferons qu'indiquer l'intégration des deux premiers termes du second membre, et nous effectuerons celle du dernier ; nous aurons alors :

$$U_2 - U_1 = \int \left[ C_p dT - \left( T \frac{dv}{dT} - v \right) dp \right] - p_2 v_2 + p_1 v_1. \quad (12)$$

En portant cette valeur de  $U_2 - U_1$  dans l'équation (10), on trouvera, toutes réductions faites :

$$Q = \int \left[ C_p dT - \left( T \frac{dv}{dT} - v \right) dp \right]. \quad (13)$$

L'expression qui figure sous le signe intégral est la différentielle d'une fonction de  $T$  et de  $p$ , puisque  $C_p$  satisfait à l'équation (6) du chapitre VIII

$$\frac{dC_p}{dp} = - T \frac{d^2v}{dT^2},$$

et ainsi la quantité de chaleur  $Q$  est complètement déterminée par les valeurs initiales et finales de  $T$  et de  $p$ .

Si maintenant l'on pose la condition  $Q = 0$ , qui répond aux expériences de Thomson et Joule, la différence entre la température initiale et la température finale n'est plus indépendante de la différence entre la pression initiale et la pression finale, mais l'une peut se déterminer en fonction de l'autre. Supposons ces deux différences infiniment petites nous pourrions, au lieu de l'équation (13), appliquer l'équation différentielle :

$$dQ = C_p dT - \left( T \frac{dv}{dT} - v \right) dp.$$

Et en y faisant  $dQ = 0$ , nous obtiendrons l'équation qui exprime la relation entre  $dT$  et  $dp$ , équation que nous écrirons :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{C_p} \left( T \frac{dv}{dT} - v \right). \quad (14)$$

Si le gaz était un gaz parfait et satisfaisait par suite à l'équation

$$pv = RT,$$

on aurait :

$$\frac{dv}{dT} = \frac{R}{p} = \frac{v}{T},$$

et on déduirait par là de l'équation précédente :

$$\frac{dT}{dp} = 0.$$

Dans ce cas, une différence de pression infiniment petite n'occasionnerait donc aucune différence de température, et la même conclusion s'étendrait naturellement à une différence finie de pression. La même température devrait donc régner en avant et en arrière du bouchon poreux. Si l'on observe, au contraire, une différence de température, il en résulte que le gaz ne suit pas les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et les différences de température, qui se présenteront dans différentes circonstances, permettront de formuler des conclusions bien définies sur la manière dont le gaz s'écarte de ces lois.

§ 7.

Résultats des expériences et équation d'élasticité  
des gaz qui s'en déduit.

Il est résulté, en effet, des expériences faites en 1854 par Thomson et Joule<sup>1</sup> que les températures n'étaient pas parfaitement égales en avant et en arrière du bouchon, mais qu'elles présentaient une légère différence qui était proportionnelle à la différence de pression employée. Pour l'air atmosphérique, ils ont trouvé, avec une température initiale d'environ 15°, des refroidissements représentés par l'équation suivante, dans laquelle la pression est mesurée en atmosphères :

$$T_1 - T_2 = 0^{\circ},26 (p_1 - p_2).$$

Pour l'acide carbonique, ils ont trouvé des refroidissements plus considérables, représentés par l'équation suivante, la température initiale étant de 19° environ :

$$T_1 - T_2 = 1^{\circ},15 (p_1 - p_2).$$

Les équations différentielles qui correspondent aux deux équations qui précèdent sont :

$$\frac{dT}{dp} = 0,26 \quad \text{et} \quad \frac{dT}{dp} = 1,15. \quad (15)$$

Dans les expériences postérieures publiées en 1862<sup>2</sup>,

1. *Phil. Trans. for* 1854, p. 321.

2. " " 1862, p. 379.

Thomson et Joule ont porté en outre leur attention sur le point de savoir comment le refroidissement se modifie lorsque l'on part d'une autre température initiale. A cette fin, ils ont fait passer le gaz, avant qu'il atteignit le bouchon poreux, à travers un long tube entouré d'eau dont la température pouvait être élevée jusqu'à l'ébullition. Il est résulté de ces expériences que le refroidissement est moindre à des températures élevées qu'à des températures plus basses, et qu'il est inversement proportionnel au carré de la température absolue. Les formules complètes auxquelles ils sont ainsi arrivés, pour l'air atmosphérique et pour l'acide carbonique, sont les suivantes, dans lesquelles  $a$  représente la température absolue du point de congélation, et où l'on a pris pour unité de pression le poids d'une colonne de mercure de 100 pouces anglais :

$$\frac{dT}{dp} = 0,92 \left(\frac{a}{T}\right)^2 \quad \text{et} \quad \frac{dT}{dp} = 4,64 \left(\frac{a}{T}\right)^2 .$$

Si l'on prend pour unité de pression une atmosphère, ces formules s'écriront :

$$\frac{dT}{dp} = 0,28 \left(\frac{a}{T}\right)^2 \quad \text{et} \quad \frac{dT}{dp} = 1,39 \left(\frac{a}{T}\right)^2 . \quad (16)$$

Pour l'hydrogène, Thomson et Joule, dans leurs dernières expériences, ont observé, au lieu d'un refroidissement, un léger réchauffement, mais ils n'ont pu déduire des valeurs observées aucune formule déterminée, parce que ces valeurs n'étaient pas suffisamment exactes.

Si dans les deux formules (16), qui expriment  $\frac{dT}{dp}$ , on introduit, au lieu du facteur numérique, un symbole A, ces deux formules s'écriront à la fois :

$$\frac{dT}{dp} = A \left( \frac{a}{T} \right)^2. \quad (17)$$

Et si l'on substitue cette valeur dans l'équation (14), on obtient :

$$T \frac{dv}{dT} - v = AC_p \left( \frac{a}{T} \right)^2. \quad (18)$$

C'est cette équation qui doit, d'après Thomson et Joule, remplacer pour les gaz réels l'équation :

$$T \frac{dv}{dT} - v = 0,$$

qui est relative aux gaz parfaits ; elle exprime la relation qui existe, sous pression constante, entre la variation de volume et la variation de température. Si l'on regarde la quantité  $C_p$  comme constante, l'équation (18) est immédiatement intégrable. A la vérité, c'est pour les gaz parfaits seulement qu'il a été démontré que la chaleur spécifique  $C_p$  est indépendante de la pression, et de même, en vertu des expériences de Regnault, nous ne pouvons appliquer à la rigueur qu'aux gaz parfaits cette autre conclusion que  $C_p$  est aussi indépendant de la température. Mais si un gaz ne s'éloigne que peu de l'état parfait,  $C_p$  ne s'écartera également que peu d'une valeur constante, et les deux écarts précédents peuvent être regardés comme des quantités du même ordre. Et comme, en outre, le terme de l'équation (18) qui contient  $C_p$  est lui même une petite quantité du même ordre, la variabilité de  $C_p$  ne peut entraîner dans cette équation que des modifications qui seront de petites quantités d'un ordre plus élevé ; nous négligerons donc ces dernières et nous considérerons  $C_p$  comme constant. Nous

obtiendrons alors, après avoir multiplié l'équation par  $\frac{dT}{T^2}$ , et l'avoir intégrée :

$$\frac{v}{T} = -\frac{1}{3} AC_p \frac{\alpha^2}{T^3} + P,$$

ou bien :

$$v = PT - \frac{1}{3} AC_p \left(\frac{\alpha}{T}\right)^2, \quad (19)$$

équation dans laquelle P représente la constante d'intégration qui, dans le cas actuel, doit être regardée comme une fonction de la pression  $p$ .

D'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on aurait :

$$v = \frac{R}{p} T, \quad (20)$$

et, par suite, on est amené à donner à la fonction P la forme

$$P = \frac{R}{p} + \pi$$

dans laquelle  $\pi$  désigne de nouveau une fonction de  $p$ , qui ne peut être que très petite. L'équation (19) devient par là :

$$v = R \frac{T}{p} + \pi T - \frac{1}{3} AC_p \left(\frac{\alpha}{T}\right)^2. \quad (21)$$

Thomson et Joule simplifient encore cette équation par la considération suivante. La loi qui relie entre eux la pression et le volume d'un gaz, s'écarte d'autant



moins de la loi de Mariotte, que la température est plus élevée. Les termes de l'équation précédente qui expriment cet écart doivent donc diminuer à mesure que la température s'élève. Or le dernier terme remplit cette condition, mais il n'en est pas ainsi de l'avant-dernier  $\pi T$ . Il en résulte que ce terme ne peut pas intervenir dans l'équation et que par suite on a  $\pi = 0$  ; d'où il résulte :

$$v = R \frac{T}{p} - \frac{1}{3} A C_p \left( \frac{a}{T} \right)^2. \quad (22)$$

Telle est l'équation qui, d'après Thomson et Joule, doit remplacer, pour les gaz réels, l'équation (20) qui est relative aux gaz parfaits.

Rankine<sup>1</sup> avait déjà auparavant posé une équation tout à fait analogue pour représenter les écarts qui se manifestent entre les résultats trouvés par Regnault sur l'acide carbonique et les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Cette équation peut s'écrire sous sa forme la plus simple :

$$pv = RT - \frac{\alpha}{Tv}, \quad (23)$$

dans laquelle  $\alpha$  et  $R$  sont des constantes. Si l'on divise cette équation par  $p$  et si l'on remplace dans le dernier terme, qui est très petit, le produit  $pv$  par le produit  $RT$  qui n'en diffère que très peu, on aura, en représentant la fraction constante  $\frac{\alpha}{R}$  par la lettre  $\beta$  :

$$v = R \frac{T}{p} - \frac{\beta}{T^2},$$

équation qui est de la même forme que l'équation (22).

1. *Phil. Transact. for 1854*, p. 336.

§ 8.

**De la dilatation de la vapeur dans différentes circonstances.**

Pour donner un second exemple des différences qui peuvent survenir dans la dilatation d'un corps, nous nous occuperons de la vapeur saturée. Nous examinerons les deux cas suivants : ou bien la vapeur, en se dilatant, surmonte une résistance égale à toute sa force expansive ; ou bien elle s'écoule dans l'atmosphère, de sorte qu'elle n'a à vaincre que la pression atmosphérique, et, dans ce dernier cas, nous distinguerons encore celui où la vapeur séparée du liquide dans le vase d'où elle s'échappe est abandonnée à elle-même, et celui dans lequel il se trouve encore dans le vase une masse de liquide qui remplace la vapeur qui s'échappe par de la vapeur nouvelle. Dans ces trois cas, nous aurons à *déterminer la quantité de chaleur qui doit être communiquée ou soustraite à la vapeur pendant sa dilatation pour qu'elle reste toujours précisément à son maximum de densité.*

Soit donnée, en *premier lieu*, une unité de poids de vapeur saturée, renfermée sans liquide dans un vase ; supposons que cette vapeur se dilate en faisant, par exemple, avancer un piston. Supposons de plus qu'elle exerce constamment contre le piston *toute* la force expansive qu'elle possède à une phase quelconque de sa dilatation ; il suffit pour cela que le piston cède assez lentement pour que la vapeur qui est en contact avec lui puisse toujours équilibrer complètement sa force expansive avec celle de la vapeur qui se trouve dans

le vase. La quantité de chaleur  $Q$ , qui doit être communiquée à cette vapeur, pendant que, par sa dilatation, sa température tombe d'une valeur initiale  $T_1$  à une valeur  $T_2$ , est simplement représentée par l'équation :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} h dT, \quad (24)$$

dans laquelle  $h$  est la quantité que nous avons appelée, au chapitre VI, *la chaleur spécifique de la vapeur saturée*. Si, comme c'est le cas pour la plupart des vapeurs,  $h$  est négatif, l'intégrale précédente, dans laquelle la limite supérieure est moindre que l'inférieure, représentera une quantité positive. Pour l'eau, on a, d'après la formule (31) du chapitre VI :

$$h = 1,013 - \frac{800,3}{T}.$$

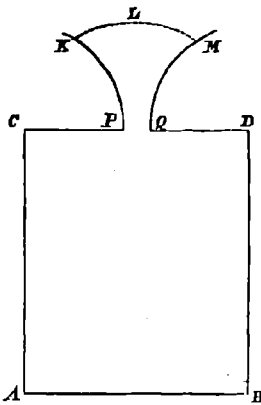
A l'aide de cette formule, on peut aisément calculer la valeur de  $Q$  entre les limites  $T_1$  et  $T_2$ . Supposons, par exemple, que la vapeur ait eu, à l'origine, une tension de 5 ou de 10 atmosphères, et qu'elle se dilate jusqu'à ce que sa tension tombe à une atmosphère, on aura respectivement, d'après les valeurs déterminées par Regnault,  $T_1 = a + 152,2$  ou  $= a + 180,3$  et  $T_2 = a + 100$ ; on obtiendra ainsi respectivement :

$$Q = 52,1 \quad \text{ou} \quad 74,9 \text{ calories.}$$

Comme *second* cas, supposons de nouveau qu'une unité de poids de vapeur saturée sans liquide, à une température  $T_1$  supérieure au point d'ébullition de ce liquide, soit renfermée dans un vase, et admettons qu'on pratique dans celui-ci une ouverture par laquelle la vapeur puisse s'écouler dans l'atmosphère. Considérons cette

vapeur à partir de l'orifice jusqu'à une distance à laquelle sa tension fait exactement équilibre à la pression atmosphérique. Afin de régulariser l'expansion du

Fig. 22.



courant de vapeur, supposons que le vase soit muni d'un orifice ajutage P Q K M (fig. 22); cette condition n'est nullement indispensable pour la validité des équations qui suivent et ne sert qu'à faciliter l'examen du phénomène. Soit, dans cet ajutage, une surface KLM dans laquelle la vapeur ne possède plus qu'une tension égale à la pression atmosphérique et une vitesse d'écoulement assez faible pour qu'on puisse en négliger la force

vive. Admettons enfin que la chaleur engendrée par le frottement de la vapeur au bord de l'orifice et aux parois de l'ajutage ne se disperse pas, mais qu'elle est restituée à la vapeur.

Pour déterminer la quantité de chaleur qui doit être communiquée à la vapeur, pendant sa dilatation, pour la maintenir exactement à l'état de vapeur saturée, nous emploierons de nouveau l'équation générale (2) qui s'écrira, en désignant dans ce cas par  $Q'$  la quantité de chaleur cherchée :

$$Q' = U_2 - U_1 + W, \quad (25)$$

où  $U_1$  représente l'énergie de la vapeur dans le vase à l'instant initial,  $U_2$  son énergie dans la surface KLM à l'instant final; et  $W$  le travail extérieur effectué pour vaincre la pression atmosphérique.

L'énergie d'une unité de poids de vapeur saturée à la température  $T$  se tire de l'équation (37) en  $U$ , du chapitre précédent, en y faisant  $m = M = 1$  ce qui donne :

$$U = U_0 + \int_0^T \left( C - p \frac{d\sigma}{dT} \right) dT + p \left( 1 - \frac{p}{T} \frac{dp}{dT} \right).$$

Remplaçons d'abord  $T$  par la valeur initiale  $T_1$ , et  $p$ ,  $\frac{dp}{dT}$  et  $\rho$  par les valeurs correspondant à cette température, ce que nous désignerons en les affectant de l'indice 1 ; procédons de même à l'égard de la température finale  $T_2$ , puis retranchons l'une de l'autre les deux équations obtenues ; il viendra :

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left( C - p \frac{d\sigma}{dT} \right) dT + p_2 \left[ 1 - \frac{p_2}{T_2 \left( \frac{dp}{dT} \right)_2} \right] - p_1 \left[ 1 - \frac{p_1}{T_1 \left( \frac{dp}{dT} \right)_1} \right]. \quad (26)$$

Le travail extérieur, qui a consisté à surmonter la pression atmosphérique, pendant que la vapeur se dilatait depuis le volume  $s_1$  jusqu'au volume  $s_2$ , est déterminé par l'équation :

$$W = p_2 (s_2 - s_1).$$

Donnons une autre forme à cette expression. Désignant, comme dans le chapitre VI, par  $u$  la différence  $s - \sigma$ , dans laquelle  $\sigma$  représente le volume spécifique du liquide, et posant par suite  $s = u + \sigma$ , nous obtiendrons :

$$W = p_2 (u_2 - u_1) + p_2 (\tau_2 - \sigma_1).$$

Remplaçant enfin  $u$  par son expression (13), donnée au chapitre VI, il viendra :

$$W = p_2 \left[ \frac{p_2}{T_2 \left( \frac{dp}{dT} \right)_2} - \frac{p_1}{T_1 \left( \frac{dp}{dT} \right)_1} \right] + p_2 (\tau_2 - \sigma_1). \quad (27)$$

Si nous portons dans l'équation (25) les valeurs de  $U_2 - U_1$  et de  $W$  données par (26) et (27), nous trouverons :

$$Q' = \int_{T_1}^{T_2} \left( C - p \frac{d\sigma}{dT} \right) dT + p_2 - p_1 + \frac{p_1}{T_1 \left( \frac{dp}{dT} \right)_1} (p_1 - p_2) + p_2 (\sigma_2 - \sigma_1). \quad (28)$$

Dans cette équation, la chaleur est mesurée en unités mécaniques. Pour l'exprimer en calories, nous aurons à diviser le second membre par  $E$ , et nous ferons comme ci-dessus

$$\frac{C}{E} = c; \quad \frac{p}{E} = r.$$

En même temps, comme  $\sigma$  est une quantité très petite, et qui varie très peu, nous négligerons les quantités  $\frac{d\sigma}{dT}$  et  $\sigma_2 - \sigma_1$ . Nous aurons ainsi :

$$Q' = \int_{T_1}^{T_2} c dT + r_2 - r_1 + \frac{r_1}{T_1 \left( \frac{dp}{dT} \right)_1} (p_1 - p_2). \quad (29)$$

Cette équation est appropriée au calcul numérique de

Q, parce qu'il n'y entre que des quantités qui sont déterminées expérimentalement pour un grand nombre de liquides. Pour l'eau, on a, d'après Regnault :

$$c + \frac{dr}{dT} = 0,305,$$

et par suite :

$$\int_{T_1}^{T_2} c dT + r_2 - r_1 = - 0,305 (T_1 - T_2),$$

et les quantités qui se trouvent dans le dernier terme de l'équation (29) sont aussi assez exactement connues, de sorte que le calcul complet est facile à effectuer. Si nous prenons de nouveau la pression initiale à 5 ou 10 atmosphères, nous trouverons respectivement :

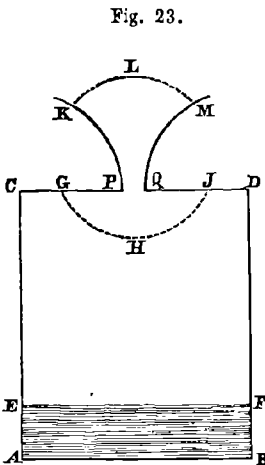
$$Q' = 19,5 \text{ ou } 17,0 \text{ calories.}$$

Comme Q' est une quantité positive, il en résulte que dans ce cas aussi il ne faut pas soustraire, mais *communiquer* de la chaleur à la vapeur pour qu'une partie ne s'en condense pas, ce qui arriverait non seulement à l'orifice d'écoulement mais tout aussi bien à l'intérieur même du vase. Mais la quantité de cette vapeur condensée serait moindre que dans le premier cas, parce que Q' est moindre que Q.

Il pourra sembler étonnant que les équations précédentes donnent pour la pression initiale de 5 atmosphères une quantité de chaleur plus grande que pour celle de 10 atmosphères. Cela provient de ce que, sous une pression de 5 atmosphères, le volume de la vapeur est déjà si faible et décroît d'une si petite quantité lorsque la pression s'accroît jusqu'à 10 atmosphères,

que l'augmentation de la quantité de travail occasionnée par cette circonstance est compensée et au delà par l'excès de chaleur libre de la vapeur à  $180^{\circ},3$  sur celle de la vapeur à  $152^{\circ},2$ .

Traisons enfin le *troisième* cas mentionné au commencement de ce paragraphe, cas dans lequel, outre la vapeur, il y a aussi du liquide renfermé dans le vase. Supposons le vase ABCD (fig. 23) occupé jusqu'en EF



par le liquide, et pour le reste par la vapeur. Soit PQ l'orifice d'écoulement muni comme précédemment d'un ajutage évasé PQKM, afin de régulariser l'expansion de la vapeur. Supposons que le liquide soit maintenu par une source de chaleur à une température constante  $T_1$ , de sorte qu'il puisse toujours réparer la perte de vapeur qui résulte de l'écoulement, et que l'état de celui-ci soit tout à fait stationnaire. Cette dernière circonstance constitue une différence

essentielle entre le cas actuel et le précédent. La pression, que la vapeur nouvelle qui se produit exerce sur la vapeur déjà existante, effectue pendant l'écoulement un travail qui doit être introduit dans le calcul comme travail négatif extérieur.

Soit GHJ une surface telle que la vapeur qui la traverse a encore partout la force expansive  $p_1$ , la température  $T_1$  et le volume spécifique  $s_1$  qui règnent à l'intérieur du vase et avec lesquels se développe aussi la nouvelle vapeur. Soit, d'autre part, KLM une



surface telle que la vapeur qui la traverse a partout une force expansive égale à la pression atmosphérique  $p_2$ . Nous admettrons que la vitesse d'écoulement est assez faible dans ces deux surfaces pour que sa force vive puisse être négligée. Dans le trajet de l'une à l'autre, il faudra communiquer continuellement à la vapeur ou lui soustraire la quantité de chaleur nécessaire pour qu'elle reste complètement gazéiforme et exactement saturée, et pour qu'elle ait par conséquent dans la surface KLM la température  $T_2$  correspondante à la pression  $p_2$  (c'est-à-dire, la température d'ébullition du liquide) et le volume spécifique correspondant  $s_2$ . Il s'agit de savoir quelle sera la quantité de chaleur  $Q''$  nécessaire à cette fin pour une unité de poids de vapeur qui s'écoule.

Pour déterminer cette quantité, nous pouvons procéder comme dans le cas précédent ; seulement, nous aurons à attribuer une autre valeur au travail extérieur. Cette valeur est la différence entre le travail effectué dans la surface GHJ, par laquelle le volume de vapeur  $s_1$  s'écoule sous la pression  $p_1$ , et le travail effectué dans la surface KLM, par laquelle le volume de vapeur  $s_2$  s'écoule sous la pression  $p_2$ . Cette valeur est donc déterminée par la relation :

$$W = p_2 s_2 - p_1 s_1 ;$$

si nous y faisons de nouveau :

$$s = u + \sigma = \frac{p}{T} \frac{dp}{dT} + \sigma,$$

il viendra :

$$W = \frac{p_2 v_2}{T_2 \left( \frac{dp}{dT} \right)_2} - \frac{p_1 v_1}{T_1 \left( \frac{dp}{dT} \right)_1} + p_2 \sigma_2 - p_1 \sigma_1. \quad (30)$$

Si nous écrivons maintenant l'équation en  $Q''$  de la forme (25), et si nous y remplaçons  $U_2 - U_1$  par l'expression (26) et  $W$  par la précédente (30), les principaux termes de la seconde se réduiront avec des termes égaux de la première, et il restera :

$$Q'' = \int_{T_1}^{T_2} \left( c - p \frac{d\tau}{dT} \right) dT + r_2 - r_1 + p_2 \sigma_2 - p_1 \sigma_1. \quad (31)$$

Transformons encore cette équation, de manière que la chaleur soit mesurée non en unités mécaniques, mais en calories, et négligeons les termes qui renferment  $\sigma$  ; nous arriverons à l'équation fort simple :

$$Q'' = \int_{T_1}^{T_2} c dT + r_2 - r_1.$$

Pour l'eau, cette équation prend la forme suivante :

$$Q'' = - 0,305 (T_1 - T_2)$$

et si nous nous en servons, de nouveau, pour calculer les valeurs numériques de  $Q''$  pour une pression initiale de 5 ou de 10 atmosphères, nous trouverons respectivement :

$$Q'' = - 15,9 \text{ ou } - 24,5 \text{ calories.}$$

De ce que les valeurs  $Q''$  sont négatives, il résulte que, dans ce cas, on ne doit pas communiquer de la chaleur à la vapeur mais lui en *soustraire*. Si cette

soustraction de chaleur n'a pas lieu jusqu'à l'endroit considéré, la vapeur aura en cet endroit une température supérieure à  $100^{\circ}$ , et sera par conséquent surchauffée. Cette dernière conclusion trouve une confirmation dans ce fait, qu'on peut sans danger mettre la main dans le jet de vapeur qui s'échappe de la soupape de sûreté d'une chaudière à haute pression ; d'où l'on conclut que ce jet de vapeur n'entraîne pas d'eau liquide.

On a d'abord éprouvé quelque difficulté à concilier ce fait avec la théorie. On croyait notamment que, puisque la théorie mécanique avait fait reconnaître que de la vapeur saturée, qui se détend sous une contrepression correspondante à sa force expansive entière et sans qu'on lui communique de chaleur, doit se condenser partiellement, on devait de même s'attendre à une semblable condensation dans la vapeur qui s'échappe d'une soupape de sûreté. Mais on n'avait pas alors remarqué que le dernier phénomène diffère du premier par deux circonstances ; d'abord, par la grandeur moindre du travail positif, puisqu'on n'a à vaincre que la pression atmosphérique, et ensuite par l'existence du travail négatif qui se produit dans la surface GHJ.

---

## CHAPITRE XI.

### APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR A LA MACHINE A VAPEUR.

---

#### § 1.

##### **Nécessité d'une nouvelle étude de la machine à vapeur.**

Puisque les nouvelles vues sur l'essence et le mode d'action de la chaleur ont été provoquées par ce fait, que la chaleur peut être employée à produire un travail mécanique, on pouvait s'attendre à ce que la théorie contribuât à jeter plus de lumière sur l'application. Il devait surtout être possible, d'après ces vues plus générales, de juger d'une manière certaine si les machines particulières qui servent à cette application remplissent complètement leur but, ou jusqu'à quel point elles sont susceptibles de perfectionnement.

A ces considérations applicables à toutes les machines thermodynamiques, viennent s'en ajouter d'autres plus spéciales pour la plus importante d'entre elles, la machine à vapeur ; et elles exigent qu'on la soumette à une recherche nouvelle, fondée sur la théorie mécanique de la chaleur. En ce qui concerne la vapeur au maximum de densité, il s'est en effet manifesté des écarts assez importants entre les lois résultant de cette

théorie, et celles que l'on avait regardées auparavant comme exactes, ou que l'on avait tout au moins employées dans les calculs.

Sous ce rapport, il me suffira de rappeler deux résultats que j'ai déduits dans le chapitre VI.

Dans la plupart des ouvrages antérieurs sur la machine à vapeur, entre autres dans l'excellent ouvrage de Pambour, on s'appuie sur la proposition de Watt, d'après laquelle la vapeur saturée, qui se trouve dans une enveloppe impénétrable à la chaleur, reste toujours précisément à son maximum de densité pendant les variations de son volume. Dans d'autres ouvrages plus récents, parus après la publication des expériences de Regnault sur la chaleur de vaporisation de l'eau, on faisait l'hypothèse que la vapeur se condense partiellement pendant la compression, et se refroidit pendant l'expansion moins que ne l'exige la diminution de densité, et par suite passe à l'état de vapeur surchauffée. Or, il a été démontré dans le chapitre VI que la manière dont se comporte la vapeur s'écarte de la première hypothèse, et est directement opposée à la seconde ; notamment, qu'elle se surchauffe pendant la compression, et qu'elle doit se condenser partiellement pendant l'expansion.

En outre, dans la plupart de ces écrits, faute de connaissances plus exactes, on admettait pour la détermination du volume de l'unité de poids de la vapeur saturée aux différentes températures, que la vapeur, même à son maximum de densité, obéissait aux lois de Mariotte et de Gay Lussac ; il a été montré dans le chapitre VI qu'elle s'écarte sensiblement de ces lois.

Ces deux circonstances exercent naturellement une influence essentielle sur la quantité de vapeur qui, pendant chaque coup de piston, passe de la chaudière

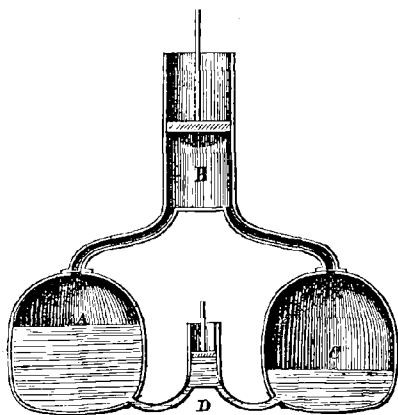
dans le cylindre, et sur la manière de se comporter de cette vapeur pendant la détente, et l'on voit aisément qu'elles exigent à elles seules que l'on calcule autrement que cela n'a été fait jusqu'ici le travail qu'une quantité donnée de vapeur effectue dans la machine.

## § 2.

### Exposé de la marche d'une machine à vapeur.

La figure 24 ci-dessous sert uniquement à donner un aperçu de la série des phénomènes qui se passent dans la marche d'une machine à vapeur avec condenseur,

Fig. 24.



et à montrer d'une manière bien visible qu'ils forment un cycle fermé.

A représente la chaudière, dont le contenu se maintient à une température constante  $T_1$  au moyen de la source de chaleur. De la chaudière, une partie de la vapeur passe dans le cylindre B, et fait avancer le piston d'une certaine quantité. La communication entre la chaudière et le cylindre est alors interrompue, et la vapeur renfermée dans celui-ci continue à pousser le piston par son expansion. Ensuite le cylindre est mis

en communication avec la chambre C, qui représente le condenseur. Nous admettons que celui-ci est refroidi non par une injection d'eau froide, mais extérieurement, ce qui ne modifie pas essentiellement le résultat et apporte une grande simplification dans l'exposition. Soit  $T_0$  la température constante du condenseur. Pendant qu'il y a communication entre le cylindre et le condenseur, le piston décrit en sens inverse le chemin qu'il avait parcouru, et de cette manière la vapeur qui n'avait pas passé d'elle-même dans le condenseur, y est poussée par le piston et s'y condense. Il reste encore, pour compléter le cycle des opérations, à faire rentrer dans la chaudière le liquide provenant de la condensation. Ce résultat est produit par la petite pompe D, dont la marche est réglée de telle sorte qu'elle aspire, pendant que le piston monte, autant de liquide que la condensation précédente en a produit, et ce liquide est renvoyé à la chaudière pendant la descente du piston. Lorsqu'il y a repris la température  $T_1$ , tout se trouve dans l'état primitif, et la même série de phénomènes peut recommencer à nouveau. Nous avons donc affaire ici à un cycle fermé complet.

Dans les machines ordinaires, la vapeur n'entre pas d'un côté seulement dans le cylindre, mais des deux côtés alternativement. La seule différence qui en résulte, c'est que, pendant un coup double du piston, au lieu d'un cycle fermé il y en a deux, et il suffit aussi dans ce cas de déterminer le travail effectué pendant l'un des deux, pour en déduire le travail total effectué pendant un temps quelconque.

On peut remplacer, par la pensée, une machine sans condensation alimentée par de l'eau à  $100^\circ$ , par une machine à condensation dont le condenseur serait maintenu à la température de  $100^\circ$ .

§ 3.

**Conditions de nature à simplifier cet exposé.**

Comme on a l'habitude de le faire, nous considérons le cylindre comme une enveloppe impénétrable à la chaleur, et nous négligerons donc l'échange de chaleur qui a lieu entre les parois du cylindre et la vapeur pendant un coup de piston.

Dans ces derniers temps, de vives discussions se sont produites relativement au degré d'exactitude de cette hypothèse. Hirn et Hallauer ont exécuté des essais sur des machines à vapeur, et ont conclu des résultats que l'échange de chaleur qui a lieu pendant un coup de piston entre les parois du cylindre et la vapeur est trop considérable pour pouvoir être négligé. La manière dont ils ont tiré leurs conclusions donne lieu, ainsi que l'a montré Zeuner dans deux mémoires détaillés<sup>1</sup>, à des doutes si sérieux, que l'on ne peut absolument accorder aucune confiance au résultat qu'ils en ont déduit. En outre, si même on voulait admettre que l'échange de chaleur est plus grand qu'on ne doit s'y attendre à cause de la courte durée du coup de piston, on ne pourrait encore aujourd'hui y avoir égard d'une manière certaine et générale, car le phénomène est, à cause de la variation rapide de la température, trop compliqué et de nature trop différente pour différentes machines ; par exemple, le fait que le cylindre a ou n'a pas de chemise de vapeur doit avoir une influence considérable. Dans

1. *Civil Ingenieur*. — Tome XXVII, 6<sup>e</sup> cah. et tome XXVIII, 5<sup>e</sup> cah.



ces circonstances, il est en tous cas intéressant de chercher à voir clairement à quelles conséquences on arrive, lorsqu'on néglige cet échange de chaleur. Ce n'est que lorsqu'on en aura une connaissance plus précise, qu'il sera temps de décider si l'on doit y avoir égard, et de quelle manière.

La masse renfermée dans le cylindre ne peut consister qu'en vapeur à *son maximum de densité* mêlée à un peu de liquide. Car il est visible par ce qui précède que la vapeur, pendant la dilatation qui suit sa séparation de la chaudière, ne peut pas passer à l'état de vapeur surchauffée si l'on ne lui communique pas de chaleur de l'extérieur, mais qu'elle doit plutôt se condenser en partie. Il est vrai que certains autres phénomènes, dont il sera fait mention plus loin, peuvent avoir pour conséquence un léger surchauffement ; mais celui-ci sera empêché par cette circonstance, que la vapeur qui entre dans le cylindre entraîne toujours un peu de liquide et reste en contact avec lui.

La masse de liquide mêlée à la vapeur n'est pas considérable, et comme il est répandu en gouttelettes dans toute sa masse, et qu'il peut par suite participer aisément aux changements de température qu'elle éprouve pendant sa dilatation, on ne commettra pas d'erreur sensible en regardant à chaque instant la température de toute la masse renfermée dans le cylindre comme uniforme.

Pour ne pas compliquer tout d'abord les formules, nous commencerons par déterminer le travail effectué par la pression de la vapeur, sans nous demander quelle partie de ce travail est réellement utile et quelle partie, au contraire, est consommée par les frottements et le mouvement des pompes qui sont encore nécessaires pour rendre possible la marche de la machine, et qui

ne sont pas indiquées dans la figure. Cette partie du travail sera déterminée par la suite et déduite du total.

Pour ce qui regarde le frottement du piston dans le cylindre, il est à remarquer que le travail qu'il consomme n'est pas entièrement perdu. Ce frottement en effet engendre de la chaleur, qui donne au cylindre une température plus élevée que celle qu'il aurait sans cela, et augmente ainsi la force de la vapeur.

Enfin, comme il est utile de connaître d'abord les effets d'une machine aussi parfaite que possible, avant de tenir compte des imperfections qui surgissent dans la pratique, nous admettrons encore provisoirement deux hypothèses que nous abandonnerons par la suite. *En premier lieu*, que le tuyau de conduite de la chaudière au cylindre, et celui du cylindre au condenseur ou à l'atmosphère sont assez larges, ou la marche de la machine assez lente, pour que la pression soit la même dans la partie du cylindre qui communique avec la chaudière que dans celle-ci, et que la pression sur l'autre côté du piston soit égale à celle du condenseur ou de l'atmosphère ; *en second lieu*, qu'il n'y a pas d'espace nuisible.

#### § 4.

##### Détermination du travail effectué pendant une période.

Sous ces conditions, les quantités de travail effectuées pendant un cycle fermé peuvent s'écrire immédiatement au moyen des résultats déduits dans le chapitre VI, et donnent une somme très simple.

Soit  $M$  toute la masse qui s'introduit de la chaudière

dans le cylindre pendant que le piston monte ; soit  $m_1$  la partie gazeuse de cette masse,  $M - m_1$  la partie liquide. L'espace occupé par cette masse sera, si l'on appelle  $u_1$  la valeur de  $u$  correspondante à  $T_1$ , et si on considère  $\sigma$  comme une constante que l'on n'affecte à cause de cela d'aucun indice :

$$m_1 u_1 + M\tau.$$

Le piston s'élève donc jusqu'à ce que cet espace soit libre au-dessous de lui, et comme son mouvement s'est effectué sous la pression  $p_1$ , correspondante à  $T_1$ , il en résulte que le travail  $W_1$ , effectué pendant ce premier phénomène, est :

$$W_1 = m_1 u_1 p_1 + M\sigma p_1. \quad (1)$$

La vapeur se dilate ensuite jusqu'à ce que la température de la masse renfermée dans le cylindre se soit abaissée de  $T_1$  jusqu'à une valeur donnée  $T_2$ . Le travail  $W_2$  effectué par cette détente se déduit immédiatement de l'équation (62) du chapitre VI, en y prenant  $T_2$  pour température finale, et donnant également aux autres quantités qui sont relatives à l'état final, des valeurs correspondantes à la température  $T_2$ , ce qui donne :

$$W_2 = m_1 (p_1 - u_1 p_1) - m_2 (p_2 - u_2 p_2) + MC(T_1 - T_2). \quad (2)$$

Pendant la descente du piston, la masse, qui à la fin de la dilatation occupait l'espace :

$$m_2 u_2 + M\tau,$$

est renvoyée du cylindre dans le condenseur, où elle doit vaincre la pression constante  $p_0$ . Le travail négatif effectué par cette pression sera :

$$W_3 = - m_2 u_2 p_0 - M\sigma p_0. \quad (3)$$

Pendant que le piston de la petite pompe s'élève jusqu'à ce qu'il laisse l'espace  $M\tau$  libre en dessous de lui, la pression  $p_0$  du condenseur agit et effectue le travail :

$$W_4 = M\sigma p_0. \quad (4)$$

Enfin, pendant que ce piston descend, il doit vaincre la pression  $p_1$  de la chaudière, qui effectue le travail négatif :

$$W_5 = - M\sigma p_1. \quad (5)$$

L'addition de ces cinq quantités donnera le travail effectué, pendant tout le cycle fermé, par la pression de la vapeur, ou, ce qui revient au même, par la chaleur ; ce travail  $W'$  sera donc exprimé par :

$$W' = m_1 e_1 - m_2 e_2 + MC(T_1 - T_2) + m_2 u_2 (p_2 - p_0). \quad (6)$$

Il faut encore éliminer la quantité  $m_2$  de cette équation. Or, si l'on remplace  $u_2$  par sa valeur tirée de l'équation (13) du chapitre VI :

$$\frac{e_2}{T_2 \left( \frac{dp}{dT} \right)_2},$$

$m_2$  n'entrera que sous la forme  $m_2 e_2$ , et ce produit donné par l'équation (55) du même chapitre devient, si on introduit dans son expression  $\rho$  et  $C$  au lieu de  $r$  et  $c$  :

$$m_2 e_2 = m_1 p_1 \frac{T_2}{T_1} - MCT_2 \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

En introduisant cette expression dans (6), on obtient une équation dont le second membre ne contiendra que des quantités connues ; car les masses  $m_1$  et  $M$ , les températures  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_0$  sont immédiatement données, et les quantités  $\rho$ ,  $p$  et  $\frac{dp}{dT}$  sont supposées connues en fonction de la température.

§ 5.

**Formes particulières de l'expression précédente.**

Si dans l'équation (6) on pose :  $T_2 = T_1$ , on obtiendra le travail d'une machine sans détente, à savoir :

$$W' = m_1 u_1 (p_1 - p_0). \quad (7)$$

Si l'on suppose, au contraire, que la détente est poussée à un point tel, que la température de la vapeur à la fin de la détente soit égale à celle du condenseur, limite qu'on ne peut certainement pas atteindre, mais dont on doit se rapprocher autant que possible, il faudra poser  $T_2 = T_0$ , ce qui donne :

$$W' = m_1 \rho_1 - m_0 \rho_0 + MC (T_1 - T_0). \quad (8)$$

En éliminant  $m_0 \rho_0$  au moyen de l'équation citée ci-dessus, dans laquelle on doit faire également  $T_2 = T_0$ , on obtiendra :

$$W' = m_1 \rho_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1} + MC \left( T_1 - T_0 + T_0 \ln \frac{T_0}{T_1} \right). \quad (9)$$

§ 6.

**Imperfections dans l'exécution des machines à vapeur.**

Dans toutes les machines à vapeur que l'on exécute dans la pratique, la détente ne peut guère être poussée aussi loin que l'indique le maximum dont il a été question dans le paragraphe précédent. Si l'on prend par exemple  $150^{\circ}$  pour la température de la chaudière,  $50^{\circ}$  pour celle du condenseur, il résulte du tableau du § 13 du chapitre VI, que l'expansion devrait être poussée, pour réaliser cette condition, jusqu'à 26 fois le volume primitif; tandis que dans la pratique, à cause des inconvénients que présente une grande détente, on ne la porte ordinairement que jusqu'à 3 ou 4, tout au plus jusqu'à 10 fois ce volume; ce qui, d'après la table susmentionnée, pour une température initiale de  $150^{\circ}$ , correspond à un abaissement de température jusqu'à environ  $100^{\circ}$  et au plus jusque  $75^{\circ}$ , au lieu de  $50^{\circ}$ .

Outre cette imperfection, dont il a déjà été tenu compte dans les calculs précédents et qui est comprise dans l'équation (6), la machine à vapeur est encore sujette à d'autres imperfections, parmi lesquelles deux ont été expressément exclues jusqu'à présent; la première est *que la pression de la vapeur est, dans une partie du cylindre, plus faible que dans la chaudière et dans l'autre partie, plus grande que dans le condenseur*; la seconde est *l'existence de l'espace nuisible*.

Nous allons étendre les considérations qui précèdent de manière à pouvoir tenir compte de ces imperfections.

L'influence que la différence des pressions dans la chaudière et dans le cylindre exerce sur le travail a

été exposée de la manière la plus complète dans la « *Théorie des machines à vapeur* » de Pambour ; avant d'aborder ce sujet, qu'il me soit permis d'exposer les traits essentiels de sa méthode, en changeant un peu la notation et en négligeant les termes qui proviennent du frottement ; je pourrai alors montrer plus aisément en quoi elle ne répond plus à l'état actuel des connaissances sur la chaleur, et y relier la nouvelle méthode par laquelle je crois devoir la remplacer.

### § 7.

#### **Formules de Pambour pour la relation entre le volume et la pression.**

La théorie de Pambour repose sur les lois mentionnées plus haut, qui étaient alors assez généralement appliquées à la vapeur d'eau ; d'abord la loi de Watt, d'après laquelle la somme de la chaleur latente et de la chaleur libre est constante. De cette loi on tirait la conclusion que, lorsqu'une certaine quantité de vapeur d'eau, à son maximum de densité, est renfermée dans une enveloppe impénétrable à la chaleur, si la capacité de cette enveloppe augmente ou diminue, la vapeur ne sera ni surchauffée ni condensée en partie, mais restera toujours à son maximum de densité ; et cette propriété devait subsister de quelque façon qu'eût lieu le changement de volume, que la vapeur eût ou non à vaincre une pression correspondante à sa force expansive. Pambour admettait que la vapeur se comporte de même dans le cylindre, et que la petite quantité d'eau mêlée à la vapeur n'exerçait pas une influence sensible.

Pour déterminer la relation qui existe entre le volume et la température, ou le volume et la pression, pour la vapeur à son maximum de densité, Pambour a, en second lieu, admis les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Si donc on prend avec Gay-Lussac 1<sup>me</sup>,696 pour le volume d'un kilog. de vapeur à 100° à son maximum de densité, et si l'on désigne par  $v$  et  $p$  le volume et la pression à une température quelconque  $t$ , on aura, puisque la pression d'une atmosphère sur un mètre carré est de 10333 kilog. :

$$v = 1,696 \cdot \frac{10333}{p} \cdot \frac{273 + t}{273 + 100} \quad (10)$$

Il suffit de substituer dans cette équation à  $p$  la valeur donnée par la table des tensions pour obtenir le volume correspondant à chaque température.

Mais comme, dans les formules relatives au travail de la machine, l'intégrale  $\int p dv$  joue un rôle essentiel, il était nécessaire, pour la calculer facilement, de trouver une relation simple entre  $v$  et  $p$  seuls.

Les équations que l'on obtiendrait, si l'on éliminait  $t$  de l'équation précédente, au moyen d'une des formules empiriques usitées qui expriment  $p$  en fonction de  $t$ , seraient trop compliquées, et Pambour a préféré rechercher une formule empirique spéciale, à laquelle, à l'exemple de Navier, il a donné la forme générale :

$$v = \frac{B}{b + p}, \quad (11)$$

où  $B$  et  $b$  sont des constantes. Il a cherché à déterminer ces constantes, de manière que les volumes calculés au moyen de cette formule concordassent aussi exactement



que possible avec ceux qui résultent de la formule précédente. Mais comme cette détermination ne donnait pas une exactitude suffisante pour toutes les pressions que l'on emploie dans les machines à vapeur, il a calculé deux formules différentes, l'une pour les machines *avec condensation*, l'autre pour les machines *sans condensation*.

La première est :

$$v = \frac{20000}{1200 + p} ; \quad (11a)$$

c'est entre  $\frac{2}{3}$  et  $3\frac{1}{2}$  atmosphères qu'elle concorde le mieux avec la formule (10) ; elle est toutefois encore applicable dans un intervalle un peu plus considérable, entre  $\frac{1}{2}$  et 5 atmosphères environ.

La seconde, pour les machines sans condensation, est :

$$v = \frac{21232}{3020 + p} . \quad (11b)$$

C'est entre 2 et 5 atmosphères qu'elle est le plus exacte, et les limites extrêmes, entre lesquelles elle est applicable, sont  $1\frac{1}{3}$  et 10 atmosphères environ.

## § 8.

### Détermination, d'après Pambour, du travail effectué pendant une période.

Les quantités qui dépendent des dimensions de la machine et qui interviennent dans la détermination du travail, seront représentées par les notations suivantes,

un peu différentes de celles de Pambour. Soit  $v'$  l'espace total que peut occuper la vapeur pendant un coup de piston, en y comprenant l'espace nuisible. Soit  $\epsilon$  la fraction de l'espace total que celui-ci forme, de sorte qu'il est  $\epsilon r'$  et que l'espace décrit par la surface du piston est  $(1 - \epsilon) v'$ . Enfin, soit  $ev'$  l'espace que peut occuper la vapeur jusqu'au moment où cesse la communication du cylindre avec la chaudière,  $ev'$  renfermant aussi l'espace nuisible. L'espace décrit par la surface du piston pendant l'admission sera donc  $(e - \epsilon) v'$ , et l'espace décrit pendant la détente  $(1 - e) v'$ .

Pour déterminer le travail effectué pendant l'admission, il faut connaître la pression qui agit pendant ce temps dans le cylindre. Elle est assurément plus petite que la pression qui existe dans la chaudière, sans quoi il n'y aurait pas d'écoulement de vapeur ; mais on ne peut pas déterminer en général la différence, puisqu'elle ne dépend pas seulement de la disposition de la machine, mais encore de l'ouverture du modérateur et de la vitesse. Cette différence peut varier entre des limites fort éloignées, par le changement de ces circonstances. La pression dans le cylindre n'est pas non plus nécessairement constante pendant toute la durée de l'admission, parce que la vitesse du piston est variable, ainsi que l'orifice d'admission laissé libre par la glissière ou la soupape.

En ce qui concerne ce dernier point, Pambour admet que la pression moyenne d'après laquelle il faut déterminer le travail peut, avec une exactitude suffisante, être regardée comme égale à celle qui a lieu à la fin de l'admission, quand la communication entre la chaudière et le cylindre est interrompue. Quoique je ne croie pas utile d'introduire immédiatement dans les formules générales cette hypothèse, que Pambour

a adoptée faute de données plus sûres pour le calcul numérique, je dois cependant suivre son exemple dans l'exposition de sa théorie.

Au moyen de la relation qu'il a posée entre le volume et la pression, Pambour détermine la pression qui a lieu dans le cylindre au moment où la détente commence ; il suppose que l'on ait déterminé par l'expérience la quantité de vapeur qui entre dans le cylindre pendant l'unité de temps, et par suite pendant un coup de piston. En conservant la notation précédente, nous nommerons  $M$  toute la masse qui entre dans le cylindre pendant un coup de piston,  $m$  la partie gazeuse de cette masse. Comme cette masse, à la partie gazeuse de laquelle Pambour a seulement égard, remplit au commencement de la détente l'espace  $ev'$ , on a d'après (11) en désignant par  $p_2$  la pression à cet instant :

$$ev' = \frac{m \cdot B}{b + p_2}, \quad (12)$$

d'où il résulte :

$$p_2 = \frac{m \cdot B}{ev'} - b. \quad (12a)$$

Si l'on multiplie cette quantité par l'espace  $(e - \varepsilon) v'$  décrit par la surface du piston, on obtiendra pour la première partie du travail l'expression :

$$W_1 = mB \cdot \frac{e - \varepsilon}{e} - v' (e - \varepsilon) b. \quad (13)$$

La loi suivant laquelle la pression varie pendant la détente résulte aussi de l'équation (11) ; soient, à un instant quelconque,  $v$  le volume et  $p$  la pression ; on aura :

$$p = \frac{m \cdot B}{v} - b.$$

On doit substituer cette expression dans l'intégrale  $\int p dv$ , et effectuer l'intégration entre les limites  $v = ev'$  et  $v = v'$ , ce qui donnera pour la seconde partie du travail :

$$W_2 = mB \cdot L \cdot \frac{1}{e} - v'(1 - e) b. \quad (14)$$

Déterminons la contre-pression exercée pendant la descente du piston, afin d'en déduire le travail négatif qu'elle effectue. Sans examiner jusqu'à présent le rapport qui existe entre cette contre-pression et la pression du condenseur, nous désignerons par  $p_o$  sa valeur moyenne, de sorte que le travail qu'elle effectue sera représenté par :

$$W_3 = - v' (1 - \epsilon) p_o. \quad (15)$$

Reste encore le travail qui doit être employé à refouler dans la chaudière la masse fluide. Pambour n'a pas eu égard à ce travail, et l'a compris dans les frottements de la machine. Comme je l'ai fait entrer dans mes formules pour avoir le cycle complet des opérations, je l'ajouterai également ici pour faciliter la comparaison. Il résulte des équations (4) et (5) posées dans l'exemple précédent que, si l'on désigne par  $p_1$  la pression dans la chaudière et par  $p_o$  celle du condenseur, ce travail est représenté par :

$$W_4 = - M\tau (p_1 - p_o). \quad (16)$$

Dans le cas actuel, où  $p_o$  ne désigne pas la pression

dans le condenseur même, mais dans la partie du cylindre qui communique avec lui, cette expression n'est pas complètement exacte ; mais comme, à cause de la petitesse de la quantité  $\sigma$ , sa valeur est si faible qu'elle mérite à peine d'être considérée, nous pourrons d'autant mieux négliger cette légère inexactitude ; c'est pourquoi nous emploierons ici cette expression sous la même forme.

En ajoutant ces quatre quantités de travail, nous obtiendrons tout le travail effectué pendant le cycle fermé :

$$W' = mB \left( \frac{e - \varepsilon}{e} + l \cdot \frac{1}{e} \right) - v'(1 - \varepsilon)(b + p_c) - M\sigma(p_1 - p_0). \quad (17)$$

## § 9.

### Travail rapporté à l'unité de poids de la vapeur, d'après Pambour.

Si, au lieu du travail d'un coup de piston, pendant lequel agit la masse de vapeur  $m$ , on veut avoir le travail rapporté à l'unité de poids de la vapeur, il suffira de diviser la valeur précédente par  $m$ . Nous représentons par  $l_1$  la fraction  $\frac{M}{m}$  qui indique le rapport de la masse totale qui entre dans le cylindre à sa partie gazeuse, rapport un peu plus grand que 1 ; par  $V$  la fraction  $\frac{v'}{m}$ , c'est-à-dire l'espace total que l'unité de poids de vapeur peut occuper dans le cylindre ; et par  $W$  la fraction  $\frac{W'}{m}$ , ou le travail rapporté à l'unité de poids de vapeur ; nous aurons ainsi :

$$W = B \left( \frac{e - \varepsilon}{e} + l \cdot \frac{1}{e} \right) - V(1 - \varepsilon)(b + p_0) - l_1 \sigma (p_1 - p_0). \quad (18)$$

Dans cette équation il n'y a qu'un terme qui dépende du volume  $V$ , et il renferme  $V$  comme facteur. Comme ce terme est négatif, il s'ensuit que le travail que peut fournir l'unité de poids de vapeur est, toutes choses égales, d'autant plus grand que le volume que la vapeur peut occuper dans le cylindre est plus petit. La limite de ce volume, dont on peut approcher sans toutefois l'atteindre, est celle que l'on trouve en admettant que la machine aille si lentement, ou que l'orifice d'introduction soit si large, qu'il y ait dans le cylindre la même pression  $p_1$  que dans la chaudière. Dans ce cas l'on obtient le maximum du travail. Si pour une même section d'écoulement la vitesse de la machine est plus grande, ou si pour une même vitesse cette section est plus petite, on obtiendra dans les deux cas, au moyen de la même quantité de vapeur, une plus faible quantité de travail.

## § 10.

### Changement subi par la vapeur tandis qu'elle s'écoule de la chaudière dans le cylindre.

Avant d'étudier dans son ensemble, au moyen de la théorie mécanique de la chaleur, cette même série de phénomènes, il sera utile de traiter d'abord de l'un d'entre eux d'une manière spéciale, et d'établir à l'avance les résultats qui s'y rapportent : ce phénomène est celui de l'écoulement de la vapeur dans l'espace nuisible et

*dans le cylindre, lorsqu'elle a à vaincre une pression moindre que celle avec laquelle elle sort de la chaudière.*

La vapeur qui sort de la chaudière entre d'abord dans l'espace nuisible ; elle y comprime la vapeur de moindre densité qui provient du coup de piston précédent, et remplit l'espace devenu libre ; elle presse alors contre le piston, qui, d'après l'hypothèse, a une charge relativement faible et cède si vite que la vapeur ne peut pas le suivre assez promptement pour atteindre dans le cylindre la même densité que dans la chaudière.

Dans ces circonstances, s'il ne sortait de la chaudière que de la vapeur saturée, celle-ci devrait être surchauffée dans le cylindre, puisque la force vive de l'écoulement se transforme en chaleur ; mais comme la vapeur entraîne avec elle un peu d'eau à l'état de gouttelettes, une partie de celle-ci est convertie en vapeur par la chaleur surabondante, de sorte que la vapeur reste à l'état de saturation.

Nous avons maintenant à résoudre ce problème : *Étant donné l'état initial de toute la masse à considérer, aussi bien de celle qui se trouve dans l'espace nuisible que de celle qui arrive de la chaudière ; ainsi que la quantité de travail effectuée pendant l'introduction de la vapeur par la pression qui agit sur le piston ; et enfin la pression qui a lieu à la fin de l'admission ; déterminer quelle est la partie de la masse qui se trouve à cet instant à l'état de vapeur dans le cylindre.*

Soit  $\mu$  la masse qui se trouve dans l'espace nuisible au moment de l'introduction, masse que nous supposons, pour la plus grande généralité, en partie liquide et en partie gazeuse ; soit  $\mu_0$  sa partie gazeuse. Soient  $p_0$  et  $T^0$  la pression et la température absolue correspondante de cette vapeur ; ces valeurs ne sont pas nécessairement

les mêmes que dans le condenseur. Soient, comme plus haut,  $p_1$  et  $T_1$  la pression et la température dans la chaudière,  $M$  la masse qui s'écoule dans le cylindre,  $m_1$  la partie gazeuse de cette masse. La pression exercée sur le piston pendant l'écoulement n'est pas constante, comme nous l'avons dit. Nous appellerons  $p'$ , la pression *moyenne*, c'est-à-dire celle par laquelle il faudrait multiplier l'espace décrit par la surface du piston, pendant l'écoulement, pour obtenir le travail effectué par la pression variable. Soient  $p_2$  et  $T_2$  la pression et la température à la fin de l'admission, et enfin  $m_2$  la quantité à déterminer, c'est-à-dire la partie gazeuse de la masse  $M + \mu$  renfermée dans le cylindre.

Pour la calculer, imaginons que la masse  $M + \mu$  soit rétablie dans son état initial, par exemple de la manière suivante.

On condense la partie gazeuse  $m_2$  dans le cylindre en refoulant le piston, ce qui suppose qu'il puisse pénétrer dans l'espace nuisible. En même temps, on soustrait à la masse autant de chaleur qu'il est nécessaire pour que sa température reste constamment  $T_2$ .

Puis la partie  $M$  de la masse fluide est refoulée dans la chaudière, où elle reprend la température primitive  $T_1$ . De cette manière, la masse qui se trouve dans la chaudière est revenue au même état qu'avant l'écoulement de la vapeur ; en effet, il y a dans la chaudière à la fin de l'opération autant d'eau et de vapeur qu'au commencement, le tout se trouvant à la température initiale. Il est indifférent, dans la manière dont nous envisageons le phénomène, de savoir si les molécules individuelles qui appartiennent à la partie liquide et à la partie gazeuse sont les mêmes qu'auparavant, puisque nous n'établissons aucune différence entre les molécules individuelles, et c'est pourquoi nous ne demandons pas



quelles molécules mais bien *combien* de molécules appartiennent aux deux parties<sup>1</sup>.

La température de la masse  $\mu$  qui n'a pas été refoulée dans la chaudière est enfin abaissée de  $T_2$  à  $T_0$ , et à cette température, la partie  $\mu_0$  se convertit en vapeur, et le piston recule jusqu'à ce que cette vapeur occupe le même espace que précédemment.

Ainsi, la masse  $M + \mu$  a effectué un cycle fermé complet ; nous pourrons donc faire usage de cette propriété que la somme de toutes les quantités de chaleur reçues pendant un cycle fermé par toute la masse, doit être égale au travail extérieur effectué.

Les quantités de chaleur reçues sont :

1° Dans la chaudière, où la masse  $M$  a été élevée de la température  $T_2$  à  $T_1$ , et où une partie  $m_1$  de cette masse s'est vaporisée à cette température :

$$m_1 \rho_1 + MC (T_1 - T_2)$$

2° Par la condensation de la partie  $m_2$  à la température  $T_2$  :

$$- m_2 \rho_2.$$

3° Par l'abaissement de la partie  $\mu$  de  $T_2$  à  $T_0$  :

1. Si l'on veut qu'à la fin les molécules qui constituent la partie gazeuse soient les mêmes qu'au commencement, il suffit d'admettre que l'eau refoulée dans la chaudière fût, non seulement quant à sa quantité, mais encore quant à ses molécules individuelles, complètement identique à celle qui en est sortie ; qu'après que cette eau a pris la température  $T_1$ , la partie primitivement gazeuse  $m_1$  se vaporise de nouveau, et qu'une masse égale de la vapeur existante se condense ; or cette opération n'exige pas que l'on communique ou que l'on enlève de la chaleur à la chaudière, parce que la chaleur consommée par la vaporisation est compensée par celle que la condensation engendre.

$$- \mu C (T_2 - T_0).$$

4<sup>o</sup> Par la vaporisation de la masse  $\mu_0$  à la température  $T_0$  :

$$\mu_0 \rho_0.$$

La quantité totale de chaleur reçue, que nous désignerons par  $Q$ , sera donc :

$$Q = m_1 \rho_1 - m_2 \rho_2 + MC(T_1 - T_2) + \mu_0 \rho_0 - \mu C(T_2 - T_0). \quad (19)$$

Les quantités de travail effectuées se détermineront de la manière suivante :

1<sup>o</sup> Pour déterminer l'espace décrit par la surface du piston pendant l'admission, on sait que tout l'espace occupé à la fin de celle-ci par la masse  $M + \mu$  est :

$$m_2 u_2 + (M + \mu)\sigma.$$

Il faut en déduire l'espace nuisible ; comme celui-ci a été rempli à la température  $T_0$  par la masse  $\mu$  dont la partie  $\mu_0$  était gazeuse, il sera représenté par :

$$\mu_0 u_0 + \mu \sigma.$$

En retranchant cette quantité de la première, et multipliant le reste par la pression moyenne  $p'_1$ , on obtient pour premier travail :

$$(m_2 u_2 + M\tau - \mu_0 u_0) p'_1.$$

2<sup>o</sup> Le travail produit par la condensation de la masse  $m_2$

$$- m_2 u_2 p_2.$$

3° Par le refoulement de la masse M dans la chaudière :

$$- M\tau p_1.$$

4° Par la vaporisation de la partie  $\mu_o$  :

$$\mu_o u_o p_o.$$

En ajoutant ces quatre quantités on obtient, pour tout le travail W, l'expression :

$$W = m_2 u_2 (p'_1 - p_2) - M\tau (p_1 - p'_1) - \mu_o u_o (p'_1 - p_o). \quad (20)$$

Si l'on remplace ces valeurs de Q et W dans l'équation :

$$Q = W,$$

et qu'on fasse passer dans le même membre les termes affectés de  $m_2$ , on aura :

$$m_2 [v_2 + u_2 (p'_1 - p_2)] = m_1 v_1 + MC (T_1 - T_2) + \mu_o v_o \\ - \mu C (T_2 - T_o) + \mu_o u_o (p'_1 - p_o) + M\tau (p_1 - p'_1). \quad (21)$$

Cette équation permet de calculer la quantité  $m_2$  au moyen des quantités supposées connues.

## § 11.

### Ecart entre les résultats obtenus et les hypothèses de Pambour.

Il peut arriver que la pression moyenne  $p'_1$  soit considérablement plus grande que la pression finale  $p'_2$  ; par exemple, quand, pendant la plus grande partie de l'admission, la pression a été à peu près la même dans

le cylindre que dans la chaudière, et que ce n'est que vers la fin de l'admission que la pression s'abaisse jusqu'à  $p_2$  par l'expansion de la vapeur ; dans ces cas, il peut se faire que l'on trouve pour  $m_2$  une valeur plus petite que  $m_1 + \mu_0$ , et que, par conséquent, une partie de la vapeur existant comme telle au commencement s'est condensée. Si au contraire  $p'_1$  n'est pas beaucoup plus grand, ou s'il est plus petit que  $p_2$ , on trouve pour  $m_2$  une valeur plus grande que  $m_1 + \mu_0$ . Ce dernier cas doit être considéré comme la règle dans les machines à vapeur, et il a lieu spécialement si l'on adopte l'hypothèse de Pambour que  $p'_1 = p_2$ .

Nous sommes ainsi arrivés, comme dans le chapitre VI, à un résultat qui diffère essentiellement des vues de Pambour. Tandis que celui-ci adopte une seule et même loi pour les deux espèces différentes de dilatation qui se succèdent dans une machine à vapeur, loi d'après laquelle la quantité de vapeur ne peut ni augmenter ni diminuer, mais reste toujours à son maximum de densité, nous avons trouvé deux équations différentes qui montrent que la vapeur se comporte tout autrement. Dans la première dilatation, pendant l'admission, il résulte de l'équation (21) qu'il doit se former de nouvelle vapeur ; pendant la détente, au contraire, où la vapeur effectue tout le travail correspondant à sa force expansive, il faut, d'après l'équation (56) du chapitre VI qu'une partie de la vapeur se condense.

Comme les actions opposées de cet accroissement et de cette diminution de vapeur, qui exercent en sens contraire leur influence sur le travail fourni par la machine, se compensent en partie, on peut dans certaines circonstances trouver approximativement le même résultat qu'au moyen de l'hypothèse plus simple de Pambour. Mais on n'en doit pas moins tenir compte

de la différence trouvée, surtout lorsqu'il s'agit de déterminer de quelle manière un changement dans la disposition ou la marche de la machine influe sur la grandeur du travail.

## § 12.

### Détermination du travail pendant une période en ayant égard aux imperfections précédentes.

Revenons maintenant au cycle fermé complet qui a lieu dans la marche de la machine, et considérons-en les différentes parties, de la même manière que dans le cas considéré plus haut.

De la chaudière où règne la pression  $p_1$ , s'écoule dans le cylindre la masse  $M$ , dont la partie  $m_1$  est gazeuse, l'autre partie liquide. Soit, comme plus haut,  $p'_1$  la pression moyenne de la vapeur dans le cylindre pendant l'écoulement,  $p_2$  la pression finale.

Alors la vapeur se dilate jusqu'à ce que sa pression  $p_2$  se soit abaissée jusqu'à une certaine valeur  $p_3$ , et par suite sa température de  $T_2$  à  $T_3$ .

Ensuite le cylindre est mis en communication avec le condenseur, où la pression est  $p_0$ , et le piston parcourt en sens inverse le chemin qu'il vient de décrire. La contrepression qu'il éprouve est, pour le cas d'une vitesse un peu considérable, plus grande que  $p_0$ , et, pour l'en distinguer, nous désignerons sa valeur moyenne par  $p'_0$ .

La vapeur qui reste dans l'espace nuisible, et qui doit être prise en considération dans le coup de piston suivant, est à une pression qui n'est pas nécessairement

$p_o$  ou  $p'_o$  et que nous représenterons par suite par  $p''_o$ . Elle peut être plus grande ou plus petite que  $p'_o$  selon que la communication avec le condenseur aura été interrompue un peu avant ou après la fin du coup de piston ; car, dans le premier cas, la vapeur est comprimée un peu davantage, tandis que dans le second elle a le temps de se dilater encore en s'écoulant dans le condenseur.

Enfin, la masse M doit encore être refoulée du condenseur dans la chaudière ; la pression  $p_o$  agit dans le sens de ce mouvement, la pression  $p_1$  en sens contraire.

Les quantités de travail effectuées pendant ces opérations seront représentées par des expressions tout à fait semblables à celles que nous avons trouvées dans le cas plus simple considéré plus haut ; il n'y aura qu'à changer les indices des lettres, et ajouter les quantités qui se rapportent à l'espace nuisible. On obtient ainsi les équations suivantes.

Pendant la durée de l'admission, on aura d'après le § 10, où il suffira d'écrire  $u''_o$  au lieu de  $u_o$  :

$$W_1 = (m_2 u_2 + M\tau - \mu_o u''_o) p'_1. \quad (22)$$

Pour la détente depuis la pression  $p_2$  jusqu'à  $p_3$ , on trouvera d'après l'équation (62) du chapitre VI, en y remplaçant M par  $M + \mu$  :

$$W_2 = m_3 u_3 p_3 - m_2 u_2 p_2 + m_2 \sigma_2 - m_3 \sigma_3 \\ + (M + \mu) C (T_2 - T_3). \quad (23)$$

Pour le retour du piston, pendant lequel sa surface décrit un espace égal à celui qu'occupe la masse  $M + \mu$  sous la pression  $p_3$ , moins l'espace nuisible représenté par  $\mu_o u''_o + \mu \sigma$  :

$$W_3 = - (m_3 u_3 + M\tau - \mu_0 u''_0) p'_0. \quad (24)$$

Pour refouler la masse M dans la chaudière :

$$W_4 = - M\tau (p_1 - p_0). \quad (25)$$

Le travail total est par suite :

$$\begin{aligned} W' = & m_2 e_2 - m_3 e_3 + (M + \mu) C (T_2 - T_3) \\ & + m_2 u_2 (p'_1 - p_2) + m_3 u_3 (p_3 - p'_0) \\ & - M\tau (p_1 - p'_1 + p'_0 - p_0) - \mu_0 u''_0 (p'_1 - p'_0). \end{aligned} \quad (26)$$

Les quantités  $m_2$  et  $m_3$  se déduisent de l'équation (21) et de l'équation (55) du chapitre VI ; dans la première, on remplacera  $p_0$  par  $p''_0$  et l'on changera de la même manière  $T_0$ ,  $r_0$  et  $u_0$  ; dans la seconde, on mettra  $M + \mu$  à la place de  $M$  et on remplacera encore en même temps  $r$  et  $c$  par  $\rho$  et  $C$ . Je n'éliminerai pas toutefois, quoique ce soit possible, les deux quantités  $m_2$  et  $m_3$ , mais la première seulement, parce qu'il sera plus convenable, pour le calcul, d'employer l'équation ainsi obtenue, conjointement avec les deux autres. Le système d'équations, qui sert à déterminer le travail de la machine à vapeur, est donc, sous sa forme la plus générale :

$$\left\{ \begin{aligned} W' = & m_1 e_1 - m_3 e_3 + MC (T_1 - T_3) \\ & + \mu_0 u''_0 - \mu C' (T_3 - T''_0) + m_3 u_3 (p_3 - p'_0) \\ & + \mu_0 u''_0 (p'_0 - p''_0) - M\tau (p'_0 - p_0). \\ m_2 [e_2 + u_2 (p'_1 - p_2)] = & m_1 e_1 + MC (T_1 - T_2) \\ & + \mu_0 u''_0 - \mu C (T_2 - T''_0) + \mu_0 u''_0 (p'_1 - p''_0) \\ & + M\tau (p_1 - p'_1). \\ \frac{m_3 e_3}{T_3} = & \frac{m_3 e_2}{T_2} + (M + \mu) C l \frac{T_2}{T_3}. \end{aligned} \right. \quad (27)$$

§ 13.

**Sur la pression qui règne dans le cylindre pendant les différentes phases de la marche ; simplifications qui s'y rapportent dans les équations.**

Pour rendre les équations (27) propres au calcul numérique, nous avons tout d'abord à déterminer les quantités  $p'_1$ ,  $p'_o$  et  $p''_o$ .

On ne peut pas donner une loi générale sur la manière dont la pression varie dans le cylindre pendant l'admission, parce que l'ouverture et la fermeture des lumières s'effectuent différemment dans les diverses machines. Il résulte de là qu'on ne peut pas trouver une valeur déterminée et générale pour le rapport de la pression moyenne  $p'_1$  à la pression finale  $p_2$  en prenant celle-ci dans son sens strict ; mais cette détermination devient possible, en changeant un peu la signification de  $p_2$ .

Le cylindre ne peut pas être instantanément isolé de la chaudière, le mouvement de la soupape ou de la glissière exigeant un temps plus ou moins long suivant les différentes dispositions ; et pendant ce temps la vapeur qui se trouve dans le cylindre se dilate un peu, parce qu'à cause du rétrécissement de l'orifice la quantité de vapeur qui entre dans le cylindre est moindre que celle qui correspond à la vitesse du piston. On peut donc admettre en général qu'à la fin de ce temps la pression est déjà un peu moindre que la pression moyenne représentée par  $p'_1$ .

Si l'on ne s'astreint pas à regarder strictement la fin



même du temps nécessaire à la fermeture, comme le moment où la communication est interrompue, mais qu'on se réserve quelque latitude dans la détermination de ce moment, on pourra obtenir pour  $p_2$  d'autres valeurs. On peut choisir cet instant de telle sorte que, si jusqu'alors toute la masse  $M$  s'était écoulée dans le cylindre, il y aurait, à ce moment, une pression précisément égale à la pression moyenne calculée jusqu'à cet instant. En admettant la fermeture instantanée déterminée de cette façon, au lieu de la fermeture progressive réelle, on ne commet qu'une erreur insignifiante dans la détermination du travail. Avec cette modification, on peut donc admettre l'hypothèse de Pambour, à savoir que  $p'_1 = p_2$ ; mais dans chaque cas particulier, il faudra déterminer l'instant de la fermeture en tenant compte des circonstances dans lesquelles elle a lieu.

Quant à la pression  $p'_0$  qui agit pendant le retour du piston, il est clair que, toutes choses égales, la différence  $p'_0 - p_0$  est d'autant plus faible que  $p_0$  l'est lui-même. Elle sera donc plus petite pour les machines à condensation que pour les machines sans condensation, pour lesquelles  $p_0$  est égale à une atmosphère. Dans les machines sans condensation les plus importantes, les locomotives, il y a encore une circonstance particulière qui contribue à augmenter la différence; la vapeur ne s'échappe pas dans l'atmosphère par un canal aussi court et aussi large que possible, mais elle est conduite dans la cheminée où elle traverse une tuyère étroite afin de produire un courant d'air artificiel.

Dans ce cas il est nécessaire, pour pouvoir compter sur l'exactitude du résultat, de déterminer cette différence d'une manière précise. On doit également remarquer que cette différence n'est pas constante pour

la même machine, mais qu'elle dépend de sa vitesse, et l'on doit rechercher d'abord la loi de cette variation. Mais je ne m'arrêterai pas à ces considérations ni aux recherches qui ont déjà été faites sur ce sujet, parce qu'elles n'ont rien à voir avec l'application de la théorie mécanique de la chaleur, que je me suis proposée.

Dans les machines qui n'utilisent pas de cette manière la vapeur qui s'échappe du cylindre, et surtout dans les machines à condensation,  $p'_o$  est si peu différent de  $p_o$ , et si faiblement modifié par la vitesse, qu'il suffit, pour la plupart des recherches, d'adopter une valeur moyenne pour  $p'_o$ .

Comme de plus la quantité  $p_o$  n'intervient dans les équations (27) que par un terme affecté du facteur  $\sigma$ , et n'a par suite que peu d'influence sur la valeur du travail, il est permis de prendre pour  $p_o$  la valeur de  $p'_o$  que l'on regarde comme la plus probable.

La pression  $p''_o$ , qui s'exerce dans l'espace nuisible, dépend, comme nous l'avons déjà dit, de l'instant où la communication avec le condenseur est interrompue, et peut par suite subir des variations considérables. Mais cette pression ainsi que les quantités qui en dépendent sont affectées dans les équations (27) des facteurs très faibles  $\mu$  et  $\mu_o$ , de sorte que l'on peut se dispenser de déterminer cette pression d'une manière exacte, et l'évaluer approximativement. Dans les cas où des circonstances particulières n'indiquent pas que  $p''_o$  diffère notablement de  $p'_o$ , on peut négliger la différence, comme on l'a fait pour  $p_o$  et  $p'_o$ , et regarder la valeur qui représente avec le plus de probabilité la pression moyenne dans le cylindre comme la valeur commune de ces trois quantités ; nous la désignerons simplement par  $p_o$ .

En introduisant dans les équations (27) les simplifications qui précèdent, nous les transformerons en :

$$\left\{ \begin{array}{l} W' = m_1 v_1 - m_3 v_3 + MC (T_1 - T_3) \\ \quad + \mu_0 v_0 - \mu C (T_3 - T_0) + m_3 u_3 (p_3 - p_0). \\ m_2 v_2 = m_1 v_1 + MC (T_1 - T_2) + \mu_0 v_0 - \mu C (T_2 - T_0) \\ \quad + \mu_0 u_0 (p_2 - p_0) + M \sigma (p_1 - p_2). \\ \frac{m_3 v_3}{T_3} = \frac{m_2 v_2}{T_2} + (M + \mu) C l \frac{T_2}{T_3}. \end{array} \right. \quad (28)$$

#### § 14.

#### Introduction de certains volumes au lieu des températures correspondantes.

Nous avons supposé connues dans ces équations : en premier lieu, les masses  $M$ ,  $m_1$ ,  $\mu$  et  $\mu_0$ , dont les deux premières doivent être déterminées par l'observation immédiate, et les deux dernières d'une manière approchée, au moyen de la grandeur de l'espace nuisible ; en second lieu, les quatre pressions  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  et  $p_0$ , ou, ce qui revient au même, les quatre températures  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_0$ . Mais cette condition n'est remplie qu'imparfaitement dans la pratique, et l'on doit donc se servir d'autres données dans le calcul.

Des quatre pressions, on ne peut supposer connues d'avance que  $p_1$  et  $p_0$  ; la première est immédiatement donnée par le manomètre de la chaudière, la seconde peut se déduire approximativement de celle qu'indique le manomètre du condenseur. Les deux autres,  $p_2$  et  $p_3$ , ne sont pas données ; mais on connaît les dimensions du

cylindre, et l'on sait à quelle position du piston la détente commence. De là on peut déduire les volumes occupés par la vapeur au commencement et à la fin de la détente, et ces volumes seront des données en fonction desquelles on pourra remplacer les pressions  $p_2$  et  $p_3$ .

Il s'agit maintenant de mettre les équations sous une forme telle que l'on puisse, au moyen de ces données, effectuer les calculs.

Soient de nouveau, comme dans l'exposition de la théorie de Pambour,  $v'$  l'espace total qui devient libre dans le cylindre pendant un coup de piston, en y comprenant l'espace nuisible ;  $\epsilon v'$  l'espace qui devient libre jusqu'à la fin de l'admission, et  $\epsilon v'$  l'espace nuisible. D'après ce qui a été dit précédemment, on aura les équations :

$$m_2 u_2 + (M + \mu) \sigma = \epsilon v'$$

$$m_3 u_3 + (M + \mu) \sigma = v'$$

$$\mu_0 u_0 + \mu \sigma = \epsilon v'.$$

Les quantités  $\mu$  et  $\sigma$  sont toutes deux assez petites pour qu'on puisse négliger leur produit, d'où résulte :

$$\left\{ \begin{array}{l} m_2 u_2 = \epsilon v' - M \sigma \\ m_3 u_3 = v' - M \sigma \\ \mu_0 = \frac{\epsilon v'}{u_0} \end{array} \right. \quad (29)$$

Désignons par  $g$  le coefficient différentiel  $\frac{dp}{dT}$  que nous rencontrerons très fréquemment dans la suite ; nous avons d'après l'équation (13) du chapitre VI :

$$p = T u g.$$

On pourra donc remplacer dans les systèmes précédents d'équations, les quantités  $\rho_2$  et  $\rho_3$  en fonction de  $u_2$  et  $u_3$ . Les masses  $m_2$  et  $m_3$  n'entreront plus alors que dans les produits  $m_2 u_2$  et  $m_3 u_3$  et l'on pourra remplacer ceux-ci par leurs valeurs tirées des équations (29).

De même, au moyen de la dernière de ces équations on pourra d'abord éliminer la masse  $\mu_0$ ; et quant à ce qui concerne l'autre masse  $\mu$ , quoiqu'elle puisse être un peu plus grande que  $\mu_0$ , comme les termes qui renferment  $\mu$  comme facteur sont très peu considérables, on pourra donner à  $\mu$  la même valeur qu'à  $\mu_0$ ; ou, en d'autres termes, on peut abandonner dans le calcul numérique l'hypothèse générale que la masse qui se trouve primitivement dans l'espace nuisible est en partie liquide, en partie gazeuse, et considérer cette masse tout entière comme de la vapeur.

On pourrait faire les substitutions mentionnées aussi bien dans les équations générales (27) que dans les équations simplifiées (28). Mais, comme elles n'offrent aucune difficulté, nous nous bornerons à ces dernières afin d'obtenir immédiatement une forme propre au calcul numérique.

Elles deviendront ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} W' = m_1 \rho_1 + MC(T_1 - T_3) - (v' - M\tau)(T_3 g_3 - p_3 + p_0) \\ \quad + \varepsilon v' \frac{\rho_0 - C(T_3 - T_0)}{u_0} \\ (ev' - M\tau) T_2 g_2 = m_1 \rho_1 + MC(T_1 - T_2) \\ \quad + \varepsilon v' \left[ \frac{\rho_0 - C(T_2 - T_0)}{u_0} + p_2 - p_0 \right] + M\tau(p_1 - p_2) \\ (v' - M\tau) g_3 = (ev' - M\tau) g_2 + \left( M + \frac{\varepsilon v'}{u_0} \right) Cl \frac{T_2}{T_3} \end{array} \right. \quad (30).$$

§ 15.

**Réduction de la valeur du travail à l'unité de poids de vapeur.**

Pour rapporter à l'unité de poids de vapeur le travail qui, dans les expressions précédentes, est rapporté à un coup de piston ou à la masse de vapeur  $m_1$ , nous emploierons le procédé au moyen duquel nous avons transformé les équations (17) en (18). Divisons les trois équations précédentes par  $m_1$  et posons :

$$\frac{M}{m_1} = l_1, \quad \frac{v'}{m_1} = V \quad \text{et} \quad \frac{W'}{m_1} = W;$$

nous obtiendrons :

$$\left\{ \begin{array}{l} W = p_1 + l_1 C (T_1 - T_3) - (V - l_1 \sigma) (T_3 g_3 - p_3 + p_0) \\ \quad + \varepsilon V \frac{p_0 - C (T_3 - T_0)}{u_0} . \\ (eV - l_1 \sigma) T_2 g_2 = p_1 + l_1 C (T_1 - T_2) \\ \quad + \varepsilon V \left( \frac{p_0 - C (T_2 - T_0)}{u_0} + p_2 - p_0 \right) + l_1 \sigma (p_1 - p_2) . \\ (V - l_1 \sigma) g_3 = (eV - l_1 \sigma) g_2 + \left( l_1 + \frac{\varepsilon V}{u_0} \right) C \cdot l \frac{T_2}{T_3} . \end{array} \right. \quad (31)$$

§ 16.

**Résolution numérique des équations.**

On peut appliquer ces équations de la manière suivante au calcul du travail. Comme on connaît la puissance vaporisatrice de la chaudière et la vitesse de

la machine, on pourra déterminer le volume  $V$  correspondant à l'unité de poids de vapeur. Connaissant cette valeur, on calculera d'abord la température  $T_2$  au moyen de la seconde équation, et la température  $T_3$  au moyen de la troisième, et l'on substituera enfin cette valeur de  $T_3$  dans la première, pour déterminer le travail.

Mais ces calculs présentent encore une difficulté particulière. Pour déduire les températures  $T_2$  et  $T_3$  des deux dernières équations, il faudrait résoudre celles-ci par rapport à ces inconnues. Or, elles ne les renferment pas seulement explicitement, mais encore implicitement, puisque  $p$  et  $g$  sont fonctions de la température. Si l'on voulait, pour éliminer ces quantités, exprimer, au moyen d'une des formules empiriques usitées,  $p$  et son coefficient différentiel  $g$  en fonction de la température, ces équations deviendraient trop compliquées. On pourrait peut-être éviter cette difficulté comme l'a fait Pambour, en posant de nouvelles formules empiriques plus commodes et suffisamment exactes, sinon pour toutes les températures, au moins entre certaines limites. Je ne veux pas toutefois faire l'essai de ce procédé ; je préfère en employer un autre qui est peut-être un peu long, mais très praticable dans tous ses détails.

### § 17.

**Calcul du coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt} = g$  et du produit  $Tg$ .**

Lorsque la série des tensions est connue avec une exactitude suffisante pour un certain liquide, on peut en déduire les valeurs des quantités  $g$  et  $Tg$  pour différentes températures, et construire une table de ces valeurs, comme on le fait pour celles de la tension  $p$ .

Pour les températures comprises entre 0° et 200° j'ai effectué ce calcul pour la vapeur d'eau, qui est presque exclusivement employée dans les machines à vapeur, en me servant de la table des tensions de Regnault.

J'aurais dû, en toute rigueur, différentier par rapport à  $t$  les formules que Regnault a employées pour le calcul des valeurs de  $p$  au-dessous et au-dessus de 100°, et calculer  $g$  au moyen des nouvelles formules ainsi obtenues. Mais comme ces premières formules ne remplissent pas leur but d'une manière assez parfaite pour compenser ce pénible travail, et que la recherche et le calcul d'une formule plus convenable eussent encore été plus laborieux, je me suis contenté d'employer les nombres déjà calculés pour la pression à la détermination approchée du coefficient différentiel de la pression.

Représentons par exemple par  $p_{146}$  et  $p_{148}$  les pressions correspondantes aux températures de 146° et 148° ; j'ai admis que la quantité

$$\frac{p_{148} - p_{146}}{2},$$

représente avec une exactitude suffisante la valeur du coefficient différentiel pour la température moyenne de 147°.

Au delà de 100° je me suis servi des nombres donnés par Regnault<sup>1</sup>. Quant aux températures inférieures à 100°, Moritz<sup>2</sup> a récemment fait voir que la formule que Regnault a employée entre 0° et 100° est un peu inexacte, surtout dans le voisinage de 100°, parce qu'il s'est servi, pour le calcul des constantes, des

1. *Mémoires de l'Acad. des sciences*, t. XXI, p. 625.

2. *Bulletin de la Classe physico-mathématique de l'Acad. de S.-Petersbourg*, t. XIII, p. 41.



logarithmes à 7 décimales. Moritz a donc calculé ces constantes, en se fondant sur les mêmes données expérimentales, au moyen de logarithmes à 10 décimales ; et il a publié les valeurs de  $p$  déduites de cette formule, pour autant qu'elles s'écartent des valeurs données par Regnault, ce qui n'a lieu qu'au delà de 40°. Ce sont ces nouvelles valeurs dont je me suis servi<sup>1</sup>.

1. Comme le coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt}$  se présente très souvent dans les calculs relatifs à la vapeur, il est intéressant de savoir quelle confiance peut inspirer la manière simple dont je l'ai déterminé ; je vais le montrer par quelques chiffres.

Regnault a employé, pour le calcul des tensions données dans sa table pour des températures supérieures à 100°, la formule suivante :

$$\log p = a - bx^x - c\beta^x,$$

où le signe  $\log$  représente les logarithmes de Briggs,  $x$  la température comptée à partir de  $-20^\circ$ , de sorte que  $x = t + 20^\circ$ , et où enfin les cinq constantes ont les valeurs suivantes :

$$a = 6,2640348$$

$$\log b = 0,1397743$$

$$\log c = 0,6924351$$

$$\log \alpha = 9,994049292 - 10$$

$$\log \beta = 9,998343862 - 10.$$

Si l'on dérive cette formule, pour en déduire  $\frac{dp}{dt}$ , on obtient :

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = A\alpha^t + B\beta^t,$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  ont les mêmes valeurs que précédemment, et où  $A$  et  $B$  sont deux nouvelles constantes déterminées par :

$$\log A = 8,5197602 - 10$$

$$\log B = 8,6028403 - 10.$$

Lorsqu'on a déterminé les valeurs de  $g$  pour les différentes températures, le calcul du produit  $Tg$  n'offre pas de difficulté, puisque  $T$  est donné par l'équation

$$T = 273 + t.$$

J'ai réuni ces valeurs de  $g$  et de  $Tg$  dans une table qui se trouve à la suite de ce chapitre. Pour la rendre

Si l'on calcule, au moyen de cette formule, la valeur du coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt}$  donnée comme exemple dans le texte pour la température de  $147^\circ$ , on obtient :

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{147} = 90,115.$$

Pour la détermination approchée dont j'ai fait usage, on a d'après Regnault :

$$p_{148} = 3392,98$$

$$p_{146} = 3212,74,$$

d'où :

$$\frac{p_{148} - p_{146}}{2} = \frac{180,24}{2} = 90,12.$$

On voit que cette valeur concorde assez exactement avec la précédente pour qu'on puisse l'employer sans crainte dans le calcul des machines à vapeur.

En ce qui concerne les températures comprises entre  $0^\circ$  et  $100^\circ$ , Regnault a déterminé les tensions de la vapeur dans cet intervalle par la formule :

$$\log p = a + bt - ct^2.$$

Les constantes ont, d'après les calculs de Moritz, les valeurs suivantes :

complète, j'y ai ajouté les valeurs correspondantes de  $p$ , d'après Regnault entre 0° et 40° et au-dessus de 100°, et d'après Moritz entre 40° et 100°. J'ai donné enfin les différences entre deux nombres consécutifs ; on pourra donc calculer au moyen de cette table chacune des trois quantités précédentes pour une température donnée, ou la température correspondante à l'une de ces trois quantités.

$$\alpha = 4,7393707$$

$$\log b = 8,1319907112 - 10$$

$$\log c = 0,6117407675$$

$$\log \alpha = 0,006864937152$$

$$\log \beta = 9,996725536856 - 10.$$

De cette formule on déduit, pour  $\frac{dp}{dt}$ , une équation de la forme :

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = A \cdot t + B \beta t,$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les constantes précédentes, et où A et B sont données par :

$$\log A = 6,6930586 - 10$$

$$\log B = 8,8513123 - 10.$$

Si l'on calcule, au moyen de cette formule, la valeur de  $\frac{dp}{dt}$  pour  $t = 70^\circ$ , on trouve :

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{70} = 10,1112.$$

La détermination approchée donne :

$$\frac{p_{71} - p_{69}}{2} = \frac{243,380 - 223,154}{2} = 10,113,$$

nombre qui concorde d'une manière satisfaisante avec celui qui a été déduit de la formule exacte.

§ 18.

**Introduction d'autres unités pour la mesure de la pression  
et des quantités de chaleur.**

Il y a encore une remarque à faire sur l'application des nombres de cette table. Dans les équations (31), la pression  $p$  et son coefficient différentiel  $g$  sont exprimés en kilog par mètre carré ; dans la table au contraire, j'ai conservé la même unité de pression que Regnault, c'est-à-dire qu'elle est exprimée en millimètres de mercure. Pour pouvoir désigner, dans les formules qui suivront, par  $p$  et  $g$  les valeurs de la pression et de son coefficient différentiel exprimés au moyen de cette dernière unité, nous devons modifier les équations (31) en multipliant  $p$  et  $g$  par le nombre 13,596 qui représente le poids spécifique du mercure, et qui, d'après le § 10 du chapitre VI, est le rapport entre les deux unités de pression. Désignant, pour abrégé, ce nombre par  $k$ , nous aurons à remplacer  $p$  et  $g$ , partout où ils se présentent dans ces équations, par le produit  $kp$  et  $kg$ .

En même temps, nous introduirons les quantités  $c$  et  $r$ , qui se rapportent à l'unité ordinaire de mesure de la chaleur, au lieu des quantités  $C$  et  $\rho$  qui représentent la chaleur spécifique et la chaleur de vaporisation exprimées en unités mécaniques. Il suffira pour cela de remplacer  $C$  et  $\rho$  par les produits  $Ec$  et  $Er$ .

Si, en outre, nous divisons les équations par  $k$ , de manière à réunir autant que possible les quantités  $E$  et  $k$ , elles se transformeront dans les suivantes, à l'aide desquelles on peut calculer la fraction  $\frac{W}{k}$  et ensuite  $W$  :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{W}{k} &= \frac{E}{k} [r_1 + l_1 c (T_1 - T_3)] - (V - l_1 \sigma) (T_3 g_3 - p_3 + p_0) \\ &+ \varepsilon V \frac{E}{k} \cdot \frac{r_0 - c (T_3 - T_0)}{u_0} \\ (eV - l_1 \sigma) T_2 g_2 &= \frac{E}{k} [r_1 + l_1 c (T_1 - T_2)] \\ &+ \varepsilon V \left( \frac{E}{k} \cdot \frac{r_0 - c (T_2 - T_0)}{u_0} + p_2 - p_0 \right) + l_1 \sigma (p_1 - p_2) \\ (V - l_1 \sigma) g_3 &= (eV - l_1 \sigma) g_2 + \left( l_1 + \frac{\varepsilon V}{u_0} \right) \frac{Ec}{k} \cdot l \frac{T_2}{T_3} \end{aligned} \right. \quad (32)$$

La valeur de la fraction  $\frac{E}{k}$  qui se présente fréquemment dans ces formules est la suivante :

$$\frac{E}{k} = \frac{423,55}{13,596} = 31,1525. \quad (33)$$

### § 19.

#### Détermination des températures $T_2$ et $T_3$ .

La deuxième des équations (32) peut se mettre sous la forme :

$$T_2 g_2 = C + a (t_1 - t_2) - b (p_1 - p_2), \quad (34)$$

où les quantités  $C$ ,  $a$  et  $b$  sont indépendantes de  $t_2$ , puisque :

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \frac{1}{eV - l_1 \sigma} \left[ \frac{E r_1}{k} + \varepsilon V \left( \frac{E}{k} \cdot \frac{r_0 - c(T_1 - T_0)}{u_0} + p_1 - p_0 \right) \right] \\ a = \frac{E}{k} \frac{c \left( l_1 + \frac{\varepsilon V}{u_0} \right)}{eV - l_1 \sigma} \\ b = \frac{\varepsilon V - l_1 \sigma}{eV - l_1 \sigma} \end{array} \right. \quad (34a)$$

Des trois termes qui composent le second membre de l'équation (34), le premier est de beaucoup le plus considérable, et par suite il sera possible de calculer le produit  $T_2 g_2$ , et en même temps la température  $t_2$ , par des approximations successives.

Pour obtenir la première valeur approchée de ce produit, que nous désignerons par  $T'g'$ , nous mettrons dans le second membre  $t_1$  au lieu de  $t_2$ , et  $p_1$  au lieu de  $p_2$ , et nous aurons :

$$T'g' = C. \quad (35)$$

On cherchera dans la table la température  $t'$  correspondante à cette valeur du produit. La seconde valeur approchée s'obtiendra en mettant, dans le second membre de (34), cette température  $t'$  et la pression correspondante  $p'$  au lieu de  $t_2$  et  $p_2$ , ce qui donnera, en tenant compte de l'équation précédente :

$$T''g'' = T'g' + a(t_1 - t') - b(p_1 - p'). \quad (35a)$$

La table donnera la température  $t''$  correspondante à ce produit. Si cette valeur ne représente pas encore avec assez d'exactitude la température cherchée  $t_2$ , on continuera à employer le même procédé. On mettra dans le second membre de (34)  $t''$  et  $p''$  au lieu de

$t_2$  et  $p_2$ , et l'on obtiendra, en ayant égard aux équations précédentes :

$$T'''g''' = T''g'' + a(t' - t'') - b(p' - p''); \quad (35b)$$

et la table donnera la nouvelle valeur  $t'''$  de la température.

Cette méthode peut s'employer indéfiniment ; mais déjà la troisième valeur approchée ne diffère environ que de  $\frac{1}{100}$  de degré de la vraie valeur de  $t_2$ , et la quatrième en diffère de moins de  $\frac{1}{1000}$  de degré.

La troisième des équations (32) se traite tout à fait de la même manière. Si on la divise par  $V - l_1\sigma$ , et que l'on introduise pour la facilité du calcul les logarithmes de Briggs, que nous représenterons par le signe  $\log$ , au lieu des logarithmes naturels représentés par le signe  $l$ , ce qui se fait en introduisant le module  $M$  du premier système comme diviseur, l'équation prendra la forme :

$$g_2 = C + a \log \cdot \frac{T_2}{T_3} \quad (36)$$

où  $C$  et  $a$  ont les valeurs suivantes, indépendantes de  $T_3$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \frac{eV - l_1\sigma}{V - l_1\sigma} g_2 \\ a = \frac{E}{k} \frac{c \left( l_1 + \frac{\varepsilon V}{u_0} \right)}{M (V - l_1\sigma)} \end{array} \right. \quad (36a)$$

Dans l'équation (36), le premier terme du second membre est de nouveau prépondérant, de sorte qu'on peut employer la méthode précédente d'approximations

successives. On remplace d'abord  $T_3$  par  $T_2$ , et l'on obtient comme première valeur approchée de  $g_3$  :

$$g' = C. \quad (37)$$

On cherche dans la table la température correspondante  $t'$  et l'on en déduit la température absolue  $T'$ . On la met au lieu de  $T_3$  dans (36), et l'on obtient :

$$g'' = g' + a \log \frac{T_2}{T'}. \quad (37a)$$

d'où l'on tire  $T''$ . De même on obtient :

$$g''' = g'' + a \log \frac{T'}{T''}, \quad (37b)$$

et ainsi de suite. Quelques calculs de cette nature suffisent également ici, pour arriver à un nombre qui représente la valeur de  $T_3$  avec une grande approximation.

## § 20.

### Détermination des quantités $c$ et $r$ .

Avant de procéder au calcul numérique des équations (32), il reste encore à déterminer les quantités  $c$  et  $r$ .

La quantité  $c$ , c'est-à-dire la chaleur spécifique du liquide, a été regardée comme constante dans les développements qui précèdent. Ce n'est pas complètement exact, puisque cette chaleur spécifique augmente un peu avec la température. Mais si l'on prend la valeur exacte correspondante au milieu de l'intervalle qui



renferme les températures considérées, les écarts ne peuvent pas être considérables. Pour les machines à vapeur on peut prendre 100° comme température moyenne, puisque cette valeur est à peu près également éloignée de la température de la chaudière et de celle du condenseur dans les machines à haute pression. Nous emploierons donc pour l'eau la valeur qui représente, d'après Regnault, sa chaleur spécifique à 100°, c'est-à-dire :

$$c = 1,0130.$$

Pour déterminer  $r$ , nous partirons de l'équation que Regnault a posée pour déterminer la quantité de chaleur totale nécessaire pour élever une unité de poids d'eau de 0° à la température  $t$ , et la convertir en vapeur à cette même température ; cette équation est :

$$\lambda = 606,5 + 0,305 \cdot t.$$

Si l'on remplace  $\lambda$  par la valeur qui correspond à la définition donnée, à savoir  $\int_0^t c dt + r$ , on aura :

$$r = 606,5 + 0,305 \cdot t - \int_0^t c dt.$$

Pour obtenir exactement les valeurs de  $r$  données par Regnault<sup>1</sup>, on devrait remplacer  $c$  en fonction de la température, au moyen de la formule approchée qu'il a établie. Mais je pense que pour le but que nous poursuivons, il suffit de remplacer  $c$  par la valeur constante donnée plus haut. Nous aurons ainsi :

1. *Relation des expériences*, t. I, p. 748.

$$\int_0^t c dt = 1,013 \cdot t,$$

et nous pourrons réunir les deux termes de l'équation précédente qui sont affectés de  $t$  en un seul qui sera :

$$- 0,708 \cdot t.$$

En même temps, nous aurons à modifier un peu le terme constant de cette équation ; nous le déterminerons de telle sorte que la valeur de  $r$  la plus probable, déterminée par l'observation, soit exactement représentée par la formule. A 100°, Regnault a déduit pour  $\lambda$ , de 38 observations, la valeur 636,67. Si nous en déduisons la chaleur nécessaire pour élever l'unité de poids d'eau de 0° à 100°, qui est, d'après Regnault, égale à 100,5 calories, nous aurons, en nous bornant à une décimale :

$$r_{100} = 536,2^1.$$

En employant cette valeur, on obtient pour  $r$  la formule :

$$r = 607 - 0,708 \cdot t. \quad (39)$$

Cette formule a déjà été établie précédemment dans le chapitre VI, § 3, où une petite table a montré clairement la concordance entre les nombres calculés par cette formule et ceux que donne Regnault.

1. Regnault lui-même ne donne pas exactement ce nombre dans sa table, mais bien 536,5 ; cette différence provient de ce que à 100°, au lieu de 636,67, il a pris pour  $\lambda$  en nombre rond 637.

§ 21.

**Forme particulière des équations (32) pour une machine sans détente.**

Pour distinguer les effets des deux modes de dilatation auxquels se rapportent les deux dernières des équations (32), il me paraît utile de considérer d'abord une machine dans laquelle l'un des deux modes seulement se présente. Je commencerai donc par une machine *sans détente*.

Dans ce cas, la quantité  $e$  qui représente le rapport des volumes avant et après la détente est égale à 1, et en même temps  $T_3$  est égal à  $T_2$ ; les équations (32) prendront ainsi une forme plus simple.

La dernière de ces équations devient identique et par suite elle disparaît. Dans la deuxième, le premier membre devient  $(V - l_1\sigma) T_2 g_2$ , tandis que le second ne change pas. Enfin la première prend la forme suivante :

$$\frac{W}{k} = \frac{E}{k} \left[ r_1 + l_1 c (T_1 - T_2) \right] - (V - l_1\sigma) (T_2 g_2 - p_2 + p_0) + \varepsilon V \frac{E}{k} \frac{r_0 - c (T_2 - T_0)}{u_0} .$$

Si l'on y remplace la quantité  $(V - l_1\sigma) T_2 g_2$  par l'expression qui se trouve dans le second membre de la deuxième équation, tous les termes qui renferment le facteur  $\frac{E}{k}$  et deux des termes qui contiennent le facteur

$l_1\sigma$  s'entre-détruisent, et les termes restants peuvent se grouper en deux produits. Les deux équations deviennent ainsi :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{W}{k} &= V(1 - \varepsilon)(p_2 - p_0) - l_1\sigma(p_1 - p_0). \\ (V - l_1\sigma)T_2g_2 &= \frac{E}{k} \left[ r_1 + l_1c(T_1 - T_2) \right] \\ &+ \varepsilon V \left( \frac{E}{k} \cdot \frac{r_0 - c(T_2 - T_0)}{u_0} + p_2 - p_0 \right) + l_1\sigma(p_1 - p_2). \end{aligned} \right. \quad (40)$$

La première de ces équations est précisément celle que donne la théorie de Pambour, si l'on fait dans (18)  $e = 1$ , et si, au moyen de l'équation (12) (après y avoir fait  $e = 1$  et  $\frac{v'}{m} = V$ ), on élimine la quantité B en introduisant le volume V. La différence gît donc tout entière dans la seconde équation qui a remplacé la relation simple adoptée par Pambour entre le volume et la pression.

## § 22.

### Calcul numérique d'une telle machine.

Prenons 0,05 pour la valeur de la quantité  $\varepsilon$  qui représente, dans ces équations, le rapport de l'espace nuisible à l'espace total que peut occuper la vapeur. La masse de liquide que la vapeur entraîne avec elle dans le cylindre est variable dans les différentes machines. Pambour dit que, dans les locomotives, elle comporte en moyenne les 0,25 ; dans les machines fixes, au

contraire, beaucoup moins, peut-être les 0,05 de la masse totale. Nous adopterons ce dernier chiffre dans notre exemple, de sorte que le rapport de la masse totale qui entre dans le cylindre, à sa partie gazeuse, sera de 1 à 0,95. Prenons la tension dans la chaudière égale à 5 atmosphères, la température correspondante étant 152°,22, et supposons que la machine n'ait pas de condenseur, ou, ce qui revient au même, que la pression dans le condenseur soit d'une atmosphère. La contre-pression moyenne dans le cylindre est alors supérieure à une atmosphère. Dans les locomotives, la différence peut être considérable à cause de circonstances particulières ; dans les machines fixes, elle l'est beaucoup moins. Pambour l'a complètement négligée dans ses calculs numériques relatifs aux machines fixes sans condensation ; et, comme il ne s'agit ici que de comparer les nouvelles formules avec celles de Pambour, nous suivrons son exemple et nous ferons  $p_0 =$  une atmosphère.

Nous aurons donc à substituer dans les équations (40) les valeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = 0,05 \\ l_1 = \frac{1}{0,95} = 1,053 \\ p_1 = 3800 \\ p_0 = 760 \end{array} \right. \quad (41)$$

Si nous joignons à ces valeurs les deux suivantes, qui sont constantes dans tous les cas :

$$k = 13,596$$

$$\sigma = 0,001,$$

il n'y aura, outre la quantité cherchée  $W$ , d'autre inconnue que  $V$  et  $p_2$  dans la première des équations (40).

§ 23.

**Recherche de la plus petite valeur possible de  $V$  et du travail correspondant.**

Nous avons maintenant à rechercher tout d'abord quelle est la *plus petite valeur possible* de  $V$ .

Cette valeur répond au cas où la vapeur a la même tension dans le cylindre que dans la chaudière, et, par suite, il suffit, pour la trouver, de remplacer  $p_2$  par  $p_1$  dans la dernière des équations (40). Nous obtiendrons ainsi :

$$V = \frac{\frac{Er_1}{k} + l_1 \sigma \cdot T_1 g_1}{T_1 g_1 - \varepsilon \left( \frac{E}{k} \cdot \frac{r_0 - c (T_1 - T_0)}{u_0} + p_1 - p_0 \right)} \quad (42)$$

Pour donner un exemple de l'influence de l'espace nuisible, j'ai calculé deux valeurs de cette expression ; la première pour le cas où il n'y aurait pas d'espace nuisible, et où, par suite,  $\varepsilon = 0$  ; la seconde dans l'hypothèse que nous avons faite que  $\varepsilon = 0,05$ . Ces deux valeurs, exprimées en fractions de mètre cube, sont, pour 1 kilogramme de vapeur sortant de la chaudière :

0,3637 et 0,3690.

Voici les raisons pour lesquelles la dernière valeur est plus grande que la première : d'abord la vapeur pénètre avec une grande vitesse dans l'espace nuisible et

la force vive de ce mouvement se transforme en chaleur, qui vaporise une partie de l'eau entraînée ; ensuite la vapeur qui se trouve déjà dans l'espace nuisible avant l'admission contribue à augmenter encore la quantité totale de vapeur.

Si l'on substitue les deux valeurs trouvées pour  $V$ , dans la première des équations (40), en y faisant encore  $\varepsilon = 0$  ou  $\varepsilon = 0,05$ , on obtiendra, pour les quantités de travail exprimées en kilogrammètres :

14990 et 14450.

D'après la théorie de Pambour, peu importe à la détermination du volume qu'une partie de celui-ci soit occupée ou non par l'espace nuisible ; il se trouve dans les deux cas déterminé par la même équation (11<sub>b</sub>), si l'on y remplace  $p$  par la valeur particulière  $p_1$ . On a ainsi :

0,3883.

Cette valeur est plus grande que celle que nous avons trouvée précédemment 0,3637 pour la même quantité de vapeur, parce qu'en général on a adopté jusqu'au jourd'hui, pour le volume de la vapeur à son maximum de densité, une valeur plus grande que celle que donne la théorie mécanique de la chaleur ; et l'équation (11<sub>b</sub>) exprime cette hypothèse.

Si l'on détermine, au moyen de ce volume, la quantité de travail dans les deux hypothèses :  $\varepsilon = 0$  ou  $\varepsilon = 0,05$ , on trouve :

16000 ou 15200.

Comme la comparaison des volumes le faisait supposer, ces quantités sont toutes deux plus grandes que celles

que nous avons trouvées, mais non dans le même rapport ; la perte de travail occasionnée par l'espace nuisible est moindre, d'après les équations que nous avons développées, que d'après la théorie de Pambour.

### § 24.

#### Calcul du travail pour d'autres valeurs de V.

Comme résultat des expériences qu'il a faites sur une machine de cette espèce, Pambour a trouvé que le rapport de la vitesse réelle à la vitesse minimum calculée, d'après sa théorie, pour la même puissance vaporisatrice et la même pression dans la chaudière, était, dans une première expérience, de 1,275 : 1 ; dans une seconde, avec une charge moindre, de 1,70 : 1. A ces vitesses répondraient pour notre cas les volumes 0,495 et 0,660. Pour traiter un exemple de la détermination du travail, nous choisirons une vitesse intermédiaire, et nous ferons en chiffres ronds :

$$V = 0,6.$$

Il s'agit d'abord de déterminer la température  $t_2$  correspondante à cette valeur de V. Nous nous servirons dans ce but de l'équation (34), qui prendra la forme particulière :

$$T_2 g_2 = 26577 + 56,42 \cdot (t_1 - t_2) - 0,0483 \cdot (p_1 - p_2). \quad (43)$$

Si l'on effectue, au moyen de cette équation, la détermination successive de  $t_2$  indiquée au § 19, on obtiendra les valeurs approchées :



$$t' = 133^{\circ},01$$

$$t'' = 134,43$$

$$t''' = 134,32$$

$$t'''' = 134,33.$$

Les valeurs suivantes ne différeraient de la dernière que par des décimales d'ordre supérieur, et si nous nous contentons de deux décimales, nous pouvons regarder la dernière valeur comme exacte. La pression correspondante est :

$$p_2 = 2308,30.$$

Si l'on remplace ces valeurs de  $V$  et de  $p_2$  ainsi que celles établies au § 22, dans la première des équations (40), on obtient :

$$W = 11960.$$

L'équation (18) de Pambour donne, pour le même volume 0,6, le travail :

$$W = 12520.$$

Pour mieux faire voir la dépendance entre le volume et le travail, et en même temps la différence qui existe sous ce rapport entre la théorie de Pambour et la mienne, j'ai effectué le même calcul pour une série croissante de valeurs du volume. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant. La première ligne horizontale, séparée des autres par un trait, renferme les valeurs trouvées pour une machine sans espace nuisible. Le reste du tableau est facile à interpréter.

V	$t_2$	W	D'après Pambour.	
			V	W
0,3637	152°,22	14990	0,3883	16000
0,3690	152°,22	14450	0,3883	15200
0,4	149,12	14100	0,4	15050
0,5	140,83	13020	0,5	13780
0,6	134,33	11960	0,6	12520
0,7	129,03	10910	0,7	11250
0,8	124,55	9880	0,8	9980
0,9	120,72	8860	0,9	8710
1,0	117,36	7840	1,0	7440

On voit que les quantités de travail calculées d'après la théorie de Pambour décroissent plus vite, quand les volumes augmentent, que celles que donnent nos équations ; tandis qu'au commencement elles sont sensiblement plus grandes, elles s'en rapprochent peu à peu, et finissent même par devenir plus petites. Ce fait s'explique par ce motif que, d'après la théorie de Pambour, c'est toujours la même masse qui reste gazeuse pendant la dilatation qui accompagne l'admission ; d'après la nôtre, au contraire, une partie du liquide entraîné se convertit en vapeur, et cette partie est d'autant plus considérable que la dilatation est plus grande.

§ 25.

**Travail d'une machine à détente pour une valeur  
déterminée de  $V$ .**

Traisons de la même manière le cas d'une machine à détente, et, de plus, à condensation.

Nous admettrons que la détente commence au moment où le piston a parcouru le tiers de sa course. Nous aurons pour déterminer  $e$  l'équation :

$$e - \varepsilon = \frac{1}{3} (1 - \varepsilon) ;$$

d'où résulte, en conservant pour  $\varepsilon$  la valeur 0,05 :

$$e = \frac{1,1}{3} = 0,3666\dots$$

Soit, comme précédemment, 5 atmosphères la pression dans la chaudière. Quant au condenseur, on pourrait, par une bonne disposition, maintenir sa tension à un dixième d'atmosphère. Mais, comme elle n'est pas toujours aussi faible, et qu'en outre la contre-pression dans le cylindre lui-même est un peu supérieure, nous prendrons, pour contre-pression moyenne  $p_0 = \frac{1}{5}$  d'atmosphère en nombre rond, ou 152 millimètres, tension à laquelle répond la température de 60°,46. Conservant enfin pour  $l_1$  la valeur précédente, nous aurons, dans cet exemple, à faire usage des quantités :

$$\left\{ \begin{array}{l} e = 0,36667 \\ \varepsilon = 0,05 \\ t_1 = 1,053 \\ p_1 = 3800 \\ p_o = 152. \end{array} \right. \quad (44)$$

Pour calculer le travail, il suffit de connaître la valeur de  $V$ . Afin de pouvoir nous guider dans le choix de cette valeur, nous en chercherons d'abord le minimum. On le trouve, comme pour les machines sans détente, en remplaçant  $p_2$  par  $p_1$  dans la seconde des équations (32), et transformant de même les autres quantités dépendantes de  $p$ . De cette manière on obtient, pour le cas qui nous occupe, la valeur :

$$1,010.$$

Partant de là, nous supposerons en premier lieu que la vitesse réelle de la machine surpasse la plus petite vitesse possible, à peu près dans le rapport de 3 à 2, et nous poserons en nombre rond :

$$V = 1,5;$$

c'est pour cette vitesse que nous allons déterminer le travail.

Avant tout, il faudra, par la substitution de cette valeur de  $V$  dans les deux dernières des équations (32), déterminer les températures  $t_2$  et  $t_3$ . La détermination de  $t_2$  a déjà été exposée en détail pour le cas d'une machine sans condensation ; et, comme le cas actuel ne diffère de celui-là qu'en ce que la quantité  $e$ , qui était égale à 1, a ici une autre valeur, je ne reviendrai plus sur ce calcul, et j'en donnerai immédiatement le résultat :

$$t_2 = 137^{\circ},43.$$

L'équation (36) qui sert à déterminer  $t_3$  prendra la forme :

$$g_3 = 26,604 + 51,515 \log \frac{T_2}{T_3}. \quad (45)$$

D'où l'on déduit par approximations successives :

$$t' = 99^{\circ},24$$

$$t'' = 101,93$$

$$t''' = 101,74$$

$$t'''' = 101,76.$$

Comme les valeurs suivantes ne différeront de cette dernière que par les décimales d'ordre supérieur, nous la regarderons comme la véritable valeur de  $t_3$ , et nous la remplacerons, ainsi que les valeurs connues de  $t_1$  et  $t_0$ , dans la première des équations (32). Nous aurons ainsi :

$$W = 31080.$$

Si l'on calcule le travail, pour la même valeur de  $V$ , d'après l'équation (18) de Pambour, en ayant soin de tirer les valeurs de  $B$  et  $b$ , non de l'équation (11<sub>b</sub>) relative aux machines sans condensation, mais de (11<sub>a</sub>) qui s'applique aux machines à condensation, on trouvera :

$$W = 32640.$$

§ 26.

**Comparaison de différents cas qui peuvent se présenter dans la  
marche de la machine.**

J'ai calculé le travail pour les volumes 1,2, 1,8 et 2,1 de la même manière que pour 1,5. En outre, pour montrer par un exemple l'influence que les diverses imperfections de la machine exercent sur la grandeur du travail, j'ai encore considéré les cas suivants :

1° Le cas d'une machine sans espace nuisible, où la pression dans le cylindre pendant l'admission est la même que dans la chaudière, et où la détente est en outre poussée à un point tel que la pression descende de  $p_1$  jusqu'à  $p_0$ . En admettant que  $p_0$  est exactement la tension du condenseur, nous aurons ainsi le cas auquel se rapporte l'équation (9); et qui fournit le plus grand travail possible, pour une quantité de chaleur donnée, les températures auxquelles la machine reçoit ou restitue de la chaleur étant supposées fixées d'avance.

2° Le cas d'une machine sans espace nuisible, où la pression dans le cylindre est encore la même que dans la chaudière, mais où la détente est seulement telle que le volume croît dans le rapport de  $e$  à 1. Tel est le cas de l'équation (6), à cette différence près que dans celle-ci, on a supposé connue la variation de température due à l'expansion, tandis que, dans le cas qui nous occupe, l'expansion est donnée en volume et doit servir à déterminer la variation de température.

3° Le cas d'une machine avec un espace nuisible, et une détente incomplète, où la seule des circonstances favorables précédentes, qui subsiste encore, est que la

pression de la vapeur dans le cylindre pendant l'admission est la même que dans la chaudière, de sorte que son volume est le plus petit possible.

A ce cas se lient ceux que nous avons déjà mentionnés, et dans lesquels cette dernière circonstance disparaît aussi, puisque le volume, au lieu d'avoir la plus petite valeur possible, aura d'autres valeurs données.

J'ai également effectué les calculs d'après la théorie de Pambour pour tous ces cas, à l'exception du premier, pour lequel les équations (11<sub>a</sub>) et (11<sub>b</sub>) sont insuffisantes ; car celle des deux, qui s'applique à la pression la plus faible, ne convient que quand celle-ci descend jusqu'à une demi ou un tiers d'atmosphère tout au plus, tandis que dans notre cas la pression doit s'abaisser à un cinquième d'atmosphère.

Les valeurs déduites de nos équations pour ce premier cas sont :

Volume avant la détente.	Volume après la détente.	W
0,3637	6,345	50460

Pour tous les autres cas, les résultats sont consignés dans le tableau suivant ; ceux qui se rapportent à une machine sans espace nuisible sont séparés des autres par un trait. Je n'ai donné les valeurs du volume qu'après la détente, parce que les valeurs avant l'expansion s'en déduisent immédiatement en ce qu'elles sont, dans tous les cas, plus faibles dans le rapport de  $e$  à 1 ou de 0,36667 à 1.

V	$t_2$	$t_3$	W	D'après Pambour.	
				V	W
0,992	152°,22	113°,71	34300	1,032	36650
1,010	152°,22	113°,68	32430	1,032	34090
1,2	145,63	108,38	31870	1,2	33570
1,5	137,43	101,76	31080	1,5	32640
1,8	131,02	96,55	30280	1,8	31710
2,1	125,79	92,30	29490	2,1	30780

§ 27.

**Réduction de la valeur du travail à une calorie fournie  
par la source de chaleur.**

Les quantités de travail consignées dans ce tableau, ainsi que celles du tableau précédent relatif aux machines sans condensation, se rapportent à un kilogr. de vapeur fournie par la chaudière. Il est aisé d'en déduire le travail produit par une *calorie* fournie par la source de chaleur ; en effet, on peut calculer au moyen des données précédentes la quantité de chaleur nécessaire pour élever la masse  $l_1$  (un peu supérieure à 1 kilog), de la température à laquelle elle entre dans la chaudière à la température de celle-ci, et pour convertir un kilogr. d'eau en vapeur à cette dernière température.



§ 28.

**Manière d'avoir égard au frottement.**

Pour terminer, j'ajouterai quelques mots sur le frottement ; je me bornerai à me justifier de n'y avoir pas eu égard dans les équations qui précèdent, et je ferai voir qu'au lieu de faire entrer le frottement, comme Pambour, dans les premières expressions générales du travail, on peut l'introduire par la suite d'après les mêmes principes ; ce procédé a déjà du reste été employé par d'autres auteurs.

On peut classer de la manière suivante les résistances que la machine doit vaincre pendant la marche : 1<sup>o</sup> La résistance extérieure, qui constitue le travail *utile*, et que Pambour appelle la *charge* de la machine. 2<sup>o</sup> Les résistances qui proviennent de la machine même, de sorte que le travail employé à les vaincre n'est pas extérieurement utile. Ce sont toutes ces résistances que nous comprenons sous le nom de *frottement*, quoiqu'elles en renferment d'autres que des frottements proprement dits, surtout les résistances des pompes, à l'exception de celle qui alimente la chaudière et dont nous avons déjà tenu compte précédemment.

Pambour introduit ces deux espèces de résistances comme des forces qui s'opposent au mouvement du piston ; pour pouvoir les ajouter à la pression de la vapeur qui agit sur les deux faces, il les rapporte, comme la pression elle-même, à l'unité de surface du piston. C'est dans ce sens que la lettre R représente la charge.

Quant au frottement, il y a encore une différence

dont il faut tenir compte. Le frottement en effet n'a pas une valeur constante pour la même machine, mais il croît avec la charge. Pambour le décompose donc en deux parties, celle qui est relative à la marche de la machine à vide, et celle qui provient de la charge. Il admet que cette dernière partie est proportionnelle à la charge. Il représente par suite le frottement, rapporté à l'unité de surface du piston, par :

$$f + \delta \cdot R,$$

où  $f$  et  $\delta$  sont des quantités qui dépendent de la disposition et des dimensions de la machine, mais qui sont constantes d'après Pambour pour une même machine.

Nous pouvons actuellement considérer le travail de ces *forces résistantes* au lieu du travail de la *force motrice* de la vapeur, car le travail positif de celle-ci doit être égal au travail négatif des autres, sans quoi il y aurait accélération ou retard dans la marche de la machine, ce qui est contraire à l'hypothèse faite, que la marche est uniforme. La surface du piston décrit, pendant qu'une unité de poids de vapeur entre dans le cylindre, l'espace  $(1 - \epsilon) V$ , et l'on obtient par suite pour le travail  $W$  l'expression :

$$W = (1 - \epsilon) V [(1 + \delta) R + f].$$

La partie *utile* de ce travail, que nous désignerons par  $(W)$ , sera représentée par :

$$(W) = (1 - \epsilon) V \cdot R.$$

Éliminant  $R$  au moyen de l'équation précédente, on obtient :

$$(W) = \frac{W - (1 - \epsilon) V \cdot f}{1 + \delta}. \quad (46)$$

Au moyen de cette équation on pourra, puisque la quantité  $V$  est censée connue, déduire du travail total  $W$  le travail utile ( $W$ ), si  $f$  et  $\delta$  sont donnés.

Je n'indiquerai pas la manière dont Pambour détermine ces quantités, parce qu'elle repose sur des bases trop peu sûres, et que, du reste, le frottement est étranger à l'objet de ce chapitre.

### § 29.

#### **Considérations générales sur les phénomènes qui ont lieu dans les machines thermodynamiques et réduction de ces phénomènes à un cycle fermé.**

Après que, dans l'étude précédente de la machine à vapeur, nous avons considéré successivement tous les phénomènes qui y ont leur siège, en déterminant pour chacun d'eux les quantités de travail effectuées, positives ou négatives, et que nous avons ensuite réuni celles-ci en une somme algébrique, nous considérerons les machines thermodynamiques à un point de vue plus général.

Lorsqu'on dit que *la chaleur fait marcher une machine*, cette expression ne se rapporte naturellement pas à la chaleur elle-même, mais elle signifie qu'une matière qui fait partie de cette machine met ses organes en mouvement par suite des modifications qu'elle éprouve de la part de la chaleur. Nous la nommerons *matière médiatrice de l'action de la chaleur*.

Lorsqu'une machine qui travaille d'une manière continue a une marche régulière, toutes les modifications qui s'y présentent sont périodiques, de sorte que l'état

dans lequel se trouve la machine avec toutes ses parties, à un instant déterminé, se reproduit régulièrement à des intervalles égaux. D'après cela, la matière médiatrice doit se trouver dans la machine, après ces intervalles, dans la même quantité et dans le même état. Cette condition peut être remplie de deux manières.

D'abord, la quantité de cette matière qui se trouvait originairement dans la machine peut rester toujours la même ; dans ce cas, les changements d'état qu'elle éprouve pendant la marche, doivent avoir lieu de telle sorte qu'à la fin de la période elle se retrouve dans son état initial, et recommence alors de nouveau le même cycle de modifications.

En second lieu, la machine peut rejeter au dehors la matière qui a produit son effet pendant une période, et recevoir chaque fois tout autant de matière de même espèce.

C'est ce dernier procédé qui se rencontre le plus fréquemment dans les machines qu'emploie l'industrie. Il est usité par exemple dans les machines caloriques à air telles qu'on les construit aujourd'hui ; après chaque coup de piston l'air qui a agi dans le cylindre moteur s'échappe dans l'atmosphère, et il est remplacé dans le cylindre alimentaire par une quantité égale. Il en est de même dans les machines à vapeur sans condensation, où la vapeur s'échappe aussi du cylindre dans l'atmosphère, et où une nouvelle quantité d'eau se rend d'un réservoir dans la chaudière.

Enfin, ce procédé trouve encore une application partielle dans les machines à condensation de la disposition ordinaire. A la vérité, l'eau qui provient de la vapeur condensée est en partie renvoyée à la chaudière, mais non entièrement, puisqu'elle est mêlée à l'eau d'injection qui s'introduit aussi en partie dans la chaudière. La

partie de l'eau qui provient de la condensation, et qui n'est pas employée de nouveau, doit être rejetée en même temps que l'autre partie de l'eau d'injection.

Le premier procédé a trouvé une application dans les machines à vapeur qui sont mues par deux vapeurs différentes, comme la vapeur d'eau et la vapeur d'éther<sup>1</sup>. Dans celles-ci, la vapeur d'eau n'est condensée que par le contact avec des tuyaux métalliques qui sont intérieurement remplis d'éther liquide, et elle est ensuite renvoyée complètement à la chaudière. De même la vapeur d'éther est condensée dans des tuyaux métalliques dont la surface extérieure seule est en contact avec de l'eau froide ; et l'éther liquide est renvoyé par une pompe dans la chambre où il se vaporise de nouveau. Il n'est donc nécessaire, pour obtenir une marche régulière, que d'ajouter autant d'eau ou d'éther qu'il peut s'en échapper par les fuites, à cause de l'imperfection de la construction.

Dans une machine de cette espèce, où la même masse de matière est toujours employée à nouveau, les différentes transformations qu'elle subit pendant une période doivent former, pour employer l'expression que j'ai choisie dans mes mémoires, un *cycle fermé*.

Les autres machines, dans lesquelles de la matière est périodiquement reçue et rejetée, ne sont pas nécessairement soumises à cette condition. Néanmoins elles peuvent aussi la remplir, pourvu que les masses quittent la machine dans le même état où elles y sont entrées. Tel est le cas des machines à condensation dans lesquelles l'eau est rejetée du condenseur à l'état liquide et à la même température à laquelle elle avait été introduite du condenseur dans la chaudière. On ne tient

1. *Annales des mines*, t. IV (1853), p. 203 et 281.

pas compte ici de l'eau de condensation qui entre froide dans le condenseur et en sort chaude, parce qu'elle n'appartient pas à la matière médiatrice, mais qu'elle ne sert que comme source négative de chaleur :

Dans d'autres machines, la matière médiatrice se trouve, à l'échappement, dans un autre état qu'à l'introduction. Les machines caloriques à air, par exemple, même lorsqu'elles sont munies d'un régénérateur, expulsent l'air dans l'atmosphère à une température supérieure à celle qu'il avait d'abord ; et les machines à vapeur sans condensation reçoivent de l'eau à l'état liquide, et la rejettent à l'état de vapeur. Dans ces cas, à la vérité, il ne se présente pas de véritable cycle fermé ; cependant on peut imaginer qu'à côté de la machine actuelle il s'en trouve une autre qui reprenne la masse sortie de la première, la replace d'une manière quelconque dans son état initial, et la laisse ensuite s'échapper. Ces deux machines réunies peuvent être alors regardées comme une seule machine qui satisfait de nouveau à la condition précédente. Dans bien des cas, on peut imaginer la machine ainsi complétée, sans qu'il en résulte une plus grande complication dans les recherches. C'est ainsi qu'on peut remplacer par la pensée une machine sans condensation, qui serait alimentée par de l'eau à 100°, par une machine à condensation dans laquelle la température du condenseur serait de 100°.

D'après cela, en supposant que les machines pour lesquelles la condition précédente n'est pas remplie d'elle-même, soient complétées de cette manière, on pourra appliquer à toutes les machines thermodynamiques les principes trouvés pour les cycles fermés ; de cette manière on arrivera à quelques conclusions qui seront tout à fait indépendantes des circonstances particulières relatives aux différents systèmes de machines.

§ 30.

**Équations relatives au travail effectué dans un cycle  
fermé quelconque.**

Conformément aux développements antérieurs, on peut appliquer à tout cycle fermé les deux équations suivantes qui sont les expressions analytiques des deux principes fondamentaux, le second de ceux-ci ayant été étendu aux modifications non réversibles :

$$\left. \begin{aligned} W &= Q \\ \int \frac{dQ}{T} &= -N. \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

N représente ici la transformation non compensée qui a eu lieu pendant le cycle fermé ; elle ne peut être que positive et elle devient nulle dans un cycle fermé réversible.

Appliquons ces équations au cycle fermé qui a lieu pendant une période dans la machine thermodynamique ; on voit tout d'abord que, si l'on donne la quantité totale de chaleur que la matière médiatrice a reçue pendant ce temps, le travail sera immédiatement déterminé par la première équation, sans qu'on ait besoin de connaître la nature des phénomènes dont se compose le cycle fermé.

On peut aussi déduire le travail, avec la même généralité, d'autres données, au moyen de la combinaison des deux équations.

Admettons que toutes les quantités de chaleur que le corps variable reçoit l'une après l'autre soient données,

ainsi que les températures qu'il possède au moment où il les reçoit ; et supposons qu'il n'y ait qu'une température  $T_0$  à laquelle le corps reçoive ou émette une certaine quantité de chaleur dont la grandeur n'est pas connue d'avance. Soient  $Q_1$  la somme de toutes les quantités de chaleur connues,  $Q_0$  la quantité inconnue.

On décomposera l'intégrale qui entre dans la seconde équation en deux parties, dont l'une s'étend à la quantité de chaleur  $Q_1$  et l'autre à la quantité inconnue  $Q_0$ . Dans cette dernière partie,  $T$  ayant une valeur constante  $T_0$ , l'intégration s'effectue immédiatement et donne l'expression :

$$\frac{Q_0}{T_0}.$$

Par là, la seconde équation devient :

$$\int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = -N,$$

d'où il résulte :

$$Q_0 = -T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 \cdot N.$$

En outre, puisque dans ce cas  $Q = Q_1 + Q_0$ , on aura, d'après la 1<sup>re</sup> équation :

$$W = Q_1 + Q_0.$$

En substituant pour  $Q_0$  la valeur trouvée précédemment, il vient :

$$W = Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_0 N. \quad (48)$$



Si l'on suppose, comme cas particulier, que tout le cycle fermé soit réversible, on aura, d'après ce qui précède,  $N = 0$ , et par suite l'équation précédente deviendra :

$$W = Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}. \quad (49)$$

Cette expression ne diffère de la précédente que par le terme  $- T_0 N$ . Or, comme  $N$  ne peut être que positif, ce terme sera nécessairement négatif ; il résulte de là, comme il était du reste facile de le prévoir, que sous les conditions précédentes relatives à la communication de la chaleur, on obtient le plus grand travail possible lorsque tout le cycle fermé est réversible, et que chaque circonstance qui a pour effet d'empêcher qu'un des phénomènes du cycle fermé soit réversible, diminue la quantité de travail :

L'équation (48) conduit à la valeur cherchée du travail par une voie toute différente de la voie ordinaire ; elle ne détermine pas en particulier les quantités de travail effectuées pendant les différents phénomènes, pour en faire ensuite la somme ; mais elle part du maximum du travail, et en retranche les pertes qui proviennent des diverses défauts de l'opération. On peut désigner ce procédé sous le nom de *procédé par soustraction*.

Si nous posons, relativement à la communication de la chaleur, la condition que la quantité totale de chaleur  $Q_1$  est transmise au corps à une température constante  $T_1$ , la partie de l'intégrale qui renferme cette quantité de chaleur se détermine immédiatement et donne :

$$\frac{Q_1}{T_1}.$$

L'équation (49) qui donne le maximum de travail devient ainsi :

$$W = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (50)$$

### § 31.

#### **Application des équations précédentes au cas limite, dans lequel le cycle fermé de la machine à vapeur est réversible.**

Parmi les cas que nous avons considérés dans l'étude de la marche de la machine à vapeur, il se présente un cas limite, qui ne peut en réalité jamais être atteint, mais dont on cherche à se rapprocher le plus possible ; c'est celui où il n'y a pas d'espace nuisible, où, en outre, la pression dans le cylindre est la même que dans la chaudière ou dans le condenseur suivant le cas, et où enfin la détente est poussée assez loin pour que la vapeur se refroidisse de la température de la chaudière jusqu'à celle du condenseur.

Dans ce cas, le cycle fermé est réversible dans toutes ses parties. On peut imaginer que la vaporisation s'effectue dans le condenseur à la température  $T_2$ , et que la masse  $M$ , dont la partie  $m_0$  est gazeuse, et la partie  $M - m_0$  liquide, entre dans le cylindre et fasse monter le piston ; qu'ensuite, tandis que celui-ci descend, la vapeur se comprime jusqu'au moment où sa température remonte à  $T_1$ , et soit alors refoulée dans la chaudière ; qu'enfin, au moyen de la petite pompe, la

masse liquide  $M$  soit renvoyée de la chaudière dans le condenseur, où elle redescend à la température initiale  $T_0$ . Dans cette opération, la matière médiatrice repasse par les mêmes états que précédemment, mais en sens inverse. Les gains et les pertes de chaleur ont lieu en sens opposé, mais leurs grandeurs restent les mêmes, ainsi que les températures correspondantes de la masse, et toutes les quantités de travail ont des signes contraires, mais les mêmes valeurs numériques.

Il résulte de là que dans ce cas il n'y a pas, dans le cycle fermé, de transformation non compensée. Par suite on devra faire  $N = 0$  dans l'équation (48) et l'on obtient ainsi l'équation (49) déjà trouvée, dans laquelle il suffit de changer  $W$  en  $W'$  pour conserver la même notation que précédemment :

$$W' = Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}.$$

$Q_1$  représente, dans ce cas, la quantité de chaleur communiquée à la masse  $M$  dans la chaudière pour l'élever de la température  $T_0$  à  $T_1$  et en vaporiser ensuite la partie  $m_1$  ; par suite :

$$Q_1 = m_1 \rho_1 + MC (T_1 - T_0). \quad (51)$$

Dans la détermination de l'intégrale  $\int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T}$ , il faut considérer d'une manière particulière les deux quantités de chaleur  $MC (T_1 - T_0)$  et  $m_1 \rho_1$  contenues dans  $Q_1$ . Pour la première partie de l'intégrale, on mettra l'élément de chaleur  $dQ$  sous la forme  $MCdT$ , et l'on obtiendra pour cette partie :

$$MC \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} = MC \, l \, \frac{T_1}{T_0}.$$

Pendant que la masse reçoit la dernière quantité de chaleur, sa température reste constante et égale à  $T_1$ , et par suite la partie de l'intégrale relative à cette quantité de chaleur est tout simplement :

$$\frac{m_1 \rho_1}{T_1}$$

En remplaçant ces valeurs dans l'expression précédente, elle devient :

$$\begin{aligned} W' &= m_1 \rho_1 + MC (T_1 - T_0) - T_0 \left( \frac{m_1 \rho_1}{T_1} + MC \, l \, \frac{T_1}{T_0} \right) \\ &= m_1 \rho_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1} + MC \left( T_1 - T_0 + T_0 \, l \, \frac{T_0}{T_1} \right). \end{aligned}$$

Nous retombons ainsi sur l'équation (9) que nous avons obtenue dans les §§ 4 et 5, par la détermination successive des quantités de travail effectuées pendant le cycle fermé.

### § 32.

#### Autre forme de la dernière expression.

Dans le paragraphe précédent, nous avons déjà mentionné que, dans la détermination du travail, les deux quantités de chaleur  $m_1 \rho_1$  et  $MC (T_1 - T_0)$  qui d'après l'équation (51) forment la quantité  $Q_1$ , doivent être traitées différemment, parce que la première est

communiquée à la matière médiatrice de la chaleur à une température déterminée  $T_1$ , tandis que la deuxième l'est à une température nécessairement croissante de  $T_0$  à  $T_1$ . Aussi, ces deux quantités de chaleur se présentent d'une manière différente dans l'expression du travail, ainsi qu'on le voit bien plus clairement encore, si l'on écrit la dernière équation sous la forme suivante :

$$W' = m_1 \rho_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1} + MC (T_1 - T_0) \left( 1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0} \ln \frac{T_0}{T_1} \right). \quad (52)$$

La quantité de chaleur  $m_1 \rho_1$  est ici multipliée par le facteur qui se rencontre dans l'équation (50), savoir :

$$\frac{T_1 - T_0}{T_1},$$

et l'autre quantité de chaleur  $MC (T_1 - T_0)$  se présente avec le facteur :

$$1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0} \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

Pour pouvoir comparer plus aisément entre eux ces deux facteurs, nous transformerons un peu le dernier. Posant pour abrégier :

$$z = \frac{T_1 - T_0}{T_1}, \quad (53)$$

Nous aurons :

$$\frac{T_0}{T_1 - T_0} = \frac{1 - z}{z},$$

$$\frac{T_0}{T_1} = 1 - z.$$

Nous obtenons par suite :

$$\begin{aligned} 1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0} l \frac{T_0}{T_1} &= 1 + \frac{1-z}{z} l(1-z) \\ &= 1 - \frac{1-z}{z} z \left( \frac{z}{1} + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{3} + \text{etc.} \right) \\ &= \frac{z}{1.2} + \frac{z^2}{2.3} + \frac{z^3}{3.4} + \text{etc.} \end{aligned}$$

De cette manière, l'équation (52) ou (9) devient :

$$W' = m_1 \rho_1 \cdot z + MC(T_1 - T_0) z \cdot \left( \frac{1}{1.2} + \frac{z}{2.3} + \frac{z^2}{3.4} + \text{etc.} \right). \quad (54)$$

La valeur de la série indéfinie entre parenthèses, qui distingue le facteur de MC ( $T_1 - T_0$ ) de celui de  $m_1 \rho_1$ , varie, comme il est facile de le voir, entre  $\frac{1}{2}$  et 1, lorsque  $z$  varie entre 0 et 1.

Puisque, dans toutes les machines à vapeur existantes, des deux parties constitutives de la quantité de chaleur communiquée  $Q_1$ , la première  $m_1 \rho_1$  est considérablement plus grande que la dernière MC ( $T_1 - T_0$ ), l'équation précédente montre clairement que le travail  $W'$  n'est guère plus petit que le produit  $Q_1 z$  ou que :

$$Q_1 \frac{T_1 - T_0}{T_1},$$

en remplaçant  $z$  par sa valeur.

Pour donner une idée plus précise de la grandeur  $W'$  déterminée par l'équation (52), je l'ai calculée pour quelques cas pris pour exemples. La température du condenseur est fixée à 50° C., celle de la chaudière est supposée de 110°, 150°, ou 180° C.; la première de ces températures correspond à peu près à celle des

machines à basse pression, la seconde à celle des machines ordinaires à haute pression, la dernière est environ la limite des températures employées jusqu'ici dans les machines à vapeur. Pour ces différents cas, j'ai déduit les valeurs de  $W'$  de la formule (52). Ensuite, j'ai calculé les valeurs correspondantes de  $Q_1$ , c'est-à-dire de la quantité de chaleur qui doit être communiquée à la masse d'eau pour l'échauffer de  $t_0$  à  $t_1$ , et en transformer à cette température la partie  $m_1 = 0,95M$  en vapeur ; à l'aide de cette quantité, j'ai formé la fraction  $\frac{W'}{Q_1}$ . Les valeurs de cette dernière se trouvent dans la ligne inférieure du tableau suivant, tandis que la ligne immédiatement supérieure donne, pour la comparaison, les valeurs de :

$$\frac{T_1 - T_0}{T_1}$$

$t_1$	100°	150°	180°
$\frac{T_1 - T_0}{T_1}$	0,157	0,236	0,287
$\frac{W'}{Q_1}$	0,149	0,217	0,258

§ 33.

**Influence de la température de la source.**

Puisque nous avons montré, dans le § 31, que d'après les hypothèses que nous avons faites alors, le cycle fermé parcouru périodiquement dans la machine à vapeur est réversible, et qu'un cycle fermé réversible fournit le maximum de travail que l'on peut atteindre, nous pouvons énoncer la proposition suivante :

*Si les températures auxquelles la matière médiatrice reçoit la chaleur de la source, ou restitue de la chaleur, peuvent être regardées comme fixées d'avance, la machine à vapeur qui satisfait aux conditions supposées dans l'équation (9) ou (52) est une machine parfaite, puisque, pour une certaine quantité de chaleur qui lui est communiquée, elle fournit tout le travail possible pour ces mêmes températures, d'après la théorie mécanique de la chaleur.*

Il en est autrement, toutefois, *si ces températures ne sont pas fixées d'avance, et qu'on les regarde au contraire comme un élément variable auquel il faut avoir égard dans l'appréciation de la machine.*

Puisque le liquide, pendant son échauffement et sa vaporisation, a des températures beaucoup plus basses que le feu, et que la chaleur qui lui est communiquée doit donc passer d'une température élevée à des températures plus basses, il y a une transformation non compensée qui ne se trouve pas comprise dans  $N$ , et d'où résulte une grande perte dans l'utilisation de la chaleur. Le feu, qui est constitué par des gaz chauds, ne peut naturellement céder son surcroît de chaleur que de telle sorte que les gaz, en abandonnant les différents



éléments de cette chaleur, prennent une température peu à peu décroissante. Supposons maintenant que la chaleur cédée de cette manière doive être utilisée, pour la production de travail, par une machine qui la reçoit et qui l'abandonne ensuite à une température déterminée  $T_0$ ; si cette opération doit s'accomplir de la manière la plus parfaite possible, il faut que la matière médiatrice de l'action de la chaleur qui se trouve dans la machine ait, lors de la communication de chaque élément de chaleur, la même température que celle des gaz dont elle reçoit cet élément.

Dans ce cas, l'équation (49) :

$$W = Q_1 - T_0 \int_0^{Q_1} \frac{dQ}{T},$$

qui sert à la détermination du travail et que l'on peut aussi écrire :

$$W = \int_0^{Q_1} \frac{T - T_0}{T} dQ,$$

en remplaçant  $Q_1$  par  $\int_0^{Q_1} dQ$ , peut être interprétée de telle manière que  $T_1$  représente la température des gaz qui cèdent la chaleur, au lieu de représenter la température de la matière médiatrice de l'action de la chaleur. Si alors on effectue l'intégration, en l'étendant à la quantité de chaleur qu'une quantité donnée de gaz doit céder pour se refroidir de la température initiale jusque la température  $T_0$ , quantité de chaleur que nous avons désignée ici par  $Q_1$ , on obtient le plus grand travail qu'il est possible de retirer de la chaleur contenue

dans les gaz, au moyen d'une machine dans laquelle la chaleur est abandonnée à la température  $T_0$ .

Pour traiter cette intégrale, nous représenterons  $dQ$  par une expression renfermant la différentielle  $dT$ . Si nous désignons à cet effet la quantité de chaleur que les gaz cèdent en se refroidissant de  $T$  à  $T - dT$ , par l'expression  $KdT$ , où  $K$  peut être considéré provisoirement comme un facteur dépendant de  $T$ , nous aurons à poser :

$$dQ = KdT ;$$

d'après cela, si nous représentons par  $T_a$  la température initiale et en même temps par  $W_{\max.}$  la valeur correspondante de  $W$ , puisqu'elle représente le maximum du travail, l'équation ci-dessus deviendra :

$$W_{\max.} = \int_{T_0}^{T_a} K \frac{T - T_0}{T} dT.$$

Pour pouvoir effectuer l'intégration, il faut encore déterminer la quantité  $K$ . Pour nous faire tout au moins une idée approximative de la grandeur représentée par l'intégrale, considérons les gaz dont le feu se compose comme des gaz parfaits, et admettons que ceux-ci, pendant leur refroidissement jusque la température  $T_0$ , n'éprouvent d'autre modification, qu'un simple abaissement de température sous pression constante ; nous pourrions considérer  $K$  comme une constante, et déduire sa valeur de la manière suivante. La quantité totale de chaleur  $Q_1$  est déterminée par l'équation :

$$Q_1 = \int_{T_0}^{T_R} KdT ;$$

celle-ci devient, si K est constant :

$$Q_1 = K (T_a - T_o),$$

d'où :

$$K = \frac{Q_1}{T_a - T_o}.$$

Par l'introduction de cette valeur de K dans l'équation obtenue précédemment pour  $W_{\max.}$ , on a :

$$W_{\max.} = \frac{Q_1}{T_a - T_o} \int_{T_o}^{T_a} \frac{T - T_o}{T} dT,$$

d'où l'on tire, en effectuant l'intégration :

$$W_{\max.} = Q_1 \left( 1 - \frac{T_o}{T_a - T_o} \ln \frac{T_a}{T_o} \right).$$

Admettons maintenant, par exemple, que la température initiale des gaz, dont le feu est composé, est de 2000°, et que la température finale  $T_o$  est, comme dans les exemples précédents, de 50°, ce qui donne pour les températures absolues correspondantes 2273° et 323° ; nous obtenons en effectuant le calcul numérique :

$$W_{\max.} = 0,677 \cdot Q_1.$$

Si l'on compare le facteur numérique 0,677 qui se présente dans cette expression avec les nombres de la ligne inférieure de la table qui se trouve à la fin du paragraphe précédent, on obtient le rapport dans lequel les rendements des machines à vapeur, même alors qu'elles seraient perfectionnées de telle sorte que les phénomènes qui s'y passent constituent un cycle fermé réversible, seraient moindres que le *maximum* du

rendement qui pourrait être retiré de la chaleur cédée par le feu, au moyen de machines dans lesquelles la chaleur est abandonnée à 50° C.

Des nombres qui se trouvent dans cette table, ainsi que de l'ensemble des considérations mathématiques précédentes, on conclut que le travail, rapporté à l'unité de chaleur, que peut rendre une machine est d'autant plus grand que l'intervalle entre la température à laquelle la chaleur est cédée et celle à laquelle elle est abandonnée, est plus considérable. Il est aisé de reconnaître par là, comme S. Carnot et d'autres auteurs après lui l'ont déjà exprimé, que pour retirer plus d'avantages des machines mues par la chaleur, on doit surtout chercher à étendre cet intervalle des températures  $T_1 - T_0$ .

Ainsi, par exemple, on ne pourra s'attendre à ce que les machines caloriques à air présentent un grand avantage sur les machines à vapeur, que quand on aura réussi à les faire travailler à des températures beaucoup plus élevées que celles auxquelles on doit se borner dans les machines à vapeur, à cause des dangers d'explosion. Le même avantage peut toutefois s'obtenir au moyen de la vapeur surchauffée ; car aussitôt que la vapeur est séparée de son liquide, on peut élever sa température sans danger, comme celle d'un gaz permanent. Des machines qui appliqueraient la vapeur surchauffée pourraient réunir quelques avantages des machines à vapeur à ceux des machines à air ; et l'on peut donc s'attendre à voir réussir les machines à vapeur surchauffée plutôt que les machines à air.

Dans les machines mentionnées plus haut, qui emploient, outre l'eau, une substance plus volatile, l'intervalle  $T_1 - T_0$  est augmenté par l'abaissement de  $T_0$ . On a aussi songé à augmenter l'intervalle dans

l'autre sens en ajoutant encore un troisième fluide moins volatil que l'eau. Le feu serait immédiatement employé à vaporiser la moins volatile des trois substances ; celle-ci par sa condensation vaporiserait la seconde, et cette dernière enfin la troisième. En principe, il n'est pas douteux que cette combinaison ne soit avantageuse ; mais on ne peut pas se faire d'avance une idée exacte des difficultés pratiques qu'on rencontrerait dans l'application.

### § 34.

#### Exemple de l'application du procédé par soustraction.

Outre l'imperfection signalée dans le paragraphe précédent et qui résulte de ce que, dans la machine, l'intervalle de température est trop restreint dans la pratique, les machines à vapeur en présentent encore d'autres, qui agissent de telle sorte que les phénomènes qui se passent dans la machine ne forment plus un cycle fermé réversible. On a vu plus haut comment on peut déterminer le travail dans de telles machines, en examinant séparément chacun des phénomènes et en ajoutant les différentes quantités de travail obtenues. Montrons encore pour terminer, comment on peut aussi déterminer le travail par le procédé par *soustraction* indiqué au § 30. Mais pour ne pas rendre cette digression trop longue, je ne considérerai que deux des imperfections auxquelles j'ai eu égard dans les équations précédentes, à savoir la présence de l'espace nuisible et la différence des pressions dans le cylindre et dans la chaudière pendant l'admission. J'admettrai que la détente est complète, et par suite que  $T_3 = T_0$ , et en

outre que les quantités  $T_o$ ,  $T'_o$  et  $T''_o$  sont égales entre elles.

Nous aurons à faire usage de l'équation (48) en y remplaçant  $W$  par  $W'$ , savoir :

$$W' = Q_1 - T_o \int_o^{Q_1} \frac{dQ}{T} - T_o N.$$

Les deux premiers termes du second membre :

$$Q_1 - T_o \int_o^{Q_1} \frac{dQ}{T}$$

représentent le maximum du travail qui correspond au cas où le cycle fermé est réversible, et le produit  $T_o N$  représente la perte de travail occasionnée par les imperfections qui déterminent la non-réversibilité du cycle.

L'expression du maximum du travail a déjà été calculée au § 31 pour les machines à vapeur, savoir :

$$m_1 p_1 + MC (T_1 - T_o) - T_o \left( \frac{m_1 p_1}{T_1} + MC \ln \frac{T_1}{T_o} \right).$$

Il faut donc encore déterminer la quantité  $N$ , c'est-à-dire la transformation non compensée.

Cette dernière se produit lors de l'entrée de la vapeur dans l'espace nuisible et le cylindre, et nous avons déjà indiqué, au § 10, les données nécessaires à sa détermination. Nous avons admis alors que la masse écoulée était aussi refoulée dans la chaudière et que, du reste, tout était ramené à l'état initial d'une manière réversible ; nous avons obtenu ainsi un cycle fermé particulier, pour lequel nous avons déterminé

toutes les quantités de chaleur communiquées à la masse variable, quantités auxquelles nous pouvons maintenant appliquer l'équation :

$$N = - \int \frac{dQ}{T} .$$

Ces quantités de chaleur communiquées, les unes positives, les autres négatives, sont :

$$m_1 \rho_1 , - m_2 \rho_2 , \mu_o \rho_o , MC (T_1 - T_2) \text{ et } - \mu C (T_2 - T_o) .$$

La communication des trois premières a lieu à des températures constantes  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_o$ , et les parties correspondantes de l'intégrale sont :

$$\frac{m_1 \rho_1}{T_1} , - \frac{m_2 \rho_2}{T_2} \text{ et } \frac{\mu_o \rho_o}{T_o} .$$

Les deux autres quantités de chaleur, qui sont communiquées à des températures variant d'une manière continue entre  $T_2$  et  $T_1$  et entre  $T_2$  et  $T_o$ , donnent pour les parties de l'intégrale qui en proviennent :

$$MC \int \frac{T_1}{T_2} \text{ et } - \mu C \int \frac{T_2}{T_o} .$$

En remplaçant l'intégrale par la somme de ces parties, on obtient :

$$N = - \frac{m_1 \rho_1}{T_1} + \frac{m_2 \rho_2}{T_2} - MC \int \frac{T_1}{T_2} - \frac{\mu_o \rho_o}{T_o} + \mu C \int \frac{T_2}{T_o} . \quad (55)$$

Multipliant l'expression de N par  $T_0$ , et retranchant le produit de l'expression précédente du maximum du travail, on obtient pour  $W'$  l'équation :

$$W' = m_1 p_1 - \frac{T_0}{T_2} m_2 p_2 + MC (T_1 - T_0) \\ - (M + \mu) c T_0 l \frac{T_2}{T_0} + \mu_0 p_0 . \quad (56)$$

Pour comparer cette expression de  $W'$  avec celle qui est donnée par les équations (28), on remplace dans la première de ces équations, le produit  $m_3 p_3$  par sa valeur que l'on tire de la dernière équation, et on fait en outre  $T_3 = T_0$ . L'expression qui en résulte concorde avec celle de l'équation (56).

On peut, de la même manière, tenir compte de la perte de travail qui provient de ce que la détente n'est pas complète ; on calculera la transformation non compensée qui résulte du passage de la vapeur du cylindre dans le condenseur, et on la comprendra dans N. Ce calcul, que je n'effectuerai pas ici, conduira à l'expression du travail donnée dans l'équation (28).



Table renfermant, pour la vapeur d'eau, les valeurs de la pression  $p$ , de son coefficient différentiel  $\frac{dp}{dt} = g$  et du produit  $Tg$ , exprimées en millimètres de mercure.

$t$ en degrés centigr.	$p$	$\Delta$	$g$	$\Delta$	$Tg$	$\Delta$
0°	4.600	0.340	0.329	0.022	90	6
1	4.940	0.362	0.351	0.022	96	7
2	5.302	0.385	0.373	0.024	103	7
3	5.687	0.410	0.397	0.026	110	7
4	6.097	0.437	0.423	0.027	117	8
5	6.534	0.464	0.450	0.029	125	9
6	6.998	0.494	0.479	0.030	134	9
7	7.492	0.525	0.509	0.032	143	9
8	8.017	0.557	0.541	0.033	152	10
9	8.574	0.591	0.574	0.035	162	10
10	9.165	0.627	0.609	0.037	172	11
11	9.792	0.665	0.646	0.039	183	12
12	10.457	0.705	0.685	0.040	195	12
13	11.162	0.746	0.725	0.043	207	13
14	11.908	0.791	0.768	0.046	220	14
15	12.699	0.837	0.814	0.047	234	15
16	13.536	0.885	0.861	0.049	249	15
17	14.421	0.936	0.910	0.052	264	16
18	15.357	0.989	0.962	0.055	280	17
19	16.346	1.045	1.017	0.057	297	18
20	17.391	1.104	1.074	0.060	315	18
21	18.495	1.164	1.134	0.062	333	20
22	19.659	1.229	1.196	0.066	353	21
23	20.888	1.296	1.262	0.069	374	21
24	22.184	1.366	1.331	0.071	395	23
25	23.550	1.438	1.402	0.075	418	24
26	24.988	1.517	1.477	0.079	442	25
27	26.505	1.596	1.556	0.082	467	26
28	28.101	1.681	1.638	0.085	493	27
29	29.782	1.766	1.723	0.089	520	29
30	31.548		1.812		549	

<i>t</i> en degrés centigr.	<i>p</i>	$\Delta$	<i>g</i>	$\Delta$	<i>Tg</i>	$\Delta$
30	31.548	1.858	1.812	0.093	543	30
31	33.406	1.953	1.905	0.097	579	32
32	35.359	2.052	2.002	0.101	611	33
33	37.411	2.154	2.103	0.105	644	34
34	39.565	2.262	2.208	0.110	678	36
35	41.827	2.374	2.318	0.114	714	37
36	44.201	2.490	2.432	0.118	751	40
37	46.691	2.611	2.550	0.124	791	41
38	49.302	2.737	2.674	0.128	832	42
39	52.039	2.867	2.802	0.133	874	45
40	54.906	3.003	2.935	0.139	919	46
41	57.909	3.145	3.074	0.144	965	49
42	61.054	3.291	3.218	0.149	1014	50
43	64.345	3.444	3.367	0.155	1064	52
44	67.789	3.601	3.522	0.161	1116	55
45	71.390	3.766	3.683	0.167	1171	57
46	75.156	3.935	3.850	0.173	1228	59
47	79.091	4.112	4.023	0.180	1287	62
48	83.203	4.294	4.203	0.185	1349	64
49	87.497	4.483	4.388	0.193	1413	67
50	91.980	4.679	4.581	0.199	1480	69
51	96.659	4.882	4.780	0.207	1549	72
52	101.541	5.092	4.987	0.213	1621	74
53	106.633	5.309	5.200	0.221	1695	78
54	111.942	5.533	5.421	0.228	1773	80
55	117.475	5.766	5.649	0.237	1853	83
56	123.241	6.006	5.886	0.244	1936	87
57	129.247	6.254	6.130	0.252	2023	89
58	135.501	6.510	6.382	0.260	2112	93
59	142.011	6.775	6.642	0.269	2205	96
60	148.786	7.048	6.911	0.278	2301	100
61	155.834	7.330	7.189	0.286	2401	103
62	163.164	7.621	7.475	0.296	2504	107
63	170.785	7.922	7.771	0.305	2611	111
64	178.707	8.231	8.076	0.314	2722	114
65	186.938	8.550	8.390	0.325	2836	118
66	195.488	8.880	8.715	0.334	2954	123
67	204.368		9.049		3077	

<i>t</i> en degrés centigr.	<i>p</i>	$\Delta$	<i>g</i>	$\Delta$	<i>Tg</i>	$\Delta$
67	204.368	9.218	9.049	0.344	3077	126
68	213.586	9.568	9.393	0.355	3203	131
69	223.154	9.928	9.748	0.365	3334	135
70	233.082	10.298	10.113	0.376	3469	139
71	243.380	10.680	10.489	0.387	3608	144
72	254.060	11.072	10.876	0.398	3752	149
73	265.132	11.476	11.274	0.410	3901	153
74	276.608	11.892	11.684	0.422	4054	159
75	288.500	12.320	12.106	0.433	4213	163
76	300.820	12.759	12.539	0.445	4376	168
77	313.579	13.210	12.984	0.458	4544	174
78	326.789	13.675	13.442	0.471	4718	179
79	340.464	14.152	13.913	0.484	4897	185
80	354.616	14.642	14.397	0.497	5082	190
81	369.258	15.146	14.894	0.511	5272	197
82	384.404	15.664	15.405	0.524	5469	202
83	400.068	16.194	15.929	0.538	5671	208
84	416.262	16.740	16.467	0.552	5879	214
85	433.002	17.299	17.019	0.577	6093	220
86	450.301	17.874	17.586	0.582	6313	227
87	468.175	18.463	18.168	0.597	6540	234
88	486.638	19.067	18.765	0.612	6774	240
89	505.705	19.687	19.377	0.628	7014	248
90	525.392	20.323	20.005	0.644	7262	254
91	545.715	20.975	20.649	0.660	7516	262
92	566.690	21.643	21.309	0.676	7778	269
93	588.333	22.328	21.985	0.694	8047	276
94	610.661	23.031	22.679	0.712	8323	285
95	633.692	23.751	23.391	0.728	8608	292
96	657.443	24.488	24.119	0.747	8900	300
97	681.931	25.213	24.865	0.765	9200	309
98	707.174	26.017	25.630	0.783	9509	317
99	733.191	26.809	26.413	0.787	9826	320
100	760.00	27.59	27.200	0.805	10146	328
101	787.59	28.42	28.005	0.840	10474	343
102	816.01	29.27	28.845	0.855	10817	350
103	845.28	30.13	29.700	0.865	11167	356
104	875.41		30.565		11523	

$t$ en degrés centigr.	$p$	$\Delta$	$g$	$\Delta$	$Tg$	$\Delta$
104	875.41	31.00	30.565	0.885	11523	367
105	906.41	31.90	31.450	0.915	11888	378
106	938.31	32.83	32.365	0.935	12266	388
107	971.14	33.77	33.300	0.955	12654	397
108	1004.91	34.74	34.255	0.975	13051	407
109	1039.65	35.72	35.230	0.990	13458	414
110	1075.37	36.72	36.220	1.010	13872	424
111	1112.09	37.74	37.230	1.030	14296	434
112	1149.83	38.78	38.260	1.060	14730	448
113	1188.61	39.86	39.320	1.080	15178	457
114	1228.47	40.94	40.400	1.100	15635	467
115	1269.41	42.06	41.500	1.125	16102	479
116	1311.47	43.19	42.625	1.150	16581	491
117	1354.66	44.36	43.775	1.170	17072	502
118	1399.02	45.53	44.945	1.185	17574	509
119	1444.55	46.73	46.130	1.220	18083	526
120	1491.28	47.97	47.350	1.245	18609	537
121	1539.25	49.22	48.595	1.260	19146	547
122	1588.47	50.49	49.855	1.290	19693	560
123	1638.96	51.80	51.145	1.315	20253	574
124	1690.76	53.12	52.460	1.335	20827	583
125	1743.88	54.47	53.795	1.365	21410	599
126	1798.35	55.85	55.160	1.400	22009	615
127	1854.20	57.27	56.560	1.415	22624	624
128	1911.47	58.68	57.975	1.430	23248	633
129	1970.15	60.13	59.405	1.470	23881	652
130	2030.28	61.62	60.875	1.500	24533	666
131	2091.90	63.13	62.375	1.520	25199	678
132	2155.03	64.66	63.895	1.550	25877	694
133	2219.69	66.23	65.445	1.575	26571	706
134	2285.92	67.81	67.020	1.600	27277	720
135	2353.73	69.43	68.620	1.630	27997	735
136	2423.16	71.07	70.250	1.670	28732	755
137	2494.23	72.77	71.920	1.685	29487	765
138	2567.00	74.44	73.605	1.710	30252	778
139	2641.44	76.19	75.315	1.750	31030	798
140	2717.63	77.94	77.065	1.770	31828	810
141	2795.57		78.835		32638	

<i>t</i> en degrés centigr.	<i>p</i>	$\Delta$	<i>g</i>	$\Delta$	<i>Tg</i>	$\Delta$
141	2795.57		78.835	1.810	32638	
142	2875.30	79.73	80.645	1.835	33468	830
143	2956.86	81.56	82.480	1.865	34312	844
144	3040.26	83.40	84.345	1.895	35172	860
145	3125.55	85.29	86.240	1.920	36048	876
146	3212.74	87.19	88.160	1.960	36939	891
147	3301.87	89.13	90.120	1.990	37850	911
148	3392.98	91.11	92.110	2.015	38778	928
149	3486.09	93.11	94.125	2.045	39721	943
150	3581.23	95.14	96.170	2.085	40680	959
151	3678.43	97.20	98.255	2.120	41660	980
152	3777.74	99.31	100.375	2.140	42659	999
153	3879.18	101.44	102.515	2.175	43671	1012
154	3982.77	103.59	104.690	2.220	44703	1032
155	4088.56	105.79	106.910	2.250	45757	1054
156	4196.59	108.03	109.160	2.270	46830	1073
157	4306.88	110.29	111.430	2.310	47915	1085
158	4419.45	112.57	113.740	2.345	49022	1107
159	4534.36	114.91	116.085	2.375	50149	1127
160	4651.62	117.26	118.460	2.410	51293	1144
161	4771.28	119.66	120.870	2.445	52458	1165
162	4893.36	122.08	123.315	2.480	53642	1184
163	5017.91	124.55	125.805	2.510	54851	1209
164	5144.97	127.06	128.315	2.545	56073	1222
165	5274.54	129.57	130.860	2.585	57317	1244
166	5406.69	132.15	133.445	2.620	58582	1265
167	5541.43	134.74	136.065	2.670	59868	1286
168	5678.82	137.39	138.735	2.725	61182	1314
169	5818.90	140.08	141.420	2.765	62508	1326
170	5961.66	142.76	144.145	2.795	63856	1348
171	6107.19	145.53	146.910	2.830	65228	1372
172	6255.48	148.29	149.705	2.880	66618	1390
173	6406.60	151.12	152.535	2.920	68030	1412
174	6560.55	153.95	155.415	2.960	69470	1440
175	6717.43	156.88	158.335	2.935	70934	1464
176	6877.22	159.79	161.270	2.980	72410	1476
177	7039.97	162.75	164.250	3.025	73912	1502
178	7205.72	165.75	167.275		75441	1529

$t$ en degrés centigr.	$p$	$\Delta$	$g$	$\Delta$	$Tg$	$\Delta$
178	7205.72	168.80	167.275	3.060	75441	1550
179	7374.52	171.87	170.335	3.090	76991	1570
180	7546.39	174.98	173.425	3.140	78561	1599
181	7721.37	178.15	176.565	3.170	80160	1619
182	7899.52	181.32	179.735	3.205	81779	1642
183	8080.84	184.56	182.940	3.255	83421	1670
184	8265.40	187.83	186.195	3.280	85091	1688
185	8453.23	191.12	189.425	3.320	86779	1714
186	8644.35	194.47	192.795	3.370	88493	1743
187	8838.82	197.86	196.165	3.400	90236	1763
188	9036.68	201.27	199.565	3.445	91999	1792
189	9237.95	204.75	203.010	3.480	93791	1814
190	9442.70	208.23	206.490	3.515	95605	1837
191	9650.93	211.78	210.005	3.550	97442	1861
192	9862.71	215.33	213.555	3.595	99303	1889
193	10078.04	218.97	217.150	3.645	101192	1919
194	10297.01	222.62	220.795	3.675	103111	1941
195	10519.63	226.32	224.470	3.715	105052	1966
196	10745.95	230.05	228.185	3.750	107018	1991
197	10976.00	233.82	231.935	3.795	109009	2020
198	11209.82	237.64	235.730	3.840	111029	2048
199	11447.46	241.50	239.570	3.885	113077	2077
200	11688.96		243.455		115154	

## CHAPITRE XII.

### SUR LA CONCENTRATION DES RAYONS DE CHALEUR ET DE LUMIÈRE, ET SUR LES LIMITES DE SON EFFET.

---

#### § 1.

##### **Objet de cette recherche.**

L'axiome sur lequel je me suis fondé pour la démonstration du second principe, à savoir *que la chaleur ne peut d'elle-même (ou sans compensation) passer d'un corps plus froid à un corps plus chaud*, est, dans quelques cas particulièrement simples de l'échange de chaleur, conforme à l'expérience la plus vulgaire. On peut citer en premier lieu la conductibilité de la chaleur qui a toujours lieu de telle sorte que le flux est dirigé des corps ou parties de corps les plus chauds vers les corps ou parties de corps les plus froids. En outre, en ce qui concerne le rayonnement calorifique dans les conditions où il se produit ordinairement, il est à la vérité reconnu, que non seulement le corps le plus chaud rayonne vers le plus froid, mais que réciproquement le corps le plus froid rayonne vers le plus chaud ; néanmoins, le résultat final de cet échange réciproque et simultanément de la chaleur consiste, ainsi qu'on peut le considérer comme suffisamment établi par l'expérience, en ce que le corps le plus froid reçoit une augmentation de chaleur aux dépens du corps le plus chaud.

Cependant, il peut se produire, lors du rayonnement, des circonstances particulières, qui agissent de telle sorte que les rayons ne se propagent plus en ligne droite, mais que leur direction change ; ce changement de direction peut avoir lieu de telle manière que tous les rayons d'un faisceau de section finie se rencontrent en un point où ils concentrent leur action. On peut, comme on sait, atteindre ce résultat par l'intermédiaire d'un miroir ou d'une lentille, et même on peut, au moyen de plusieurs miroirs ou lentilles, concentrer en un point les faisceaux de rayons qui proviennent de diverses sources de chaleur.

Dans des cas de cette nature, il n'existe aucune expérience qui prouve qu'il est impossible d'obtenir, au point de concentration, une température plus élevée que celle que possèdent les corps d'où émanent les rayons. Dans une discussion des conséquences auxquelles on arrive par l'application du second principe de la théorie mécanique de la chaleur à l'univers, Rankine a même tiré une conclusion d'une nature particulière<sup>1</sup>, qui repose entièrement sur cette manière de voir que les rayons de chaleur peuvent être concentrés par réflexion de telle sorte qu'un corps, qui se trouverait à leur foyer, acquerrait une température plus élevée que celle des corps qui émettent ces rayons.

Si cette opinion était exacte, l'axiome mentionné plus haut serait faux, et il faudrait rejeter la démonstration du second principe de la théorie mécanique de la chaleur qui s'appuie sur lui.

Comme je désire défendre cet axiome contre tout doute de cette nature, et que la concentration des rayons de chaleur à laquelle se lie étroitement celle des rayons

1. *On the Reconcentration of the Mechanical Energy of the Universe. Phil. Mag. Ser. IV, vol. IV, p. 358.*



de lumière, présente beaucoup d'intérêt, abstraction faite même de cette question spéciale, j'ai appliqué l'analyse mathématique aux lois qui régissent la concentration de ces rayons et à l'influence qu'elle peut exercer sur l'échange de rayons qui s'établit entre les corps, et j'ai consigné dans ce qui suit les résultats de mes recherches.

*1. Raison pour laquelle le mode de détermination employé pour le rayonnement mutuel de deux surfaces ne convient pas au cas actuel.*

## § 2.

### **Restriction au cas de corps complètement noirs et de rayons de chaleur homogènes et non polarisés.**

Lorsque deux corps se trouvent dans un milieu pénétrable aux rayons caloriques, ils s'envoient de la chaleur par rayonnement. En général, parmi les rayons qui tombent sur l'un des corps, les uns sont absorbés, tandis que les autres, en partie se réfléchissent sur le corps, en partie le traversent; et l'on sait que le pouvoir absorbant est en relation étroite avec le pouvoir émissif. Comme il ne s'agit pas ici de rechercher les différences et les conformités qui se présentent à cet égard, nous ne considérerons que le cas où les corps sont de telle nature qu'ils absorbent complètement les rayons qui tombent sur eux, aussitôt qu'ils arrivent à leur surface ou dans une couche tellement mince que nous pouvons en négliger l'épaisseur. Dans sa remarquable étude sur le

rapport entre l'émission et l'absorption, Kirchhoff<sup>1</sup> a donné à ces corps la qualification de *complètement noirs*.

Des corps de cette espèce ont aussi le plus grand pouvoir émissif possible, et l'on regardait déjà auparavant comme certain que la force de leur émission ne dépend que de leur température, de sorte qu'à surface égale et à même température, tous les corps complètement noirs émettent la même chaleur. Comme les rayons qu'émet un corps ne sont pas homogènes, mais qu'ils diffèrent d'après leur couleur, on doit spécialement considérer l'émission au point de vue des différentes couleurs ; et Kirchhoff a étendu le principe précédent en ce sens que des corps complètement noirs de même température n'émettent pas seulement la même chaleur en général, mais aussi la même quantité de chaque espèce de rayons. Comme nous n'avons pas non plus à considérer ces différences dans notre recherche, nous supposerons par la suite que nous n'avons affaire qu'à une seule espèce de rayons, ou, pour nous exprimer plus exactement, qu'à des rayons dont les longueurs d'onde ne varient que dans un intervalle infiniment petit. Comme ce qui est vrai pour cette espèce de rayons doit l'être également pour toute autre, les résultats auxquels on arrivera pour une chaleur homogène s'appliqueront également à une chaleur qui renferme différentes espèces de rayons.

De même, pour éviter toute complication inutile, nous ferons abstraction des phénomènes de polarisation, et nous supposerons que nous n'avons affaire qu'à des rayons non polarisés. Helmholtz et Kirchhoff ont analysé la manière dont on doit tenir compte de la polarisation dans des recherches de cette espèce.

1. *Ann. de Pogg*, t. CIX, p. 275.

§ 3.

**Formule de Kirchhoff pour le rayonnement mutuel  
entre deux éléments de surface.**

Soient données les surfaces  $s_1$  et  $s_2$  de deux corps parfaitement noirs de température égale ; considérons-y les éléments  $ds_1$  et  $ds_2$ , pour déterminer et comparer entre elles les quantités de chaleur qu'ils s'envoient mutuellement. Si le milieu qui entoure les corps et remplit l'espace intermédiaire est uniforme, de telle sorte que les rayons se transmettent en ligne droite d'une surface à l'autre, il est facile de voir que la quantité de chaleur que l'élément  $ds_1$  envoie à  $ds_2$  doit être la même que celle que  $ds_2$ , envoie à  $ds_1$ . Au contraire si ce milieu n'est pas uniforme, et présente des différences qui occasionnent des réfractions ou des réflexions de rayons, le phénomène est moins simple, et il faut l'analyser d'une manière approfondie pour s'assurer que dans ce cas encore il se présente une réciprocité parfaite.

Cette analyse a été exposée d'une manière très élégante par Kirchhoff ; j'en donnerai le résultat pour le cas où les rayons ne subissent aucun affaiblissement dans leur passage d'un élément à l'autre, et où par conséquent les réfractions et réflexions ont lieu sans aucune perte, et la propagation sans aucune absorption. Je me permettrai seulement d'introduire quelques modifications dans la notation et dans le choix du système de coordonnées, afin de mieux les faire concorder avec ce qui suit.

Entre deux points donnés, parmi le nombre infini de rayons qu'émet l'un d'eux, un seul en général peut

arriver à l'autre, ou, dans le cas où les réflexions et réfractions permettent à plusieurs rayons d'y arriver, il ne s'agit, du moins en général, que d'un nombre limité de rayons séparés dont chacun peut être considéré isolément<sup>1</sup>. Le chemin décrit par un rayon pour arriver d'un point à l'autre est déterminé par la condition que le temps qu'il emploie à parcourir ce chemin, comparé au temps qu'il emploierait par d'autres chemins, est un minimum. Lorsque, dans les cas où il y a plusieurs rayons séparés, on en considère un seul parmi eux, ce temps minimum est déterminé par la position des deux points ; nous le désignerons avec Kirchhoff par T.

Revenons aux éléments  $ds_1$  et  $ds_2$ , et considérons-les tous deux comme éléments des plans tangents menés par un de leurs points à la surface. Choisissons dans chacun de ces plans un système de coordonnées rectangulaires arbitraires  $x_1, y_1$  pour le premier,  $x_2, y_2$  pour le second<sup>2</sup>.

1. Dire qu'un *point* émet une infinité de rayons serait une expression inexacte, si elle était prise dans un sens rigoureusement mathématique, car il n'y a qu'une *surface* et non un *point mathématique* qui puisse émettre de la chaleur ou de la lumière. Il serait donc plus exact de rapporter l'émission de chaleur ou de lumière non au point lui-même, mais à l'élément de surface qui s'y trouve. Toutefois, comme l'idée de rayon n'est elle-même qu'une abstraction mathématique, on peut, sans crainte de malentendu, s'imaginer qu'un point émet une infinité de rayons. S'il s'agit de déterminer en *quantité* la chaleur ou la lumière rayonnée par une surface, il va de soi que la grandeur de cette surface entre en considération, et que, quand on la décomposera en éléments, ceux-ci ne seront pas des points, mais des surfaces infiniment petites qui interviendront comme facteurs dans la quantité de chaleur ou de lumière rayonnée par l'un de ces éléments.

2. Kirchhoff a choisi deux plans perpendiculaires à la direction que prennent les rayons dans le voisinage des éléments ; c'est dans ces plans qu'il a pris ses systèmes de coordonnées et projeté les éléments de surface.

Prenons dans chaque plan un point ; le temps  $T$  qu'emploiera le rayon pour aller d'un point à l'autre sera déterminé, comme nous l'avons dit, par la position des deux points, et sera par conséquent une fonction de leurs quatre coordonnées.

Cela posé, la quantité de chaleur que l'élément  $ds_1$  envoie à l'élément  $ds_2$  pendant l'unité de temps est exprimée d'après Kirchhoff par<sup>1</sup> :

$$\frac{e_1}{\pi} \left( \frac{d^2T}{dx_1 dx_2} \cdot \frac{d^2T}{dy_1 dy_2} - \frac{d^2T}{dx_1 dy_2} \cdot \frac{d^2T}{dy_1 dx_2} \right) ds_1 ds_2,$$

où  $\pi$  est le rapport de la circonférence au diamètre,  $e_1$  le pouvoir émissif de la surface  $s_1$  en  $ds_1$ , de sorte que  $e_1 ds_1$  exprime toute la quantité de chaleur rayonnée par l'élément  $ds_1$  pendant l'unité de temps.

Pour exprimer la quantité de chaleur que l'élément  $ds_2$  envoie à  $ds_1$ , il suffit de remplacer dans cette formule  $e_1$  par  $e_2$ , pouvoir émissif de la surface  $ds_2$  ; les autres termes resteront les mêmes parce qu'ils sont symétriques par rapport aux deux éléments ; car le temps qu'emploie un rayon à parcourir leur distance est le même, quel que soit le sens de son mouvement. Si l'on admet que les surfaces, à température égale, ont le même pouvoir émissif, c'est-à-dire que  $e_1 = e_2$ , la quantité de chaleur que l'élément  $ds_1$  envoie à  $ds_2$  sera la même que celle que  $ds_2$  envoie à  $ds_1$ .

1. *Ann. de Pogg.* T. CIX, p. 286.

§ 4.

**Indétermination de la formule  
pour le cas de la concentration des rayons.**

Nous avons dit qu'entre deux points il ne peut y avoir en général qu'un seul rayon ou un nombre limité de rayons distincts. Mais dans des cas particuliers il peut se faire qu'un nombre *infini* de rayons de chaleur partant de l'un des points et formant soit un angle plan, soit un angle solide ou un cône, se réunissent de nouveau à l'autre point. Il en est de même naturellement des rayons de lumière ; et en optique on appelle le point où tous les rayons, émis par un autre point à l'intérieur d'un certain cône, se réunissent de nouveau, l'*image* du point donné ; ou comme, pour la direction opposée des rayons, le premier point est l'image du second, on nomme ces deux points deux *foyers conjugués*. Si ce que nous disons ici de deux points est vrai pour tous les points de deux surfaces, de sorte que chaque point de l'une est le foyer conjugué d'un point de l'autre, la seconde surface est l'image optique de la première.

Il s'agit de savoir maintenant de quelle manière s'effectue l'échange de rayons entre les éléments de ces deux surfaces ; la réciprocité précédente subsistera-t-elle, c'est-à-dire, à température égale, chaque élément d'une surface enverra-t-il à celui de l'autre autant de chaleur qu'il en reçoit, de sorte que l'un des corps ne peut pas élever l'autre à une température plus haute que la sienne propre ; ou bien, par la concentration des rayons, est-il possible dans des cas semblables qu'un corps en élève un autre à une température plus haute que celle qu'il possède lui-même ?

L'expression de Kirchhoff ne s'applique pas directement à ce cas. Car si la surface  $s_2$  est une image optique de la surface  $s_1$ , tous les rayons qu'un point  $p_1$  de la surface  $s_1$  émet dans l'intérieur d'un certain cône, se réunissent en un point déterminé  $p_2$  de la surface  $s_2$  et tous les autres points voisins sur cette surface  $s_2$  ne reçoivent aucun rayon de  $p_1$ . Si donc les coordonnées  $x_1, y_1$  du point  $p_1$  sont données, les coordonnées  $x_2, y_2$  du point  $p_2$  ne sont plus arbitraires, mais déterminées; et réciproquement,  $x_2, y_2$  étant données,  $x_1$  et  $y_1$  sont déterminées. Un coefficient différentiel de la forme  $\frac{d_2 T}{dx_1 dx_2}$  ne peut, d'après cela, être une quantité réelle de valeur finie, puisque, dans la différentiation par rapport à  $x_1$ , la coordonnée  $x_1$  est considérée comme variable, tandis que la seconde coordonnée  $y_1$  du même point est considérée comme constante, ainsi que les deux coordonnées  $x_2$  et  $y_2$  de l'autre point, et que, de même, dans la différentiation par rapport à  $x_2$ , cette coordonnée  $x_2$  est considérée comme variable, tandis que  $y_2, x_1$  et  $y_1$  sont constants.

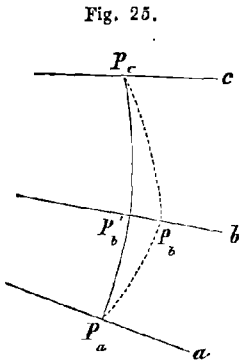
Nous devons donc chercher pour ce cas une expression un peu différente de celle de Kirchhoff; nous nous appuierons à cette fin sur des considérations analogues à celles dont il a déduit son expression.

II. Détermination de points correspondants et d'éléments de surface correspondants dans trois plans coupés par les rayons.

§ 5.

Équations qui relient les coordonnées des points où un rayon perce trois plans donnés.

Soient donnés trois plans  $a, b, c$ ;  $b$  étant situé entre  $a$  et  $c$  (fig. 25). Dans chacun de ces plans menons un système de coordonnées rectangulaires désignées respectivement par  $x_a, y_a; x_b, y_b; x_c, y_c$ . Si l'on considère deux points,  $p_a$  dans le plan  $a$ ,  $p_b$  dans le plan  $b$ , et le



rayon qui va de l'un à l'autre, on a, pour déterminer le chemin que suit le rayon, la condition que le temps employé à le parcourir est un minimum, comparé au temps qu'il emploierait par un des chemins voisins. Soit  $T_{ab}$  le minimum de temps qui est fonction des coordonnées des points  $p_a$  et  $p_b$ , et par suite de  $x_a, y_a, x_b$ , et  $y_b$ . Soient de même  $T_{ac}$  et  $T_{bc}$  les temps employés à

parcourir la distance des points  $p_a$  et  $p_c$  dans les plans  $a$  et  $c$ , et celle des points  $p_b$  et  $p_c$  dans les plans  $b$  et  $c$ .  $T_{ac}$  sera fonction de  $x_a, y_a, x_c, y_c$  et  $T_{bc}$  de  $x_b, y_b, x_c, y_c$ .



Comme, en général, un rayon qui traverse deux des plans coupe aussi le troisième, nous aurons pour chaque rayon trois points d'intersection tels que l'un d'entre eux est généralement déterminé par les deux autres. Les équations qui servent à cette détermination se trouvent aisément par la condition précédente.

Supposons d'abord que les points  $p_a$  et  $p_c$  des plans  $a$  et  $c$  (fig. 25), soient donnés, et que le point où le rayon coupe le plan intermédiaire  $b$ , point que nous désignerons par  $p'_b$ , soit encore inconnu. Choisissons dans ce plan un point arbitraire  $p_b$ , et considérons deux rayons auxiliaires, l'un allant de  $p_a$  vers  $p_b$ , et l'autre de  $p_b$  vers  $p_c$ . Ces rayons sont pointillés dans la figure 25, tandis que le rayon principal qui va de  $p_a$  vers  $p_c$  est en trait plein<sup>1</sup>. D'après la notation précédente, la somme des temps employés par les rayons auxiliaires sera  $T_{ab} + T_{bc}$ ; la valeur de cette somme dépendra de la position du point choisi  $p_b$ , et devra être considérée comme une fonction de ses coordonnées  $x_b$  et  $y_b$ , pour autant que les points  $p_a$  et  $p_c$  soient censés connus. De toutes les valeurs que cette somme peut prendre, lorsqu'on donne au point  $p_b$  différentes positions dans le voisinage de  $p'_b$ , celle qu'on obtiendra en faisant coïncider ces deux points, c'est-à-dire en faisant en sorte que les deux rayons auxiliaires réunis forment le rayon direct, devra être un *minimum*. D'après cela on obtiendra pour déterminer les coordonnées de ce point  $p'_b$  les deux équations de condition suivantes :

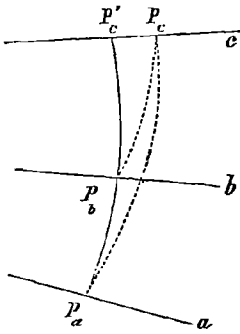
1. Dans la figure, les chemins parcourus par les rayons sont tracés en ligne courbe; un rayon, en effet, ne doit pas nécessairement suivre une ligne droite; des réfractions et des réflexions peuvent lui faire décrire une ligne brisée ou courbe, suivant que le milieu dans lequel il se propage varie d'une manière discontinue ou d'une manière continue.

$$\frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b} = 0; \quad \frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dy_b} = 0. \quad (1)$$

Comme les quantités  $T_{ab}$  et  $T_{bc}$  renferment, outre les coordonnées  $x_b, y_b$  du point inconnu, celles  $x_a, y_a$  et  $x_c, y_c$  des points donnés, on peut regarder les deux équations précédentes comme deux relations entre les six coordonnées des trois points dans lesquels les plans sont rencontrés par un rayon. Elles ne serviront donc pas seulement à déterminer les coordonnées du point situé dans le plan moyen en fonction de celles des deux autres, mais pourront servir en général à déterminer deux des coordonnées en fonction des quatre autres.

Admettons maintenant que les deux points  $p_a$  et  $p_b$  (fig. 26) où le rayon coupe les deux plans  $a$  et  $b$  soient donnés, et qu'il s'agisse de

Fig. 26.



déterminer le point où il coupe le plan  $c$ , point que nous désignerons par  $p'_c$ . Prenons dans le plan  $c$  un point arbitraire  $p_c$ , et considérons deux rayons auxiliaires dont l'un va de  $p_a$  vers  $p_c$ , l'autre de  $p_b$  vers  $p_c$ ; ces deux rayons sont ponctués dans la figure, tandis que le rayon principal est en trait plein. La différence  $T_{ac} - T_{bc}$  des temps  $T_{ac}$  et  $T_{bc}$  employés par les rayons auxiliaires,

dépendra de la position du point  $p_c$  choisi dans le plan  $c$ . Parmi les différentes valeurs qu'on obtiendra en donnant au point  $p_c$  différentes positions dans le voisinage de  $p'_c$ , celle pour laquelle  $p_c$  coïncide avec  $p'_c$  sera un *maximum*.

Car dans ce cas le rayon qui va de  $p_a$  en  $p_c$  coupe le plan  $b$  au point donné  $p_b$ , et il se compose par suite de deux rayons qui vont de  $p_a$  vers  $p_b$  et de  $p_b$  vers  $p_c$ . On peut donc poser :

$$T_{ac} = T_{ab} + T_{bc} ;$$

et la différence cherchée s'obtiendra dans ce cas par l'équation :

$$T_{ac} - T_{bc} = T_{ab}.$$

Si au contraire le point  $p_c$  ne coïncide pas avec  $p'_c$ , le rayon qui va de  $p_a$  en  $p_c$  ne coïncidera pas avec ceux qui vont de  $p_a$  en  $p_b$  et de  $p_b$  en  $p_c$ , et comme le rayon direct est celui qui emploie le moins de temps de  $p_a$  en  $p_c$ , on aura :

$$T_{ac} < T_{ab} + T_{bc},$$

et par suite, on a en général pour la différence cherchée la relation :

$$T_{ac} - T_{bc} < T_{ab}.$$

La différence  $T_{ac} - T_{bc}$  est donc en général plus petite que dans le cas particulier où le point  $p_c$  est sur le prolongement du rayon qui va de  $p_a$  en  $p_b$ , et cette valeur particulière de la différence est un maximum<sup>1</sup>. De là résultent de nouveau deux équations de condition :

1. Dans le mémoire de Kirchhoff, il est dit que la quantité correspondante, qui ne diffère de celle-ci qu'en ce qu'elle se rapporte à quatre plans au lieu de trois, doit être un *minimum* (p. 285). Il est possible que ce ne soit qu'une faute d'impression; du reste cette confusion serait même sans conséquence, parce que le seul caractère dont il est fait usage par la suite est que les coefficients différentiels doivent être nuls, et ce caractère convient également au maximum et au minimum.

$$\frac{d(T_{ac} - T_{bc})}{dx_c} = 0 ; \quad \frac{d(T_{ac} - T_{bc})}{dy_c} = 0. \quad (2)$$

Admettons enfin que les points  $p_b$  et  $p_c$  dans les plans  $b$  et  $c$  soient donnés, tandis que le point où le rayon coupe le plan  $a$  est inconnu. Alors, par une considération analogue à la précédente, on obtient les deux équations de condition :

$$\frac{d(T_{ac} - T_{ab})}{dx_a} = 0 ; \quad \frac{d(T_{ac} - T_{ab})}{dy_a} = 0. \quad (3)$$

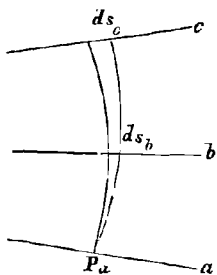
Nous sommes arrivés ainsi à trois couples d'équations ; chaque couple peut servir à exprimer la relation mutuelle des trois points dans lesquels un rayon coupe les trois plans  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , de sorte que si deux de ces points sont donnés, on peut déterminer le troisième, ou, plus généralement, si quatre des six coordonnées des trois points sont données, on peut trouver les deux autres.

## § 6.

### Rapport de deux éléments correspondants.

Considérons maintenant le cas suivant. Soit donné un point  $p_a$  (fig. 27) dans l'un des trois plans,  $a$  ; dans un autre plan  $b$ , un élément de surface  $ds_b$ . Si l'on imagine les rayons émis de  $p_a$  vers les différents points de l'élément  $ds_b$  prolongés jusqu'à leur rencontre avec le plan  $c$ , ils le rencontreront en général suivant un élément de surface que nous nommerons  $ds_c$ . Il s'agit de déterminer le rapport des deux éléments de surface  $ds_b$  et  $ds_c$ .

Fig. 27.



Dans ce cas, des six coordonnées relatives à chaque rayon (celles des trois points où il coupe les trois plans), il y en a deux,  $x_a$  et  $y_a$ , qui sont données. Si l'on donne des valeurs quelconques aux coordonnées  $x_b$  et  $y_b$ , en général  $x_c$  et  $y_c$  seront déterminées. On peut donc dans ce cas regarder chacune des coordonnées  $x_c$  et  $y_c$  comme une fonction des deux coordonnées  $x_b$  et  $y_b$ . Si l'on donne actuellement à l'élément  $ds_b$  du plan  $b$  la forme d'un rectangle  $dx_b dy_b$ , et si l'on cherche dans le plan  $c$  tous les points correspondants à son périmètre, on trouvera un parallélogramme infiniment petit qui formera l'élément de surface  $ds_c$ .

La grandeur de ce parallélogramme se détermine comme suit. Soit  $\lambda$  la longueur de son côté qui correspond au côté  $dx_b$  du rectangle dans le plan  $b$ , et soient  $(\lambda x_c)$  et  $(\lambda y_c)$  les angles que ce côté fait avec les axes  $x_c$  et  $y_c$ . On a alors :

$$\lambda \cos (\lambda x_c) = \frac{dx_c}{dx_b} dx_b ; \lambda \cos (\lambda y_c) = \frac{dy_c}{dx_b} dx_b.$$

On a de même, si on désigne par  $\mu$  l'autre côté du parallélogramme, et par  $(\mu x_c)$  et  $(\mu y_c)$  les angles qu'il fait avec les axes :

$$\mu \cos (\mu x_c) = \frac{dx_c}{dy_b} dy_b ; \mu \cos (\mu y_c) = \frac{dy_c}{dy_b} dy_b.$$

Si, en outre, on représente par  $(\lambda \mu)$  l'angle des côtés  $\lambda$  et  $\mu$ , on peut écrire :

$$\begin{aligned} \cos (\lambda \mu) &= \cos (\lambda x_c) \cos (\mu x_c) + \cos (\lambda y_c) \cos (\mu y_c) \\ &= \left( \frac{dx_c}{dx_b} \cdot \frac{dx_c}{dy_b} + \frac{dy_c}{dx_b} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} \right) \frac{dx_b dy_b}{\lambda \mu} . \end{aligned}$$

Pour déterminer ensuite l'aire du parallélogramme représenté par  $ds_c$ , nous aurons :

$$\begin{aligned} ds_c &= \lambda \mu \sin (\lambda \mu) \\ &= \lambda \mu \sqrt{1 - \cos^2 (\lambda \mu)} \\ &= \sqrt{\lambda^2 \mu^2 - \cos^2 (\lambda \mu) \cdot \lambda^2 \mu^2} . \end{aligned}$$

Et si nous remplaçons  $\cos (\lambda \mu)$  par sa valeur, ainsi que  $\lambda^2$  et  $\mu^2$  par les expressions suivantes qui dérivent des équations ci-dessus :

$$\begin{aligned} \lambda^2 &= \left[ \left( \frac{dx_c}{dx_b} \right)^2 + \left( \frac{dy_c}{dx_b} \right)^2 \right] dx_b^2 \\ \mu^2 &= \left[ \left( \frac{dx_c}{dy_b} \right)^2 + \left( \frac{dy_c}{dy_b} \right)^2 \right] dy_b^2 , \end{aligned}$$

il y aura des réductions sous le signe radical, et les termes restants formeront un carré. Nous aurons ainsi :

$$\begin{aligned} ds_c &= \sqrt{\left( \frac{dx_c}{dx_b} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} - \frac{dx_c}{dy_b} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} \right)^2 dx_b^2 dy_b^2} \\ &= \sqrt{\left( \frac{dx_c}{dx_b} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} - \frac{dx_c}{dy_b} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} \right)^2 ds_b^2} . \end{aligned}$$

On peut extraire la racine carrée indiquée, mais il faut remarquer que la quantité entre parenthèses peut

être positive ou négative, et, puisque nous n'utilisons que la racine positive, nous indiquerons ce fait en écrivant devant l'expression différentielle les lettres v. n. (*valeur numérique*). Nous écrirons donc :

$$ds_c = \text{v. n.} \left( \frac{dx_c}{dx_b} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} - \frac{dx_c}{dy_b} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} \right) ds_b. \quad (4)$$

Pour exprimer de quelle manière les coordonnées  $x_c$  et  $y_c$  dépendent de  $x_b$  et  $y_b$ , nous devons employer l'un des trois couples d'équations du § 5. Nous choisirons d'abord le couple (1). Si l'on différentie ces deux équations par rapport à  $x_b$  et à  $y_b$ , en se rappelant que chacune des quantités désignées par T renferme deux couples des coordonnées,  $x_a, y_a; x_b, y_b; x_c, y_c$  indiqués par les indices ; et que  $x_c$  et  $y_c$  sont fonctions de  $x_b$  et  $y_b$ , tandis que  $x_a$  et  $y_a$  sont regardées comme constantes, on obtiendra les quatre équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dx_b)^2} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dx_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} = 0 \\ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} = 0 \\ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dx_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dx_b} = 0 \\ \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{(dy_b)^2} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dx_c} \cdot \frac{dx_c}{dy_b} + \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dy_c} \cdot \frac{dy_c}{dy_b} = 0 \end{array} \right. \quad (5)$$

Si, à l'aide de ces équations, nous déterminons les quatre coefficients différentiels  $\frac{dx_c}{dx_b}$ ,  $\frac{dx_c}{dy_b}$ ,  $\frac{dy_c}{dx_b}$  et  $\frac{dy_c}{dy_b}$  et que nous substituons leurs valeurs dans l'équation (4), nous obtiendrons la relation cherchée entre les élé-

ments de surface  $ds_b$  et  $ds_c$ . Afin de pouvoir écrire plus brièvement le résultat de ces substitutions, nous introduirons les notations suivantes :

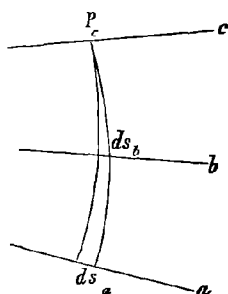
$$A = v. n. \left( \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \cdot \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dy_c} - \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \cdot \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dx_c} \right) \quad (6)$$

$$E = v. n. \left\{ \frac{d^2(T_{ab} + T_{1c})}{(dx_b)^2} \cdot \frac{d^2(T_{ab} + T_{1c})}{(dy_b)^2} - \left[ \frac{d^2(T_{ab} + T_{1c})}{dx_b dy_b} \right]^2 \right\}. \quad (7)$$

La relation cherchée s'exprimera alors par l'équation suivante :

$$\frac{ds_c}{ds_b} = \frac{E}{A}. \quad (8)$$

Fig. 28.



De même, supposons maintenant donné un point  $p_c$  dans le plan  $c$  (fig. 28), et cherchons dans le plan  $a$  l'élément  $ds_a$  qui correspond à l'élément  $ds_b$  donné dans le plan  $b$  ; nous pourrions déduire le résultat du précédent en échangeant partout les indices  $a$  et  $c$ . Si pour abrégé nous faisons :

$$C = v. n. \left( \frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dx_b} \cdot \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dy_b} - \frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dy_b} \cdot \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dx_b} \right), \quad (9)$$

nous aurons :

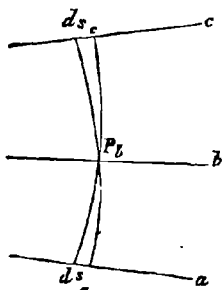
$$\frac{ds_a}{ds_b} = \frac{E}{C}. \quad (10)$$

Supposons enfin qu'un point  $p_b$  soit donné dans le



plan  $b$  (fig. 29) ; prenons dans le plan  $a$  un élément quelconque  $ds_a$  et imaginons que les différents points de cet élément envoient au point  $p_b$  des rayons que nous supposons prolongés jusqu'au plan  $c$  ; cherchons quelle sera la grandeur de l'élément  $ds_c$  dans lequel tous ces rayons rencontrent le plan  $c$  ; nous trouverons, en employant les notations précédentes :

Fig. 29.



$$\frac{ds_c}{ds_a} = \frac{C}{A} . \quad (11)$$

On voit par là que les deux éléments correspondants sont, dans ce cas, dans le même rapport que les deux éléments que l'on obtient lorsque, étant donné dans le plan  $b$  un élément  $ds_b$ , on prend d'abord dans le plan  $a$  et ensuite dans le plan  $c$  un point comme centre de rayonnement, puisque l'on détermine pour chacun d'eux dans le troisième plan l'élément correspondant à  $ds_b$ .

## § 7.

### Représentation des mêmes rapports par diverses fractions formées au moyen de six quantités.

Nous n'avons employé dans les calculs du paragraphe précédent que le premier des trois couples d'équations du § 5 qui auraient pu nous servir. On peut effectuer de la même manière les calculs au moyen des deux autres couples (2) et (3). Chaque couple d'équations conduit à trois quantités de même nature que celles que nous avons désignées par A, C, E, et qui servent

à exprimer les rapports des éléments de surface. Des neuf quantités que l'on obtient ainsi en tout, il y en a trois qui sont égales à trois autres, ce qui réduit le nombre total à six. Voici les valeurs de ces six quantités, dont trois nous sont déjà connues :

$$\left. \begin{aligned}
 A &= \text{v. n.} \left( \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dx_c} \cdot \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dy_c} - \frac{d^2 T_{bc}}{dx_b dy_c} \cdot \frac{d^2 T_{bc}}{dy_b dx_c} \right) \\
 B &= \text{v. n.} \left( \frac{d^2 T_{ac}}{dx_a dx_c} \cdot \frac{d^2 T_{ac}}{dy_a dy_c} - \frac{d^2 T_{ac}}{dx_a dy_c} \cdot \frac{d^2 T_{ac}}{dy_a dx_c} \right) \\
 C &= \text{v. n.} \left( \frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dx_b} \cdot \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dy_b} - \frac{d^2 T_{ab}}{dx_a dy_b} \cdot \frac{d^2 T_{ab}}{dy_a dx_b} \right) \\
 D &= \text{v. n.} \left\{ \frac{d^2(T_{ac}-T_{ab})}{(dx_a)^2} \cdot \frac{d^2(T_{ac}-T_{ab})}{(dy_a)^2} - \left[ \frac{d^2(T_{ac}-T_{ab})}{dx_a dy_a} \right]^2 \right\} \\
 E &= \text{v. n.} \left\{ \frac{d^2(T_{ab}+T_{bc})}{(dx_b)^2} \cdot \frac{d^2(T_{ab}+T_{bc})}{(dy_b)^2} - \left[ \frac{d^2(T_{ab}+T_{bc})}{dx_b dy_b} \right]^2 \right\} \\
 F &= \text{v. n.} \left\{ \frac{d^2(T_{ac}-T_{bc})}{(dx_c)^2} \cdot \frac{d^2(T_{ac}-T_{bc})}{(dy_c)^2} - \left[ \frac{d^2(T_{ac}-T_{bc})}{dx_c dy_c} \right]^2 \right\} .
 \end{aligned} \right\} \quad (I)$$

A l'aide de ces six quantités on peut représenter le rapport de deux éléments superficiels par trois fractions différentes, comme le tableau suivant le fait voir :

$$\left\{ \begin{aligned}
 \frac{ds_c}{ds_b} &= \frac{E}{A} = \frac{A}{F} = \frac{C}{B} \\
 \frac{ds_b}{ds_a} &= \frac{C}{E} = \frac{B}{A} = \frac{D}{C} \\
 \frac{ds_a}{ds_c} &= \frac{A}{C} = \frac{F}{B} = \frac{B}{D} .
 \end{aligned} \right. \quad (II)$$

Comme on le voit aisément, les trois lignes horizontales se rapportent aux trois cas où le point par lequel passent les rayons est choisi dans l'un des trois plans  $a$ ,  $c$ ,  $b$ . Des trois lignes verticales des fractions qui représentent les rapports des éléments superficiels, la première est déduite des équations (1), la seconde de (2) et la troisième de (3).

Comme les trois fractions qui expriment le rapport de deux éléments déterminés sont égales entre elles, on obtient entre les six quantités qui composent ces rapports les relations :

$$D = \frac{BC}{A} ; E = \frac{CA}{B} ; F = \frac{AB}{C} . \quad (12)$$

$$A^2 = EF ; B^2 = FD ; C^2 = DE. \quad (13)$$

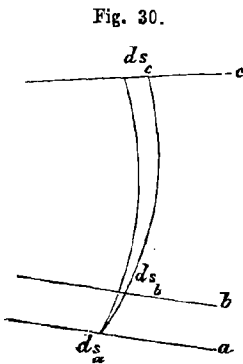
C'est au moyen de ces six quantités que nous allons effectuer les calculs ultérieurs ; et comme le rapport de deux éléments superficiels est toujours exprimé par trois fractions différentes, entre lesquelles on a le choix, on emploiera dans chaque cas particulier celle qui s'y adapte le mieux.

III. Détermination du rayonnement mutuel dans le cas où  
il n'y a pas de concentration de rayons.

§ 8.

Grandeur de l'élément correspondant à  $ds_c$  dans un plan  
de position particulière.

Nous considérerons d'abord le cas auquel se rapporte l'expression de Kirchhoff, en cherchant à déterminer quelle est la quantité de chaleur que deux éléments superficiels s'envoient mutuellement, dans l'hypothèse que chaque point de l'un des éléments reçoit de chaque point de l'autre un rayon, mais un seul, ou tout au plus un nombre limité de rayons distincts que l'on peut considérer isolément.



Soient donnés deux éléments  $ds_a$  et  $ds_c$  dans les plans  $a$  et  $c$  (fig. 30); déterminons la quantité de chaleur que l'élément  $ds_a$  envoie à  $ds_c$ .

A cet effet imaginons le plan intermédiaire  $b$  parallèle au plan  $a$ , et à une distance  $\rho$  de celui-ci, qu'on peut supposer assez petite pour que la partie de chaque rayon allant de  $ds_a$  à  $ds_c$ , située entre ces deux plans, puisse être regardée comme rectiligne, et le milieu compris entre eux comme homogène. Prenons un point dans l'élément  $ds_a$ , et considérons le faisceau qui va de ce point vers  $ds_c$ ; ce faisceau coupera le

plan  $b$  suivant un élément  $ds_b$ , dont la grandeur peut être exprimée par l'une des trois fractions de la première ligne horizontale de (11). En choisissant la dernière d'entre elles, nous aurons :

$$ds_b = \frac{B}{C} ds_c. \quad (14)$$

La quantité  $C$  peut se mettre, dans ce cas particulier de la position du plan  $b$ , sous une forme très simple.

Choisissons, avec Kirchhoff, le système de coordonnées du plan  $b$  de telle sorte qu'il corresponde parfaitement au système du plan parallèle  $a$ . Prenons les deux origines sur une perpendiculaire commune à ces plans, et les axes parallèles entre eux. La distance  $r$  entre deux points  $x_a, y_a$  et  $x_b, y_b$  de ces plans sera représentée par :

$$r = \sqrt{\rho^2 + (x_b - x_a)^2 + (y_b - y_a)^2}. \quad (15)$$

Imaginons un rayon allant d'un de ces points à l'autre ; le chemin qu'il parcourt entre ces deux plans étant supposé rectiligne sera simplement représenté par leur distance  $r$  ; et si nous désignons par  $v_a$  la vitesse de propagation dans le voisinage du plan  $a$ , vitesse qui, par hypothèse, ne varie pas sensiblement jusqu'au plan  $b$ , le temps qu'emploie le rayon à parcourir ce chemin sera déterminé par :

$$T_{ab} = \frac{r}{v_a}.$$

D'après cela,  $C$  pourra s'écrire :

$$C = v. n. \frac{1}{v_a^2} \left( \frac{d^2 r}{dx_a dx_b} \cdot \frac{d^2 r}{dy_a dy_b} - \frac{d^2 r}{dx_a dy_b} \cdot \frac{d^2 r}{dy_a dx_b} \right) -$$

Mettant pour  $r$  sa valeur (15), on aura :

$$C = \frac{1}{v_a^2} \cdot \frac{\rho^2}{r^4}. \quad (16)$$

De sorte que l'équation (14) devient :

$$ds_b = v_a^2 \frac{r^4}{\rho^2} B ds_c. \quad (17)$$

Représentons par  $\theta$  l'angle que le faisceau infiniment mince partant de  $ds_a$  fait avec la normale à cet élément ; nous aurons :

$$\cos \theta = \frac{\rho}{r},$$

et par suite on peut donner à l'équation précédente la forme :

$$ds_b = \frac{v_a^2 r^2}{\cos^2 \theta} B ds_c. \quad (18)$$

## § 9.

### Expression des quantités de chaleur que les éléments $ds_a$ et $ds_c$ s'envoient mutuellement par rayonnement.

L'élément  $ds_b$  étant déterminé, il est facile d'exprimer la quantité de chaleur que  $ds_a$  envoie à  $ds_c$ .

De chaque point de l'élément  $ds_a$  part un faisceau infiniment mince, et les ouvertures des cônes des faisceaux partant des différents points peuvent être regardées comme égales. Ces ouvertures sont déterminées par la grandeur et la position de l'élément superficiel  $ds_b$ , suivant lequel le cône coupe le plan  $b$ . Pour les exprimer géométriquement, imaginons autour du point d'où

émanent les rayons une sphère de rayon  $\rho$ , à l'intérieur de laquelle les rayons se propagent en ligne droite. Nommons  $d\sigma$  l'élément superficiel suivant lequel cette sphère est coupée par le cône de rayons ; la fraction  $\frac{d\sigma}{\rho^2}$  représentera l'ouverture du cône. Comme l'élément superficiel  $ds_b$  est éloigné de  $r$  du sommet du cône, et que la normale à  $ds_b$ , parallèle à celle que nous avons élevée à  $ds_a$ , forme l'angle  $\theta$  avec le cône infiniment mince de rayons, on aura :

$$\frac{d\sigma}{\rho^2} = \frac{\cos \theta \cdot ds_b}{r^2} ; \quad (19)$$

et si l'on remplace  $ds_b$  par la valeur (18), il viendra :

$$\frac{d\sigma}{\rho^2} = \frac{v_a^2}{\cos \theta} B ds_c . \quad (20)$$

Il s'agit maintenant de savoir quelle est la quantité de chaleur, émise par l'élément  $ds_a$ , qui correspond à cette ouverture de cône infiniment étroite, ou en d'autres termes, combien de chaleur l'élément  $ds_a$  envoie à travers cet élément  $d\sigma$  déterminé sur la sphère. Cette quantité de chaleur est proportionnelle d'abord à la grandeur de l'élément rayonnant  $ds_a$ , ensuite à l'ouverture du cône  $\frac{d\sigma}{\rho^2}$ , enfin, d'après la loi connue, au cosinus de l'angle  $\theta$ , que le cône infiniment mince fait avec la normale. On peut donc l'exprimer par le produit :

$$\varepsilon \cos \theta \frac{d\sigma}{\rho^2} ds_a,$$

où  $\varepsilon$  est un facteur dépendant de la température de la surface. Pour déterminer ce facteur, nous avons la condition que la quantité de chaleur que l'élément

$ds_a$  rayonne en tout, c'est-à-dire sur toute la demi-sphère située au-dessus du plan  $a$ , doit être égale au produit  $e_a ds_a$ ; dans lequel  $e_a$  représente le pouvoir émissif de l'élément  $ds_a$ . On a donc l'équation :

$$\frac{\varepsilon}{\rho^2} \int \cos \theta d\sigma = e_a,$$

où l'intégrale s'étend à la demi-sphère ; de là résulte :

$$\varepsilon \pi = e_a.$$

Remplaçant cette valeur de  $\varepsilon$  dans l'expression trouvée plus haut, on aura pour la quantité de chaleur que l'élément  $ds_a$  envoie à travers  $d\tau$ , la formule :

$$\frac{e_a}{\pi} \cos \theta \frac{d\tau}{\rho^2} ds_a.$$

Il suffit de remplacer dans cette formule  $\frac{d\sigma}{\rho^2}$  par sa valeur (20) pour obtenir l'expression de la quantité de chaleur que l'élément  $ds_a$  envoie à l'élément  $ds_c$ , savoir :

$$e_a v_a^2 \frac{B}{\pi} ds_a ds_c.$$

Si l'on cherche de la même manière la quantité de chaleur que l'élément  $ds_c$  envoie à l'élément  $ds_a$ , et que l'on représente par  $e_c$  le pouvoir émissif du plan  $c$  à l'endroit où se trouve l'élément  $ds_c$ , et la vitesse de propagation des rayons dans le voisinage de cet élément par  $v_c$ , on trouvera :

$$e_c v_c^2 \frac{B}{\pi} ds_a ds_c.$$



§ 10.

**Dépendance entre le rayonnement et le milieu ambiant.**

Ces expressions sont du reste analogues à celle qui a été donnée par Kirchhoff et que nous avons citée au § 3, à cela près qu'elles renferment en outre comme facteur le carré de la vitesse de propagation, qui n'entre pas dans la formule de Kirchhoff, parce que celui-ci ne parle que de la vitesse de propagation *dans le vide*, qu'il prend pour unité. Mais comme les corps dont on considère le rayonnement mutuel peuvent se trouver dans des milieux différents, dans lesquels les vitesses de propagation seront différentes, ce facteur n'est pas à négliger en pareil cas, et sa présence conduit à une conclusion singulière et très intéressante en théorie.

Comme nous l'avons dit au § 2, on admettait jusqu'aujourd'hui que pour des corps complètement noirs le pouvoir émissif ne dépendait que de la température, de sorte que deux corps semblables de même température émettent, à surface égale, la même chaleur. Nulle part à ma connaissance il n'a encore été dit que la nature du milieu environnant pût exercer une influence sur le pouvoir rayonnant. Or, puisque les deux expressions précédentes du rayonnement mutuel de deux éléments renferment un facteur qui dépend de la nature du milieu, il en résulte la nécessité de tenir compte de ce milieu, et en outre la possibilité de déterminer son influence.

Si l'on forme le rapport des deux expressions précédentes en supprimant le facteur commun  $\frac{B}{\pi} ds_a ds_c$ , on

voit que la quantité de chaleur que l'élément  $ds_a$  envoie à  $ds_c$  est à celle que  $ds_c$  envoie à  $ds_a$  comme :

$$e_a v_a^2 : e_c v_c^2.$$

Si l'on admet maintenant qu'à température égale l'émission est dans tous les cas égale, quand bien même les milieux dans lesquels se trouvent les éléments sont différents, on devra poser à température égale  $e_a = e_c$ , et les quantités de chaleur que les deux éléments s'envoient mutuellement ne seront pas égales, mais seront entre elles dans le rapport de  $v_a^2$  à  $v_c^2$ . Il en résulterait que deux corps qui se trouvent dans des milieux différents, dans l'eau et dans l'air par exemple, ne cherchent pas à équilibrer leurs températures par leur rayonnement mutuel, mais que l'un pourrait élever l'autre par rayonnement à une température plus élevée que la sienne propre.

Si l'on considère au contraire comme généralement vrai l'axiome que j'ai posé, à savoir que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud, on devra regarder le rayonnement mutuel de deux corps complètement noirs de même température, comme étant le même pour tous les deux et poser par suite :

$$e_a v_a^2 = e_c v_c^2. \quad (21)$$

De là résulte la proportion :

$$e_a : e_c = v_c^2 : v_a^2, \quad (22)$$

ou, puisque le rapport des vitesses de propagation est égal au rapport inverse des indices de réfraction que nous nommerons  $n_a$  et  $n_c$  :

$$e_a : e_c = n_a^2 : n_c^2. \quad (23)$$

D'après cela *l'émission de corps complètement noirs de même température est différente dans différents milieux, et il est en raison inverse des carrés des vitesses de propagation, ou en raison directe des carrés des indices de réfraction.* L'émission dans l'eau doit donc être à l'émission dans l'air à peu près comme  $\left(\frac{4}{3}\right)^2 : 1$ .

Si l'on tient compte de cette circonstance que, dans la chaleur rayonnée par un corps complètement noir, il y a des rayons de différentes couleurs, et si l'on admet que l'égalité du rayonnement mutuel n'existe pas seulement pour la chaleur totale, mais encore pour chaque couleur en particulier, on obtiendra pour chaque couleur une proportion analogue à (22) ou (23), mais dans laquelle le second rapport aura des valeurs un peu différentes.

Si, enfin, au lieu de corps complètement noirs, on veut considérer des corps d'une autre nature, qui n'absorbent qu'incomplètement les rayons de chaleur qui les frappent, on doit substituer dans la formule au pouvoir émissif une fraction qui a pour numérateur ce pouvoir et pour dénominateur le pouvoir absorbant; on obtiendra pour cette fraction des relations analogues à celles trouvées précédemment pour le pouvoir émissif lui-même. Il est inutile que j'aborde cette généralisation, dans laquelle il devrait être question aussi de l'influence de la direction des rayons sur l'émission et l'absorption; une analyse attentive du sujet conduit immédiatement au résultat.

*IV. Détermination du rayonnement mutuel de deux éléments de surface dans le cas où l'un de ces éléments est l'image optique de l'autre.*

§ 11.

**Propriétés des quantités B, D, F et E.**

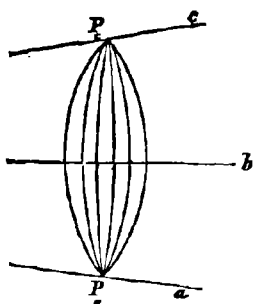
Passons au cas où la condition précédente n'est pas satisfaite, c'est-à-dire où l'échange de rayons entre  $a$  et  $c$  n'a pas lieu de telle sorte que chaque point de l'un reçoit un seul rayon ou tout au plus un nombre déterminé de rayons de l'autre. Les rayons qui partent d'un point de l'un des plans, comme rayons divergents, peuvent, par des réfractions ou des réflexions, devenir convergents et se réunir dans l'autre plan, de sorte qu'une infinité de rayons partant d'un point  $p_a$ , par exemple, peuvent se couper dans le plan  $c$  en un ou plusieurs points ou lignes, tandis que d'autres lieux de ce plan  $c$  ne recevront aucun rayon. Naturellement la même chose se passe relativement aux rayons qui vont du plan  $c$  vers le plan  $a$ , puisque les rayons qui partent de l'un ou de l'autre suivent le même chemin.

Parmi l'infinité des cas possibles, nous considérerons d'abord, pour plus de simplicité, celui où tous les rayons que le point  $p_a$  du plan  $a$  émet à l'intérieur d'un certain cône fini se rencontrent de nouveau en un même point  $p_c$  du plan  $c$  (fig. 31). Ce cas se présente, par exemple, lorsque le changement de direction des rayons est produit par un miroir sphérique ou par une lentille, ou

par un système de miroirs et de lentilles centrés, en faisant abstraction de l'aberration de sphéricité ; quant à l'aberration de réfrangibilité, nous n'avons pas à en tenir compte, puisque nous ne nous occupons que de rayons homogènes. Comme nous l'avons déjà dit, on nomme *foyers conjugués* ces deux points, qui sont les points de départ et de réunion des rayons.

Dans ce cas, les coordonnées  $x_a, y_a$  du point de départ  $p_a$  étant connues, celles  $x_c, y_c$  du point  $p_c$ , où ils coupent le plan  $c$ , le sont aussi.

Fig. 31.



Les autres points du plan  $c$ , situés dans le voisinage de  $p_c$ , ne reçoivent du point  $p_a$  aucun rayon ; car, il n'existe pas vers ces points un chemin tel que le temps que le rayon emploierait à le parcourir, comparé au temps qu'il emploierait par un chemin voisin, soit un minimum dans le sens mathématique. D'après cela, la quantité  $T_{ac}$ , qui représente ce mini-

imum de temps, ne peut avoir de valeur réelle que pour le point  $p_c$  lui-même, et non pour un point voisin. Les coefficients différentiels de  $T_{ac}$ , dans lesquels les coordonnées  $x_a, y_a$  sont regardées comme constantes et  $x_c, y_c$  comme variables, ou, réciproquement,  $x_c, y_c$  comme constantes et  $x_a, y_a$  comme variables, ne peuvent donc pas être des quantités réelles et finies. Il en résulte que des six quantités A, B, C, D, E, F déterminées par les équations (1), nous ne pouvons pas employer dans ce cas B, D, F qui renferment des coefficients différentiels de  $T_{ac}$ .

Les trois autres quantités, A, C, E, ne renferment

que les coefficients différentiels de  $T_{ab}$  et de  $T_{bc}$ . Si nous choisissons le plan  $b$  de telle sorte que, entre lui et les deux plans  $a$  et  $c$  l'échange de rayons se fasse comme précédemment, c'est-à-dire que, de chaque point du plan  $b$ , il y ait un rayon et un seul ou qu'il y ait tout au plus un nombre limité de rayons qui aillent vers chaque point de  $a$  et de  $c$ , les quantités  $T_{ab}$  et  $T_{bc}$  et leurs coefficients différentiels auront pour tous les points considérés des valeurs réelles et finies. Les quantités  $A$ ,  $C$  et  $E$  peuvent donc être tout aussi bien employées dans ce cas que dans le précédent.

L'une de ces quantités,  $E$ , prend dans ce cas une valeur particulière qui se trouve immédiatement. Les équations (1) conviennent à tout rayon qui coupe les trois plans  $a$ ,  $b$ ,  $c$  :

$$\frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b} = 0 ; \quad \frac{d(T_{ab} + T_{bc})}{dy_b} = 0.$$

Comme, dans le cas actuel, les points  $p_a$  et  $p_c$  des plans  $a$  et  $c$  ne déterminent pas la position du point où le rayon coupe le plan  $b$ , mais que ce plan peut être coupé dans tous les points d'une certaine surface finie, les deux équations précédentes doivent convenir à tous ces points ; il en résulte qu'en dérivant de nouveau ces équations par rapport à  $x_b$  et à  $y_b$ , on obtiendra de nouvelles équations qui seront satisfaites :

$$\frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b^2} = 0 ; \quad \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dx_b dy_b} = 0 ; \quad \frac{d^2(T_{ab} + T_{bc})}{dy_b^2} = 0. \quad (24)$$

Si l'on combine ces équations avec celle des équations (I) qui détermine  $E$ , on trouvera :

$$E = 0. \quad (25)$$

Les deux autres quantités A et C ont en général des valeurs finies, qui diffèrent suivant les circonstances et qu'il s'agit d'appliquer aux déterminations suivantes.

## § 12.

### Application des quantités A et C à la détermination du rapport des éléments de surface.

Admettons que l'élément  $ds_a$  du plan  $a$  ait une image optique qui tombe dans le plan  $c$  et que nous nommerons  $ds_c$ , de sorte que chaque point de  $ds_a$  ait son foyer conjugué en un point de  $ds_c$  et réciproquement. Cherchons maintenant si les quantités de chaleur que ces éléments de surface s'enverront, en regardant ces éléments comme appartenant à deux corps complètement noirs de même température, seront égales.

Pour déterminer en grandeur et en position l'image  $ds_c$  de l'élément  $ds_a$ , imaginons dans le plan  $b$  un point  $p_b$  par lequel passent des rayons émanés de tous les points de  $ds_a$ . Chacun de ces rayons rencontre le plan  $c$  au foyer conjugué du point d'où il est parti, de sorte que l'élément de surface dans lequel ce faisceau coupe le plan  $c$  est précisément l'image optique de  $ds_a$  représentée par  $ds_c$ . Nous pouvons donc, pour déterminer la grandeur de l'image  $ds_c$  par rapport à celle de  $ds_a$ , nous servir de l'une des trois valeurs de la dernière ligne horizontale de (II), qui représentent le rapport des deux éléments de surface dans lesquels un faisceau infiniment mince, partant d'un point  $p_b$  du plan intermédiaire  $b$ , rencontre les plans  $a$  et  $c$ ; la première seule de ces trois fractions peut être employée, les deux autres étant indéterminées. Nous avons donc l'équation :

$$\frac{ds_a}{ds_c} = \frac{A}{C}. \quad (26)$$

Cette équation est également intéressante pour l'optique, puisqu'elle est l'équation la plus générale pour la détermination du rapport entre la grandeur d'un objet et celle de son image optique ; il est à remarquer en outre que le plan intermédiaire  $b$ , auquel se rapportent les quantités  $A$  et  $C$ , est arbitraire, et peut être choisi de la manière la plus favorable au calcul.

### § 13.

#### Rapport des quantités de chaleur que les éléments $ds_a$ et $ds_b$ rayonnent l'un vers l'autre.

L'image  $ds_c$  de l'élément  $ds_a$  étant déterminée, prenons dans le plan  $b$ , au lieu d'un point, un élément de surface  $ds_b$ , et considérons les rayons que les éléments  $ds_a$  et  $ds_c$  envoient à travers  $ds_b$ . Tous les rayons qui, partant d'un point de l'élément  $ds_a$ , passent à travers  $ds_b$ , se réunissent de nouveau en un point de l'élément  $ds_c$  ; de cette manière, tous les rayons que  $ds_a$  envoie à travers  $ds_b$  vont frapper  $ds_c$  ; et réciproquement tous ceux qu'envoie  $ds_c$  à travers  $ds_b$  frappent  $ds_a$ . Les quantités de chaleur que les éléments  $ds_a$  et  $ds_c$  envoient à  $ds_b$  sont donc aussi celles que ces éléments s'envoient mutuellement à travers  $ds_b$  ; et nous pourrons les déterminer immédiatement d'après ce qui précède.

En effet, pour trouver la quantité de chaleur que l'élément  $ds_a$  envoie à  $ds_b$ , nous n'aurons qu'à prendre l'expression obtenue dans le paragraphe 9 pour la



quantité de chaleur que l'élément  $ds_a$  envoie à  $ds_c$ , et à y remplacer  $ds_c$  par  $ds_b$  et B par C. Nous aurons ainsi :

$$e_a v_a^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

De même, pour obtenir la quantité de chaleur que l'élément  $ds_c$  envoie à  $ds_b$ , il suffira de changer  $ds_a$  en  $ds_b$  et B en A dans l'expression donnée dans le paragraphe 9 pour la quantité de chaleur que  $ds_c$  envoie à  $ds_a$  ; on aura de cette manière :

$$e_c v_c^2 \frac{A}{\pi} ds_c ds_b.$$

Or, puisque d'après (26) :

$$C ds_a = A ds_c,$$

on voit que les deux valeurs trouvées sont entre elles comme  $e_a v_a^2 : e_c v_c^2$ .

Nous arriverons tout à fait au même résultat si nous prenons dans le plan intermédiaire  $b$  un autre élément quelconque  $ds_b$ , et si nous considérons les quantités de chaleur que  $ds_a$  et  $ds_c$  s'envoient mutuellement à travers cet élément. Ces quantités de chaleur seront toujours entre elles dans le rapport de  $e_a v_a^2$  à  $e_c v_c^2$ . Or, comme les quantités totales de chaleur que s'envoient  $ds_a$  et  $ds_c$  se composent de celles qui traversent les différents éléments du plan intermédiaire, elles seront encore entre elles dans le même rapport ; et par suite nous arriverons à ce résultat final que les quantités totales de chaleur que les éléments  $ds_a$  et  $ds_c$  s'envoient mutuellement sont entre elles comme :

$$e_a v_a^2 : e_c v_c^2.$$

Ce rapport est celui que nous avons trouvé dans les paragraphes 8 et 9 pour le cas où il n'y a pas de concentration de rayons. Il en résulte donc que, quelle que soit la manière dont cette concentration altère la *grandeur absolue* des quantités de chaleur que deux éléments de surface échangent mutuellement entre eux, elle n'altère cependant pas leur *rapport*.

Nous avons montré au paragraphe 10 que, si l'on admet pour le rayonnement sans concentration le principe qu'il ne peut passer de cette manière de la chaleur d'un corps froid dans un corps plus chaud, l'émission doit être différente dans différents milieux, et tel que l'on ait pour des corps complètement noirs de même température :

$$e_a v_a^2 = e_c v_c^2.$$

Si cette condition est satisfaite, les quantités de chaleur échangées entre les éléments de surface  $ds_a$  et  $ds_c$ , dont l'un est l'image de l'autre, sont aussi égales, et malgré la concentration des rayons, l'un ne peut pas élever l'autre à une température supérieure à celle qu'il possède lui-même.

V. *Relation entre le grossissement et le rapport des ouvertures des deux cônes d'un faisceau de rayons élémentaires.*

§ 14.

**Recherche des proportions correspondantes.**

Comme résultat accessoire de l'analyse précédente, je vais développer une proportion qui me paraît d'un intérêt assez général ; elle montre qu'il y a une différence particulière entre le faisceau de rayons de l'objet et celui de l'image, et que cette différence doit toujours avoir lieu d'une manière déterminée, quand l'objet et l'image ont des grandeurs différentes.

Considérons un faisceau de rayons infiniment mince, qui, partant d'un point de  $ds_a$ , traverse l'élément  $ds_b$  du plan intermédiaire, et converge de nouveau en un point de  $ds_c$  ; et comparons la grandeur de la divergence des rayons au point de départ avec celle de leur convergence au point de concours. Cette divergence et cette convergence, ou, pour leur donner un nom commun, les *ouvertures des cônes infiniment minces* que le faisceau de rayons forme aux points de départ et de concours, s'obtiennent immédiatement par la méthode employée au paragraphe 9.

Imaginons autour de chaque point une sphère d'un rayon assez petit pour que nous puissions considérer les chemins décrits par les rayons jusqu'à sa surface comme rectilignes, et considérons l'élément de surface suivant

lequel le faisceau coupe cette sphère. Représentons cet élément par  $d\sigma$ , et soit  $\rho$  le rayon de la sphère ; l'ouverture du cône infiniment mince qui enferme les rayons dans leur trajet rectiligne sera représentée par  $\frac{d\sigma}{\rho^2}$ .

Pour un cas analogue, nous avons déterminé cette fraction par l'équation (20) du paragraphe 9 ; il suffira de modifier un peu les lettres, pour obtenir des expressions qui conviennent au cas actuel. Pour trouver l'ouverture du cône au point de départ des rayons, situé dans le plan  $a$ , il faudra écrire dans l'expression (20)  $ds_b$  au lieu de  $ds_c$  et C au lieu de B ; enfin nous affecterons d'un indice  $a$  la lettre  $\theta$  qui représente l'angle que le faisceau élémentaire fait avec la normale élevée à l'élément  $ds_a$ , ainsi que la fraction  $\frac{d\sigma}{\rho^2}$ , afin d'indiquer que ces quantités sont relatives au plan  $a$ . Nous aurons ainsi :

$$\left(\frac{d\tau}{\rho^2}\right)_a = \frac{v_a^2}{\cos \theta_a} C ds_b. \quad (27)$$

Pour obtenir l'ouverture du cône au point de convergence situé dans le plan  $c$ , il suffira de changer l'indice  $a$  en  $c$  et C en A, ce qui donne :

$$\left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_c = \frac{v_c^2}{\cos \theta_c} A ds_b. \quad (28)$$

De ces deux équations résulte la proportion :

$$\frac{\cos \theta_a}{v_a^2} \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_a : \frac{\cos \theta_c}{v_c^2} \left(\frac{d\sigma}{\rho^2}\right)_c = C : A ;$$

ou, en vertu de (26) :

$$\frac{\cos \theta_a}{v_a^2} \left( \frac{d\sigma}{\rho^2} \right)_a : \frac{\cos \theta_c}{v_c^2} \left( \frac{d\sigma}{\rho^2} \right)_c = ds_c : ds_a. \quad (29)$$

Et si l'on introduit les indices de réfraction au lieu des vitesses de propagation :

$$n_a^2 \cos \theta_a \left( \frac{d\sigma}{\rho^2} \right)_a : n_c^2 \cos \theta_c \left( \frac{d\sigma}{\rho^2} \right)_c = ds_c : ds_a. \quad (30)$$

Le second rapport est celui d'un élément de surface de l'image à l'élément correspondant de l'objet, ou le grossissement superficiel. Ces proportions donnent donc une relation simple entre ce grossissement et le rapport des ouvertures des cônes d'un faisceau élémentaire. Comme on le voit aisément, il n'est pas nécessaire pour l'exactitude de ces proportions que les rayons soient *convergnents*, c'est-à-dire se coupent réellement en un même point ; ils peuvent aussi être *divergents*, de sorte que leurs prolongements se coupent en un même point et que l'image résultante soit ce qu'on appelle en optique une image *virtuelle*.

Si l'on considère le cas particulier où le point de départ et le point de concours se trouvent dans un même milieu, comme, par exemple, lorsque les rayons partent d'un objet situé dans l'air, et, après avoir subi des réfractons ou des réflexions, forment une image qui se trouve également dans l'air ou que l'on peut supposer se trouver dans ce dernier, on devra poser  $v_a = v_c$  et  $n_a = n_c$  ; et l'on aura :

$$\cos \theta_a \left( \frac{d\sigma}{\rho^2} \right)_a : \cos \theta_c \left( \frac{d\sigma}{\rho^2} \right)_c = ds_c : ds_a.$$

Si l'on suppose en outre que le faisceau élémentaire forme les mêmes angles avec les deux éléments de

surface, par exemple qu'il leur soit perpendiculaire, les cosinus disparaîtront, et il viendra :

$$\left(\frac{d\sigma}{r^2}\right)_a : \left(\frac{d\sigma}{r^2}\right)_c = ds_c : ds_a.$$

Dans ce cas, les ouvertures des cônes du faisceau élémentaire du côté de l'objet et du côté de l'image sont en raison inverse des grandeurs des éléments de surface correspondants de l'objet et de l'image.

Dans l'exposition aussi claire que complète des lois de la réfraction dans des systèmes de surfaces sphériques, que Helmholtz a donnée dans sa « *Physiologische Optik*<sup>1</sup> », pour y relier les réfractions qui ont lieu dans l'œil, il trouve p. 50 et développe p. 54 une équation qui exprime une relation entre la grandeur de l'image et la convergence des rayons, pour le cas où leur changement de direction est produit par réfraction ou réflexion dans des surfaces sphériques centrées et où ils sont à peu près perpendiculaires aux plans qui renferment l'objet et l'image. Mais nulle part à ma connaissance cette relation n'a encore été donnée d'une manière aussi générale que dans les équations (29) et (30).

1. *Allgemeine Encyclopädie der Physik*, herausgegeben von G. KARSTEN.

*VI. Détermination générale du rayonnement mutuel  
entre deux surfaces, dans lesquelles peuvent avoir lieu  
des concentrations quelconques.*

§ 15.

**Conception générale de la concentration des rayons.**

Généralisons l'analyse précédente qui ne s'applique qu'au cas où tous les rayons partant d'un point du plan  $a$  et compris dans l'intérieur d'un certain cône fini concourent dans le plan  $c$ , en un point qui est le foyer conjugué du premier ; et étendons-la au cas d'une concentration quelconque des rayons.

Posons la définition suivante, afin de donner plus de précision à l'idée de la concentration. Si des rayons partant d'un point  $p_a$  tombent sur le plan  $c$ , et qu'ils aient dans le voisinage de ce plan des directions telles que leur densité en un certain lieu de ce plan soit infinie par rapport à la densité moyenne, nous dirons qu'il y a en ce lieu concentration des rayons émanés de  $p_a$ .

D'après cette définition nous pouvons aisément distinguer mathématiquement le cas de la concentration des rayons. Choisissons entre le point  $p_a$  et le plan  $c$  un plan intermédiaire, placé de telle sorte qu'il n'y ait pas dans ce plan de concentration des rayons émanés de  $p_a$ , et qu'en outre les faisceaux partant de l'un des plans  $b$  ou  $c$  dans l'étendue que nous considérons ne subissent pas de concentration dans l'autre. Imaginons un faisceau infiniment mince partant de  $p_a$  et coupant les plans  $b$  et  $c$ , suivant  $ds_b$  et  $ds_c$ , et comparons entre

elles les grandeurs de ces éléments. Si l'élément  $ds_c$  est infiniment petit relativement à  $ds_b$ , de sorte que :

$$\frac{ds_c}{ds_b} = 0, \quad (31)$$

il y aura concentration de rayons dans le plan  $c$ , dans le sens indiqué plus haut.

Revenons maintenant aux équations (II) du § 7, dont la première ligne horizontale se rapporte à notre cas ; et servons-nous de la première des trois valeurs qui représentent le rapport des éléments de surface, puisque nous pourrons, d'après la position donnée au plan  $b$ , déterminer de la manière ordinaire les deux quantités  $A$  et  $E$  ; nous aurons donc :

$$\frac{ds_c}{ds_b} = \frac{E}{A} .$$

Pour que cette fraction devienne nulle, il faut que le numérateur le soit ; car le dénominateur ne peut pas être infini, vu le choix que nous avons fait du plan  $b$ . Le criterium mathématique qui nous fera connaître si les rayons émanés de  $p_a$  subissent ou non une concentration dans le plan  $c$  sera donc :

$$E = 0, \quad (32)$$

condition qui doit être remplie dans le cas de la concentration.

Si nous prenons au contraire un point  $p_c$  dans le plan  $c$  et si nous voulons reconnaître si les rayons émanés de ce point se concentreront ou non en un lieu du plan  $a$ , nous aurons de même la condition :



$$\frac{ds_a}{ds_b} = 0;$$

et comme d'après (II) :

$$\frac{ds_a}{ds_b} = \frac{E}{C},$$

nous obtiendrons la même équation de condition :

$$E = 0.$$

En effet, il est aisé de voir que quand des rayons émanés d'un point du plan  $a$  se concentrent en un point de  $c$ , ceux qui partent de ce dernier point doivent se concentrer dans le premier.

Comme nous avons exprimé dans les équations (12) et (13) les relations qui ont lieu entre les six quantités  $A, B, C, D, E, F$ , nous pouvons employer ces équations pour reconnaître ce que deviennent  $B, D, F$  dans le cas où  $E = 0$ , tandis que  $A$  et  $C$  ont des valeurs finies différentes de zéro. D'après ces équations on a :

$$B = \frac{AC}{E}; D = \frac{C^2}{E}; F = \frac{A^2}{E}. \quad (33)$$

Il en résulte que ces trois quantités deviennent infinies dans ce cas.

§ 16.

**Rayonnement mutuel d'un élément de surface et d'une surface finie à travers un élément d'une surface intermédiaire.**

Cherchons à déterminer le rapport des quantités de chaleur que deux surfaces échangent par rayonnement, de telle sorte que le résultat convienne dans tous les cas, qu'il y ait ou non concentration de rayons.

Soient données pour plus de généralité, au lieu des plans  $a$  et  $c$ , deux surfaces quelconques  $s_a$  et  $s_c$ . Prenons entre ces deux surfaces une troisième surface quelconque  $s_b$  satisfaisant seulement à la condition qu'il ne s'y effectue pas de concentration des rayons partant de  $s_a$  vers  $s_c$  ou réciproquement. Soit pris dans  $s_a$  un élément  $ds_a$  et dans  $s_b$  un élément  $ds_b$  tels que les rayons allant de  $ds_a$  vers  $ds_b$  aillent rencontrer  $s_c$  sur leur prolongement. Nous chercherons d'abord *quelle est la quantité de chaleur que l'élément  $ds_a$  envoie à  $s_c$  à travers  $ds_b$  et combien il en reçoit de  $s_c$  à travers cet élément intermédiaire.*

Pour déterminer la première quantité de chaleur, il suffira de chercher combien de chaleur  $ds_a$  envoie à  $ds_b$  ; car d'après l'hypothèse faite sur la position de  $ds_b$ , toute la chaleur qu'il reçoit va frapper la surface  $s_c$ . Cette quantité de chaleur s'exprime immédiatement à l'aide des formules précédentes. Imaginons en un point de  $ds_a$  un plan tangent à la surface  $s_a$ , et de même, en un point de  $ds_b$  un plan tangent à  $s_b$ , et considérons les éléments de surface comme des éléments de ces plans. Si nous introduisons dans ceux-ci les systèmes de coordonnées  $x_a, y_a$  et  $x_b, y_b$ , et si nous formons la quantité  $C$  déterminée par la troisième des équations (1), la

quantité de chaleur cherchée, que  $ds_a$  envoie à travers  $ds_b$  à  $s_c$ , sera représentée par :

$$e_a v_a^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

Quant à la quantité de chaleur que  $ds_a$  reçoit de  $s_c$  à travers  $ds_b$ , on ne trouve pas en général pour les points de la surface  $s_c$  d'où émanent ces rayons la relation simple qu'on a trouvée dans le cas où  $ds_a$  a une image optique  $ds_c$  qui tombe dans  $s_c$ , et où par suite  $ds_a$  est lui-même l'image optique de  $ds_c$ . Choisissons dans l'élément intermédiaire  $ds_b$  un point  $p_b$ , et imaginons de tous les points de  $ds_a$  des rayons passant par ce point, nous aurons un faisceau infiniment mince qui coupera la surface  $s_c$  suivant un certain élément. Cet élément est celui qui envoie des rayons à  $ds_a$  par le point  $p_b$ . Si nous choisissons un autre point dans l'élément  $ds_b$  comme sommet du faisceau, nous obtiendrons un autre élément dans la surface  $s_c$ . Les rayons que l'élément  $ds_a$  reçoit de la surface  $s_c$  à travers différents points de l'élément  $ds_b$  ne proviennent donc pas tous d'un seul et même élément de la surface  $s_c$ .

Mais comme la grandeur de l'élément  $ds_b$  est arbitraire, rien ne nous empêche de le prendre tel qu'il soit un infiniment petit d'un ordre supérieur à  $ds_a$ . Dans ce cas, quand le sommet du faisceau changera à l'intérieur de  $ds_b$ , l'élément de la surface  $s_c$  qui correspond à  $ds_a$  variera tellement peu de position, qu'on pourra négliger les différences, qui seront infiniment petites relativement aux dimensions de cet élément. On pourra ainsi regarder l'élément  $ds_c$ , que l'on obtient en prenant un point arbitraire  $p_b$  de  $ds_b$  pour sommet du faisceau émanant de  $ds_a$ , comme étant la partie de la surface

$s_c$  qui échange des rayons à travers  $ds_b$  avec l'élément  $ds_a$ .

La grandeur de cet élément  $ds_c$  s'exprime aisément au moyen de ce qui précède. Imaginons des plans tangents en  $p_b$  et en un point de chacun des éléments  $ds_a$  et  $ds_b$ ; considérons ces deux derniers comme des éléments des plans tangents. Menons dans les trois plans des systèmes de coordonnées, et formons les quantités A et C déterminées par la première et la troisième des équations (I); en vertu de (II), nous pourrions écrire :

$$ds_c = \frac{C}{A} ds_a.$$

La quantité de chaleur que cet élément  $ds_c$  envoie à  $ds_b$ , et qui peut être regardée, ainsi que nous l'avons dit, comme celle que  $ds_a$  reçoit à travers  $ds_b$  de la surface  $s_c$ , sera représentée par :

$$e_c v_c^2 \frac{A}{\pi} ds_c ds_b;$$

en remplaçant  $ds_c$  par sa valeur, cette expression deviendra :

$$e_c v_c^2 \frac{C}{\pi} ds_a ds_b.$$

Si on la compare à celle qu'on a trouvée plus haut et qui représente la quantité de chaleur que  $ds_a$  envoie à  $s_c$  à travers  $ds_b$ , on voit que ces quantités de chaleur sont entre elles comme  $e_a v_a^2$  :  $e_c v_c^2$ . Si l'on suppose que  $s_a$  et  $s_c$  soient les surfaces de deux corps complètement noirs de même température, et que l'on admette que pour ces surfaces les produits  $e_a v_a^2$  et  $e_c v_c^2$  sont.

égaux, comme nous en avons reconnu la nécessité dans le rayonnement sans concentration, les deux quantités de chaleur précédentes seront aussi égales.

### § 17.

#### Rayonnement mutuel des surfaces totales.

Si l'on choisit dans la surface intermédiaire  $s_b$  un autre élément qui soit un infiniment petit d'un ordre supérieur, l'élément de la surface  $s_c$ , qui échange des rayons à travers celui-ci avec l'élément  $ds_a$  aura une autre position que dans le cas précédent, mais les quantités de chaleur échangées seront de nouveau égales entre elles ; et il en est de même de tous les éléments de la surface intermédiaire.

Pour obtenir la quantité de chaleur totale que l'élément  $ds_a$  envoie à la surface  $s_c$  et de même la quantité de chaleur qu'il en reçoit, on doit intégrer les expressions précédentes relativement à la surface  $s_b$  et étendre l'intégrale à la partie de la surface qui est frappée par les rayons allant de  $ds_a$  vers  $s_c$  et en sens inverse. Il va de soi que si les deux expressions différentielles sont égales pour chaque élément  $ds_b$ , leurs intégrales le seront aussi.

Si l'on veut enfin trouver les quantités de chaleur que la surface  $s_a$  échange avec la surface  $s_c$ , il faudra intégrer les deux expressions relativement à la surface  $s_b$ , ce qui ne troublera pas l'égalité qui a lieu pour les éléments isolés  $ds_a$ .

Le principe trouvé plus haut dans des cas particuliers, à savoir que deux corps complètement noirs de même température échangent des quantités égales de

chaleur pour autant que l'équation  $e_a v_a^2 = e_c v_c^2$  soit satisfaite, ce principe, comme on le voit, vient d'être déduit d'une analyse complètement indépendante de la circonstance que les rayons émanant de  $s_a$  vers  $s_c$  ou vice versâ subissent une concentration ; car la seule condition que nous ayons posée est qu'ils ne subissent pas de concentration dans la surface intermédiaire  $s_b$ , condition qui peut toujours être remplie, puisque le choix de cette surface est arbitraire.

De là il résulte en outre que, si un corps noir échange de la chaleur non seulement avec un, mais avec plusieurs autres corps noirs de même température, il reçoit d'eux autant de chaleur qu'il leur en envoie.

## § 18.

### Considération de différentes circonstances accessoires.

Dans tous les développements qui précèdent, nous avons supposé que les réfractions et réflexions avaient lieu sans perte, et qu'il n'y avait pas d'absorption. Mais on peut se convaincre aisément que le résultat ne sera pas altéré si cette condition n'est pas remplie. Si l'on considère en effet les différents phénomènes qui peuvent affaiblir un rayon dans son passage d'un corps à un autre, soit qu'en passant d'un milieu dans un autre une partie soit réfractée et l'autre réfléchie, de sorte que chacune est plus faible que le rayon primitif, soit qu'en pénétrant dans un milieu il soit absorbé en partie, dans tous les cas, les deux rayons qui décrivent le même chemin en sens opposés s'affaiblissent dans le même rapport. Les quantités de chaleur que deux corps s'envoient réciproquement s'affaibliront donc aussi de

même, et par suite, si elles sont égales quand il n'y a pas d'affaiblissement, elles le seront encore quand il s'en présentera.

Aux phénomènes précédents se lie encore cette circonstance qu'un corps peut recevoir dans une même direction des rayons qui émanent de différents corps. Ainsi un corps A peut recevoir d'un point situé à la limite de deux milieux deux rayons qui coïncident en direction, mais qui proviennent de deux corps différents B et C, et dont l'un a été réfracté tandis que l'autre a été réfléchi en ce point. Mais, dans ce cas, les deux rayons sont affaiblis de telle sorte que, s'ils étaient égaux avant la réfraction et la réflexion, leur somme aura ensuite la même intensité que celle que chacun d'eux possédait auparavant. Si l'on imagine un rayon de même intensité partant en sens opposé du corps A, ce rayon sera séparé au même point en deux parties, dont l'une pénètre dans le second milieu et se dirige vers le corps B, tandis que l'autre est réfléchie vers le corps C. Les deux parties qui atteignent de la sorte B et C sont égales à celles que A a reçues d'eux. Le corps A se trouve donc avec B et C dans une relation telle qu'à températures égales il échange avec eux des quantités de chaleur égales ; et il en sera de même dans les cas les plus compliqués, à cause de l'égalité des effets que subissent deux rayons qui parcourent le même chemin dans des sens opposés.

Si, en outre, au lieu de corps complètement noirs, on considère des corps qui n'absorbent qu'en partie les rayons qui les frappent ; ou si, au lieu d'une chaleur homogène, on considère celle qui renferme des systèmes d'ondes de différentes longueurs d'ondulation ; ou bien enfin, si l'on veut avoir égard aux phénomènes de polarisation, il ne se présentera dans tous les cas que-

des circonstances qui seront complètement égales pour la chaleur émise par le corps et pour celle qu'il reçoit d'autres corps.

Il n'est pas nécessaire d'entrer dans plus de développements à ce sujet ; car ces circonstances se présentent également dans le rayonnement ordinaire sans concentration ; et le but de ce Mémoire ne consistait qu'à analyser les effets qui peuvent résulter de la concentration des rayons.

## § 19.

### Récapitulation des résultats.

Les résultats fondamentaux de l'analyse précédente peuvent se résumer en ces termes :

1° Pour mettre d'accord les effets du rayonnement ordinaire, sans concentration, avec le principe que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud, il est nécessaire d'admettre que le pouvoir émissif d'un corps dépend, non seulement de sa nature et de sa température, mais encore de la nature du milieu environnant, et que les pouvoirs émissifs dans différents milieux sont en raison inverse des carrés des vitesses de propagation ou en raison directe des carrés des indices de réfraction de ces milieux.

2° Si cette hypothèse relative à l'influence du milieu sur le pouvoir émissif est exacte, ce principe se vérifiera non seulement dans le rayonnement sans concentration, mais encore quand les rayons seront concentrés par des réflexions ou des réfractions quelconques ; car la concentration peut changer la grandeur absolue des quantités de chaleur que deux corps se communiquent par rayonnement, mais non le rapport de ces quantités.



## CHAPITRE XIII.

### DISCUSSIONS SUR LA FORME PRÉCÉDENTE DU DÉVELOPPEMENT DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR ET EN PARTICULIER SUR L'ÉTABLISSEMENT DU SECOND PRINCIPE.

---

#### § 1.

#### **Vues diverses sur la relation qui existe entre la chaleur et le travail mécanique.**

Le développement de la théorie mécanique de la chaleur ne s'est pas effectué sans susciter de ces nombreuses et vives discussions, qui, chaque fois qu'il s'agit de faire prévaloir des idées nouvelles, sont ordinairement utiles à la clarté du sujet et indispensables à la réfutation des objections. Plusieurs de ces discussions ont perdu de leur importance avec le temps, parce qu'elles se rapportent à des questions qui actuellement donnent encore à peine prise au doute. D'autres, au contraire, me paraissent offrir encore aujourd'hui un intérêt suffisant, soit au point de vue historique, soit au point de vue théorique, pour en justifier l'exposition résumée, qui formera l'objet de ce dernier chapitre.

Comme nous l'avons déjà dit dans le chapitre III, c'est S. Carnot qui a fait le premier essai important pour ramener à un principe général la production du travail

par la chaleur ; il partait de cette supposition que la quantité de chaleur est invariable et que le travail se produit par la chute de la chaleur d'une température plus élevée à une température plus basse, de la même manière que dans le cas de la chute de l'eau d'un niveau supérieur à un niveau inférieur.

A côté de cette manière de voir, surgit l'idée que la chaleur est un mouvement et qu'elle est consommée dans la production du travail. Cette idée avait déjà été émise à la fin du siècle dernier et reproduite par d'autres auteurs, tels que Rumford, Davy et Seguin<sup>1</sup> ; mais c'est seulement après 1840 que le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail fut exposé nettement par Mayer et Joule et démontré par ce dernier au moyen d'expériences diverses et remarquables. Bientôt après, le principe généralisé de la conservation de l'énergie fut exposé par Mayer<sup>2</sup>, puis d'une manière particulièrement claire et étendue par Helmholtz<sup>3</sup>, et il fut appliqué aux différentes forces naturelles.

Ce fut le point de départ de nouvelles investigations pour la théorie de la chaleur ; mais il fut naturellement très difficile de les mener à bonne fin, car cette théorie déjà si développée était liée à toutes les branches des sciences naturelles et influait sur la conception entière de la physique. En outre, l'acceptation que la manière de voir de Carnot sur les actions mécaniques de la chaleur avait déjà trouvé parmi les physiciens, surtout après

1. Dans une dissertation de Mohr, publiée en 1837, la chaleur est, en certains endroits, appelée un mouvement et en d'autres une force.

2. *Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel*. Heilbronn, 1845.

3. *Ueber die Erhaltung der Kraft*. Berlin, 1847, traduit en français, de même que l'ouvrage de Mayer, par L. Gérard, professeur à l'université de Liège.

qu'elle avait été mise sous une forme analytique élégante par Clapeyron, fut défavorable à l'adoption des nouvelles idées ; on se crut placé dans l'alternative ou de conserver la théorie de Carnot et de rejeter la nouvelle manière de voir, à savoir que de la chaleur est consommée dans la production du travail, ou d'admettre ce dernier point et de rejeter la théorie de Carnot.

## § 2.

### Les mémoires de Thomson et les miens.

Le célèbre physicien anglais W. Thomson s'exprime d'une manière très nette sur l'état de la question à cette époque, dans un intéressant mémoire, publié en 1849, alors que la plupart des recherches susdites de Joule ayant déjà paru lui étaient par suite connues ; ce mémoire a pour titre : *An Account of Carnot's Theory of the Motive Power of Heat ; with Numerical Results deduced from Regnault's Experiments on Steam*<sup>1</sup>. Dans cette publication, il se place entièrement au point de vue de Carnot, à savoir que la chaleur peut produire du travail sans que la quantité de la chaleur présente varie. Il se heurte, il est vrai, à une difficulté qui est opposée à cette manière de voir et dit alors (p. 545) : « Il semble que la difficulté serait entièrement évitée, si l'on abandonnait l'axiome fondamental de Carnot, ce qui est une manière de voir que M. Joule appuie fortement ». Il ajoute cependant : « Mais si nous faisons cela, nous nous heurtons à d'autres difficultés innombrables que l'on ne peut surmonter sans de

1. *Transact. of the Royal Soc. of Edinb.* Vol. XVI, p. 541.

nouvelles recherches expérimentales et sans édifier complètement la théorie de la chaleur sur une nouvelle base. C'est, en effet, à l'expérience que nous devons avoir recours pour décider soit la confirmation de l'axiome de Carnot en donnant une explication de la difficulté que nous avons considérée, soit l'adoption d'une base entièrement nouvelle de la théorie de la chaleur. »

A l'époque où parut cette publication, j'écrivais mon premier Mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur, qui fut présenté à l'Académie de Berlin en février 1850 et imprimé dans le cahier de mars et d'avril des *Annales de Poggendorff*. Dans ce Mémoire, j'ai essayé d'établir cette nouvelle base, sans attendre des expériences ultérieures, et je crois avoir alors suffisamment surmonté les difficultés signalées par Thomson, pour que le chemin fût aplani pour toutes les recherches nouvelles de cette nature.

J'ai fait voir alors de quelle manière on doit modifier les notions fondamentales et toute la théorie mathématique de la chaleur, si l'on admet le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, et j'ai ensuite démontré qu'il n'est pas nécessaire de rejeter entièrement la théorie de Carnot, mais qu'on peut, pour établir le fondement de la nouvelle théorie, admettre un principe s'écartant peu du principe de Carnot, mais reposant sur une autre base, et pouvant s'allier au principe de l'équivalence de la chaleur et du travail. J'ai développé alors spécialement cette théorie pour les gaz parfaits et les vapeurs saturées et j'ai obtenu une série d'équations, qui sont aujourd'hui généralement appliquées sous la même forme et qui se trouvent exposées dans les chapitres II et VI.

§ 3.

Mémoires de Rankine et mémoire postérieur de Thomson.

Dans le même mois (février 1850) où je déposais mon Mémoire à l'Académie de Berlin, Rankine présenta à la *Royal Society* d'Édimbourg, un Mémoire très remarquable, qui fut publié dans les *Transactions* de cette Société<sup>1</sup>.

Rankine y expose l'hypothèse que la chaleur consiste en un mouvement giratoire des molécules, et il déduit de là d'une manière très habile une série de faits sur la manière dont se comporte la chaleur, faits concordant avec ceux que j'ai déduits du *premier* principe fondamental.

Dans ce Mémoire, Rankine ne traite pas du *second* principe fondamental, mais il l'a examiné dans un autre Mémoire qui fut présenté un an plus tard (avril 1851) à la *Royal Society* d'Édimbourg<sup>2</sup>. Il y dit<sup>3</sup> qu'il a conçu d'abord du doute sur l'exactitude du raisonnement par lequel j'ai soutenu ce principe, mais que W. Thomson, à qui il a communiqué son doute, l'a engagé à examiner le sujet de plus près. Il ajoute qu'il a alors trouvé que ce principe ne doit pas être traité comme un principe indépendant dans la théorie de la chaleur, mais qu'on peut le déduire comme conséquence des équations qu'il a données dans la première section du Mémoire antérieur. Il expose alors la nouvelle démonstration du principe, qui,

1. Tome XX, p. 147. Ce mémoire a été reproduit avec quelques modifications en 1854 dans le *Phil. Mag.* Ser. IV. Vol. VII, p. 1, 111 et 172.

2. *Edinb. Trans.* XX. p. 205; *Phil. Mag.* S. IV. Vol. VII, p. 249.

3. *Phil. Mag.* Vol. VII, p. 250.

comme il sera encore montré plus loin, se trouve en désaccord dans certains cas des plus importants, avec ses propres vues exprimées en d'autres endroits.

A cause de l'analogie du sujet, Rankine a ajouté son Mémoire de 1851 à son Mémoire antérieur, de telle sorte qu'il l'a désigné comme cinquième section de celui-ci. De là est résultée cette erreur de plusieurs auteurs, qui ont considéré ce mémoire comme formant une partie du premier et qui ont admis que Rankine avait donné en même temps que moi une démonstration du second principe fondamental. Il résulte de ce qui précède que sa démonstration (Abstraction faite de son insuffisance) n'a été donnée qu'un an après la mienne.

Également en 1851 (en mars) W. Thomson présenta à la *Royal Society* d'Édimbourg un second Mémoire sur la théorie de la chaleur<sup>1</sup>. Dans celui-ci, il abandonne sa manière de voir relativement à la théorie de Carnot, et se rallie à ma conception du second principe de la théorie mécanique de la chaleur. Il a agrandi le champ des études. Tandis que je me bornais, dans l'examen mathématique du sujet, à considérer les gaz, les vapeurs et la vaporisation, et que j'ajoutais seulement qu'on voyait aisément comme on pourrait traiter d'une manière semblable d'autres cas, Thomson développe une série d'équations plus générales, indépendantes de l'état d'agrégation des corps, et les applique seulement ensuite à des cas particuliers.

Mais ce Mémoire reste en arrière sur le mien en un point. Thomson maintient encore les lois de Mariotte et de Gay Lussac pour les vapeurs saturées, et repousse

1. *Edinb. Trans.* Vol. XX, p. 261 ; réimprimé dans le *Phil. Mag.* Ser. IV. Vol. IV, p. 8, 105 et 168. En allemand dans le *Journ. für Physik des Auslandes* de KRÖNIG, vol. III, p. 233.

une hypothèse qui se présente dans mes développements<sup>1</sup> et à l'aide de laquelle, j'ai, entre autres, tiré des conclusions sur la manière dont se comportent les vapeurs. Voici ce qu'il en dit<sup>2</sup> : « Je ne conçois pas qu'une hypothèse quelconque du genre de celle que Clausius a prise pour base de ses recherches sur ce sujet, et qui, comme il le montre, conduit à des valeurs de densité de la vapeur saturée à différentes températures présentant d'énormes écarts avec celles qui sont déduites des lois des gaz pour des variations de température et de pression, soit plus vraisemblable, ou s'approche probablement plus de la réalité que celle où l'on admet que la densité de la vapeur suit ces dernières lois, comme on le fait généralement. Dans l'état actuel de la science, il est peut-être inexact de dire qu'une hypothèse est plus ou moins probable que l'autre. »

Quelques années plus tard seulement, après qu'il se fût assuré par des essais exécutés en commun avec Joule, que l'hypothèse que j'avais admise est exacte dans les limites que j'avais déjà indiquées, il a utilisé le même procédé pour la détermination des densités de la vapeur saturée<sup>3</sup>.

Rankine et Thomson ont, pour autant que je le sache, toujours reconnu très obligeamment cette situation respective de nos premiers travaux sur la théorie mécanique de la chaleur. Thomson, dans son Mémoire<sup>4</sup>, dit : « Toute la théorie de la force motrice de la chaleur repose sur les deux principes suivants, qui

1. L'hypothèse additionnelle développée dans le § 2 du chapitre II.

2. *Edinb. Trans.* Vol. XX, p. 277; *Phil. Mag.* Vol. IV, p. 111; et *Krönig's Journal.* Vol. III, p. 260.

3. *Phil. Trans.* 1854, p. 321.

4. *Edinb. Trans.* Vol. XX, p. 264; *Phil. Mag.* Vol. IV, p. 11. *Krönig's Journal.* Vol. III, p. 238.

sont dus respectivement à Joule et à Carnot et Clausius ». Conformément à cela, il introduit le second principe de la théorie mécanique de la chaleur sous la désignation : « *Prop. II (Carnot et Clausius)* ». Ensuite, après avoir communiqué une démonstration de ce principe, trouvée par lui-même, il ajoute<sup>1</sup> : « Je ne donne pas ces explications avec le désir de réclamer une priorité, puisque le mérite d'avoir le premier élevé le principe sur des bases exactes, revient entièrement à Clausius, qui a publié sa démonstration, au mois de mai de l'an dernier, dans la seconde partie de son *Mémoire sur la force motrice de la chaleur* ».

#### § 4.

##### **Axiome sur lequel repose la démonstration du second principe fondamental.**

Les premières objections que rencontra la théorie mécanique de la chaleur, et qui se présentèrent en partie sous formes d'attaques violentes, provenaient de ce fait que la manière de traiter mathématiquement le sujet, exigée par les nouvelles vues sur la nature de la chaleur, fut inexactement interprétée par les savants, qui ne savaient pas se défaire de l'ancienne manière de voir, à laquelle ils s'étaient attachés dans leur jeunesse. Pour éviter des objections ultérieures de cette nature, j'ai ajouté à mon exposition de la théorie mécanique de la chaleur, l'introduction mathématique qui se trouve au commencement de ce volume.

1. Aux endroits cités plus haut : pp. 266, 14 et 242.



D'autres objections se sont produites parce que certaines anciennes observations sur les chaleurs spécifiques, encore généralement considérées à cette époque comme exactes, ne concordaient pas avec les résultats de la théorie mécanique de la chaleur. Ces objections trouvèrent leur réfutation dans la publication des résultats des observations de Regnault sur les chaleurs spécifiques, observations qui permirent de reconnaître l'inexactitude des observations antérieures et l'exactitude des conclusions tirées de la théorie mécanique.

L'adoption de la nouvelle démonstration du second principe fondamental a rencontré des difficultés plus grandes et plus fréquentes. La démonstration du principe sous sa forme primitive, donnée par Carnot, reposait sur l'impossibilité de créer de rien du travail ; elle ne pouvait donc être appliquée au principe sous sa forme modifiée, puisqu'on y suppose que toute production du travail est liée à une consommation de chaleur ; de sorte que, dans ce cas, il ne peut pas être question de dire que le travail est produit de rien. C'est pourquoi j'ai donné, du principe modifié, une autre démonstration qui repose sur l'axiome suivant posé par moi :

*La chaleur ne peut d'elle-même (ou sans compensation) passer d'un corps froid à un corps plus chaud.*

Cet axiome a trouvé chez certains auteurs une interprétation s'écartant de mes vues ; les divergences se sont produites dans des sens divers et en partie opposés les uns aux autres. Tandis que, d'une part, on le considérait comme tellement évident que l'on croyait inutile de l'exprimer sous forme d'axiome spécial, on mettait, d'autre part, son exactitude en doute.

Comme il existe encore aujourd'hui des divergences

d'opinion à ce sujet, il ne sera pas inutile d'exposer un peu en détail les discussions qui se sont élevées jusqu'ici, la connaissance de ce qui a déjà été écrit sur ce point pouvant faciliter l'étude ultérieure de la question.

### § 5.

#### Manière dont Zeuner traite d'abord le sujet.

La première manière de voir mentionnée dans le paragraphe précédent se rencontre dans l'ouvrage très méritant publié par Zeuner en 1860 sous le titre « *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie* ».

Zeuner donne, dans cet ouvrage, ma démonstration du second principe à peu près sous la même forme où Reech l'a rendue<sup>1</sup>. Son exposition diffère cependant en un point de celle-ci. Reech cite expressément la proposition que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid dans un corps plus chaud, comme un axiome posé par moi, et s'en sert pour établir la démonstration. Zeuner, au contraire, n'en fait pas mention, et fait voir seulement que, si le second principe de la théorie mécanique de la chaleur n'était pas applicable à deux corps quelconques, on pourrait, au moyen de deux cycles fermés accomplis en sens contraires avec ces deux corps, faire passer, sans autre modification, de la chaleur d'un corps froid dans un

1. Récapitulation très succincte des recherches algébriques faites sur la théorie mécanique de la chaleur par différents auteurs. *Journ. de Liouville*. Sér. II, t. I, p. 58.

corps plus chaud, et il ajoute<sup>1</sup> : « Comme nous pouvons répéter ces deux cycles fermés autant que nous le voulons, en employant alternativement les deux corps, il en résulterait que nous pourrions avec rien, sans dépense de chaleur ou de travail, faire passer continuellement de la chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud, ce qui serait absurde ».

Peu de lecteurs, je pense, accorderont que l'impossibilité de faire passer, sans autre modification, de la chaleur d'un corps froid dans un corps plus chaud est aussi évidente que les mots « ce qui serait absurde » paraissent l'indiquer. Sans doute, pour la conductibilité et pour le rayonnement de la chaleur dans les circonstances ordinaires, on peut dire que cette impossibilité est confirmée par l'expérience de tous les jours. Mais déjà, dans le rayonnement, on peut se demander si par une concentration artificielle de rayons de chaleur à l'aide de miroirs et de verres ardents, il ne serait pas possible d'engendrer une température plus élevée que celle du corps qui émet ces rayons, et de faire ainsi que de la chaleur passe dans un corps plus chaud. C'est pourquoi j'ai cru nécessaire de traiter ce sujet dans un mémoire particulier, qui fait l'objet du chapitre précédent. La chose devient encore plus compliquée quand il y a transformation de chaleur en travail et *vice versa*, soit au moyen d'actions telles que celles du frottement, de la résistance de l'air et de la résistance à la conductibilité électrique, soit parce qu'un ou plusieurs corps subissent des changements d'état, liés à du travail extérieur et intérieur, en partie positif, en partie négatif, et dans lesquels, par suite, de la chaleur étant consommée ou engendrée, peut être soustraite

1. V. p. 24 de son ouvrage.

ou communiquée par les corps variables à d'autres corps.

Si, pour tous les cas semblables, quelque compliqués que soient les phénomènes, on affirme que sans une autre modification persistante, qui peut être regardée comme une compensation, la chaleur ne pourrait passer d'un corps froid à un corps plus chaud, je pense qu'on ne peut pas accepter cette proposition comme évidente en soi, mais qu'on doit plutôt la donner comme un axiome nouveau, de l'adoption ou du rejet duquel dépendra la validité de la démonstration.

## § 6.

### Manière dont Zeuner a traité plus tard le sujet.

A la suite de l'objection mentionnée au paragraphe précédent et que j'avais élevé dans un Mémoire publié en 1863 contre la manière dont s'était exprimé Zeuner, celui-ci a, dans la seconde édition de son ouvrage, parue en 1866, suivi une autre voie pour fonder le second principe.

Considérant l'état d'un corps comme déterminé par la pression  $p$  et le volume  $v$ , il forme, pour la quantité de chaleur  $dQ$ , que le corps reçoit pendant une modification infiniment petite, l'équation différentielle :

$$dQ = A (X dp + Y dv), \quad (2)$$

où  $X$  et  $Y$  sont des fonctions de  $p$  et de  $v$ , et où  $A$  exprime l'équivalent calorifique de l'unité de travail ; cette équation différentielle n'est pas intégrable aussi longtemps que

$p$  et  $v$  sont des variables indépendantes. Il ajoute ensuite (page 41) :

« Soit maintenant  $S$  une autre fonction de  $p$  et de  $v$ , dont la forme est, à la vérité, jusqu'à présent aussi peu connue que celle des fonctions  $X$  et  $Y$ , mais à laquelle nous attribuerons une signification qui ressortira des considérations ultérieures. Multipliant et divisant le second membre de l'équation précédente par  $S$ , il en résulte :

$$dQ = AS. \left[ \frac{X}{S} dp + \frac{Y}{S} dv \right]; \quad (3)$$

on peut évidemment choisir  $S$  de façon que l'expression entre parenthèses devienne *une différentielle totale* ; en d'autres termes, la quantité  $\frac{1}{S}$  sera le facteur d'intégration, ou, comme on peut encore le dire,  $S$  sera le *diviseur d'intégration* de l'expression entre parenthèses de l'équation (2) ».

Il résulte de ce qui précède, que le second membre de l'équation :

$$\frac{dQ}{S} = A \left[ \frac{X}{S} dp + \frac{Y}{S} dv \right], \quad (4)$$

que l'on déduit de (3), est une différentielle totale et que pour un cycle fermé, on doit avoir l'équation :

$$\int \frac{dQ}{S} = 0. \quad (5)$$

De cette manière Zeuner parvient à une équation qui est semblable à celle que j'ai déduite dans le quatrième chapitre sous le numéro (VII) :

$$\int \frac{dQ}{\tau} = 0.$$

Mais la similitude n'est qu'apparente. La chose essentielle est que, dans la dernière équation la quantité  $\tau$  est une fonction de *la température seule*, et qu'en outre cette fonction de la température est *indépendante de la nature du corps, c'est-à-dire, la même pour tous les corps*. Au contraire, la quantité  $S$  est introduite par Zeuner comme une fonction des *deux* variables  $p$  et  $v$  qui déterminent l'état du corps, et comme, en outre, les fonctions  $X$  et  $Y$  qui se présentent dans l'équation (2) sont différentes pour différents corps, on doit préalablement admettre aussi que la quantité  $S$  *peut être différente pour différents corps*. Aussi longtemps qu'il en est ainsi de  $S$ , on n'a rien gagné pour la démonstration du second principe de la théorie mécanique, car il va de soi qu'il existe généralement un facteur d'intégration, que l'on peut désigner par  $\frac{1}{S}$ , et au moyen duquel on peut faire, de l'expression entre parenthèses qui entre dans l'équation, une différentielle totale.

Il s'ensuit que dans la démonstration de Zeuner on ne doit attacher de l'importance qu'à la manière dont il parvient ensuite à la conclusion que  $S$  *est une fonction de la température seule et notamment la même fonction de la température pour tous les corps*, fonction que l'on peut prendre comme la vraie mesure de la température.

A cet effet, il fait éprouver à un corps diverses modifications, qui ont lieu de telle sorte que le corps reçoit de la chaleur pendant que  $S$  a une valeur constante, et qu'il cède de la chaleur tandis que  $S$  a une autre valeur constante; ces modifications forment ensemble un cycle avec production ou consommation de travail. Il

Il compare ce phénomène à celui de l'élévation ou de l'abaissement d'un poids d'un niveau à un autre et au travail mécanique qui en résulte, et il dit alors (page 68): « La suite de la comparaison conduit à ce résultat intéressant, que nous pouvons concevoir la fonction S *comme une longueur, comme une hauteur*, et que l'expression :

$$\frac{Q}{AS}$$

peut être considérée comme un poids ; c'est pourquoi dans ce qui suit, j'appellerai *poids thermique* la valeur précédente ».

Puisqu'on introduit ici pour une quantité qui contient S, un nom dans lequel rien ne se présente qui se rapporte à la nature du corps considéré, on suppose tacitement que S est une quantité indépendante de la nature du corps considéré ; cette hypothèse n'est aucunement établie par la définition précédente.

Zeuner continue alors cette comparaison entre les phénomènes dus à la pesanteur et ceux qui sont dus à la chaleur, et applique à cette dernière quelques-unes des propositions relatives à la pesanteur, en regardant, comme il vient d'être dit, S comme une hauteur et  $\frac{Q}{AS}$  comme un poids. Enfin, après avoir dit que les propositions obtenues de cette manière se confirment, si on entend par S la température, il ajoute (p. 74) : « Nous sommes ainsi autorisés à poser en principe pour les recherches ultérieures l'hypothèse *que la fonction S représente la température vraie* ».

Il résulte de là que, dans les considérations que Zeuner pose dans la seconde édition de son ouvrage pour

fonder le second principe, il se sert uniquement comme base essentielle de l'analogie qui existerait entre la production du travail par la pesanteur et par la chaleur, et que ce qui reste à démontrer est en partie tacitement admis, et en partie expressément donné comme hypothèse.

## § 7.

### Manière dont Rankine a traité la question.

Je reviens maintenant aux auteurs qui partageaient cette manière de voir que mon principe n'est pas suffisamment établi, ou même qu'il est inexact.

Je dois d'abord exposer, d'une manière un peu plus étendue que précédemment, la méthode que Rankine a cru devoir substituer à la mienne.

Rankine distingue, comme moi, dans la chaleur que l'on doit communiquer à un corps pour élever sa température, deux parties différentes : celle qui sert à accroître la chaleur réellement existante dans le corps, et celle qui est consommée en travail. Cette dernière renferme à la fois la chaleur consommée par le travail intérieur et par le travail extérieur.

Pour la chaleur consommée par le travail, Rankine emploie une expression mathématique qu'il a déduite dans la première section de son travail de l'hypothèse du tourbillon moléculaire. Je n'entrerai pas dans le détail de cette déduction ; cette circonstance, qu'elle est fondée sur une hypothèse particulière relative à la constitution et au mouvement des molécules, indique suffisamment qu'il s'agit de considérations compliquées qui laissent prise au doute. J'ai attaché dans mes mémoires une



importance toute spéciale à ne me servir, dans le développement des équations de la théorie mécanique de la chaleur, d'aucune idée particulière sur la constitution moléculaire des corps ; aussi, quand bien même la circonstance mentionnée plus haut serait la seule objection que j'aurais à faire à la démonstration de Rankine, je croirais encore que ma méthode est plus convenable que la sienne. Mais la détermination qu'il donne de la seconde partie de la chaleur qu'on doit communiquer au corps, c'est-à-dire de la partie qui sert à accroître la chaleur réellement existante, est encore beaucoup moins sûre.

Rankine représente simplement par le produit  $\int dt$  l'accroissement que subit la quantité de chaleur existante dans le corps lorsque sa température  $t$  varie de  $dt$ , soit que le volume du corps change en même temps ou qu'il ne change pas ; et dans sa démonstration il traite cette quantité  $\int$  qu'il appelle la vraie chaleur spécifique (*the real specific heat*) comme une *quantité indépendante du volume*. Mais on cherche en vain dans son travail une justification de ce procédé ; on y trouve plutôt des déclarations qui contredisent cette manière de voir.

Dans l'introduction à son travail, il emploie dans l'équation (XIII) pour la vraie chaleur spécifique  $\int$  une expression renfermant un facteur  $k$  dont il dit<sup>1</sup> : “ *The coefficient  $k$  (which enters into the value of specific heat) being the ratio of the vis viva of the entire motion impressed on the atomic atmospheres by the action of their nuclei, to the vis viva of a peculiar kind of motion, may be conjectured to have a specific value for each substance depending in a manner yet unknown*

1. *Phil. Mag.*, Ser. 4, vol. VII, p. 10.

*on some circumstance in the constitution of its atoms. Although it varies in some cases for the same substance in the solid, liquid and gaseous states, there is no experimental evidence that it varies for the same substance in the same condition.* » Rankine pense donc que la vraie chaleur spécifique d'une même substance peut être différente dans différents états d'agrégation ; et il ne donne pas d'autre raison de son invariabilité pour un même état d'agrégation, si ce n'est qu'il n'y a pas de preuve expérimentale en faveur du contraire.

Dans un écrit postérieur de Rankine intitulé « *A Manual of the Steam Engine and other Prime Movers, London and Glasgow, 1859* » on trouve sur ce sujet, à la page 307, une déclaration encore plus précise et que j'ai déjà citée à une autre occasion : *a change of real specific heat, sometimes considerable, often accompanies the change between any two of those conditions* (c'est-à-dire des trois états d'agrégation). Ce qui prouve que Rankine regarde comme possibles de grandes différences dans la vraie chaleur spécifique d'une seule et même substance à différents états d'agrégation, c'est qu'il dit (à la même page) que, pour l'eau, la chaleur spécifique déterminée par l'expérience, qu'il appelle la chaleur spécifique apparente, est presque égale à la vraie chaleur spécifique. Comme Rankine sait fort bien que la chaleur spécifique de l'eau, donnée par l'expérience, est double de celle de la glace, et plus du double de celle de la vapeur, et comme de plus la vraie chaleur spécifique de la glace et de la vapeur pourrait être plus petite, mais n'est en tout cas pas plus grande que celle que donne l'expérience, il en résulte que Rankine doit admettre que la vraie chaleur spécifique de l'eau surpasse du double ou davantage celles de la glace et de la vapeur.

Si l'on veut maintenant savoir comment, d'après cette manière de voir, on exprimera l'accroissement de la quantité de chaleur réellement existante dans un corps dont la température  $t$  s'accroît de  $dt$  et le volume  $v$  de  $dv$ , on devra procéder comme suit.

Pour le cas où le corps, en changeant de volume, n'éprouve pas un changement d'état, on pourrait, comme l'a fait Rankine, représenter l'accroissement de la quantité de chaleur réellement existante par un simple produit de la forme  $\mathfrak{k}dt$ , mais on devrait donner au facteur  $\mathfrak{k}$  différentes valeurs pour les différents états d'agrégation.

Mais dans les cas où le corps, en changeant de volume, change également d'état (comme par exemple dans le cas si fréquent où une quantité de matière est en partie liquide, en partie gazeuse, et où la grandeur de ces deux parties se modifie dans le changement de volume, soit par la vaporisation d'une partie du liquide, soit par la condensation d'une partie de la vapeur), dans ces cas on ne pourrait plus représenter l'accroissement de la quantité de chaleur existante, lié à la variation simultanée de température et de volume, par le simple produit  $\mathfrak{k}dt$  ; mais il faudrait employer une expression de la forme

$$\mathfrak{k}dt + \mathfrak{k}_1 dv.$$

En effet, si la vraie chaleur spécifique d'une substance était différente dans ses différents états d'agrégation, on devrait nécessairement en conclure que la quantité de chaleur existante dépend de son état d'agrégation, de telle sorte que des quantités égales de cette substance à l'état solide, liquide ou gazeux, renferment des quantités de chaleur différentes. Il faudrait donc que dans le

cas où une partie de la substance changerait d'état sans changer de température, la quantité totale de chaleur existante dans cette substance varierait également. .

Il résulte de là que Rankine ne peut, d'après ses propres déclarations, regarder comme exactes et la manière dont il exprime l'accroissement de la quantité de chaleur existante et celle dont il se sert de cette expression dans sa démonstration, que pour les cas où il ne se présente pas de changement d'état, et qu'il ne peut regarder sa démonstration comme valable que pour ces cas. Le principe ne serait donc pas démontré dans les cas où il y aurait des changements d'état, et ces cas ont cependant une importance particulière, puisque ce sont précisément ceux auxquels on a le plus fréquemment appliqué le principe.

Il y a plus, et l'on doit dire que la démonstration ne présente même aucune garantie dans les cas où il n'y a pas de changement d'état. Si Rankine admet que la vraie chaleur spécifique peut être différente dans différents états d'agrégation, on ne voit plus pour quelle raison on doit la regarder comme invariable dans le même état. On sait que dans les solides et les liquides il peut se produire, sans qu'il y ait de changement d'état, des variations dans les forces de cohésion, et que les gaz, outre les grandes différences qu'ils présentent dans leurs volumes, suivent plus ou moins les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, selon qu'ils sont plus ou moins éloignés de leur point de condensation. Pourquoi donc, si un changement d'état influe sur la vraie chaleur spécifique, ne pourrait-on pas attribuer une influence semblable, quoique moindre, à ces variations ? L'hypothèse que la vraie chaleur spécifique est invariable ne manque donc pas seulement de démonstration dans le

Mémoire de Rankine, mais elle serait même fort improbable si les autres suppositions qu'il fait étaient exactes.

Rankine n'a pas répondu aux précédentes observations que j'ai faites sur sa démonstration et qui ont déjà paru dans un Mémoire publié en 1863<sup>1</sup> ; dans un article spécial<sup>2</sup> relatif à ce sujet, il a maintenu sa manière de voir primitive, à savoir que la vraie chaleur spécifique d'un corps peut être différente dans les divers états d'agrégation, de sorte que la validité de sa démonstration est limitée aux cas où il ne se présente aucune modification de l'état d'agrégation.

## § 8.

### Objection de Hirn.

Une objection plus distincte contre mon axiome, d'après lequel la chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps chaud à un corps plus froid, a été élevée par Hirn dans un ouvrage paru en 1862 et intitulé : « *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*, » ainsi que dans deux articles spéciaux publiés dans le *Cosmos*<sup>3</sup> ; il y décrit une expérience singulière qui conduit à un résultat surprenant au premier abord.

Après une réponse de ma part<sup>4</sup>, il a expliqué son objection<sup>5</sup>, en ce sens qu'il n'avait voulu que faire remarquer une contradiction *apparente*, tandis qu'au

1. *Ann. de Pogg.*, t. 120, p. 426.

2. *Phil. Mag.*, Ser. IV, vol. XXX, p. 410

3. Tome XXII (premier semestre 1863), pp. 283 et 413.

4. Id. page 560.

5. Id. page 734.

fond il était d'accord avec moi, et il s'est exprimé de même dans la deuxième et la troisième édition de son estimable ouvrage.

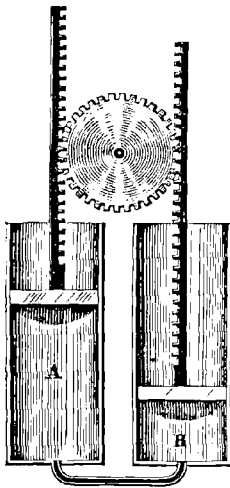
Malgré cela, je crois devoir communiquer ici l'objection et ma réplique, parce que la manière de concevoir le sujet, qui y est exposée, a l'apparence d'être très naturelle et pourrait être reproduite facilement par d'autres. Une objection qui est soulevée dans de telles conditions se justifie parfaitement au point de vue scientifique, et si elle est faite d'une manière aussi claire et aussi précise que cela a eu lieu dans le cas précité de Hirn, par l'exposé d'une opération ingénieusement conçue, cela ne peut qu'être utile à la science ; car par ce fait, que l'objection est présentée d'une manière bien déterminée et saisissable, l'exposition du sujet est considérablement facilitée et on a ainsi l'avantage qu'une difficulté, qui sans cela pourrait donner lieu encore à divers malentendus et nécessiterait des discussions longues et répétées, peut être écartée définitivement en une seule fois. En exposant de nouveau le sujet, je suis donc bien éloigné de vouloir faire à M. Hirn un reproche d'avoir produit son objection ; je crois, au contraire, qu'il a encore accru par là les services qu'il avait déjà rendus à la théorie mécanique de la chaleur.

L'expérience susmentionnée, à laquelle Hirn a rattaché ses considérations, est la suivante :

Soient deux cylindres de même section A et B, fig. 32, communiquant par un tuyau étroit, et dans lesquels se meuvent deux pistons hermétiques. Les tiges des deux pistons sont garnies de dents qui engrènent avec celles d'une roue placée entre elles, de telle sorte que quand un piston descend, l'autre doit monter de la même quantité. L'espace qui se trouve sous les deux pistons, le tuyau de communication compris, doit

donc rester invariable, puisque, quand il décroît dans l'un des cylindres il s'accroît d'autant dans l'autre.

Fig. 32.



Imaginons d'abord le piston B au bas de sa course, et le piston A au haut de la sienne, et supposons le cylindre A rempli d'un gaz parfait, d'une densité arbitraire et d'une température  $t_0$ . On fait mouvoir le piston A vers le bas, et par suite le piston B vers le haut, de sorte que le gaz est expulsé du cylindre A dans le cylindre B. Le tuyau de communication par lequel le gaz s'écoule est maintenu à une température constante  $t_1$ , plus élevée que  $t_0$ , de sorte que chaque quan-

tité de gaz qui passe par ce tuyau est élevée à la température  $t_1$  et pénètre à cette température dans le cylindre B. Les parois des deux cylindres sont impénétrables à la chaleur, de sorte que le gaz ne peut ni en recevoir d'elles, ni leur en communiquer ; il ne reçoit de chaleur de l'extérieur qu'en traversant le tuyau de communication. Afin d'avoir un exemple déterminé, nous admettrons que la température initiale du gaz dans le cylindre A est de  $0^\circ$ , et celle du tuyau de communication  $100^\circ$ , celui-ci étant entouré de vapeur d'eau bouillante.

On voit sans difficulté quel sera le résultat de cette opération.

La première quantité de gaz qui traverse le tuyau s'y chauffe de  $0^\circ$  à  $100^\circ$ , et se dilate d'une quantité correspondante à cet accroissement de température,

c'est-à-dire d'environ  $\frac{100}{273}$  de son volume primitif. Par là, le gaz qui se trouve dans le cylindre A est un peu comprimé, et la pression s'élève un peu dans les deux cylindres. La petite quantité de gaz suivante, qui passe à travers le tube, se dilate également et comprime le gaz qui se trouve dans les deux cylindres. De même chaque quantité de gaz qui s'écoule contribue par sa dilatation, non seulement à comprimer le gaz qui se trouve encore en A, mais aussi à comprimer de plus en plus celui qui se trouve en B et qui s'était dilaté auparavant, de sorte que sa densité se rapproche insensiblement de la densité primitive. La compression élève la température du gaz dans les deux cylindres ; et comme les quantités de gaz qui s'introduisent peu à peu dans B ont toutes à leur entrée la température de 100°, elles doivent prendre ultérieurement des températures supérieures ; l'excès doit être d'autant plus grand pour chaque quantité de gaz que celle-ci a été plus comprimée.

A la fin de l'opération, quand tout le gaz aura été expulsé de A en B, la couche supérieure de gaz qui se trouve immédiatement en dessous du piston, et qui a passé la première, doit avoir la température la plus élevée, puisque c'est elle qui a subi ultérieurement la plus grande compression. Les températures des couches inférieures sont de moins en moins élevées, jusqu'à celle de la dernière couche qui est précisément la température de 100° qu'elle a prise pendant l'écoulement. Il n'est pas nécessaire à notre but que nous connaissions les températures des différentes couches isolément ; il suffit que nous connaissions la température moyenne, qui est en même temps celle que prendrait la masse si les températures des différentes couches s'équilibraient par conductibilité ou par mélange. Cette température moyenne est d'environ 120°.



Dans un des derniers articles publiés dans le *Cosmos*, Hirn a décrit la manière dont il a complété cette opération ; le gaz en B est, après son échauffement, mis en contact avec du mercure à 0°, et redescend à cette température ; il est ensuite refoulé de B en A dans les mêmes circonstances qu'il l'a été de A en B, et il est échauffé de la même manière, puis refroidi également au contact du mercure ; après quoi, on le refoule de nouveau de A en B, et ainsi de suite, de sorte qu'on obtient un phénomène périodique dans lequel le gaz reprend toujours son état initial et où toute la chaleur cédée par la source est absorbée finalement par le mercure destiné à refroidir le gaz. Mais nous n'entrerons pas dans l'examen de ce nouveau procédé, et nous nous bornerons à l'opération précédente, par laquelle le gaz a été porté de la température 0° à la température moyenne de 120°, parce que cette opération renferme le fond de l'objection de Hirn.

Dans cette opération, il n'y a ni gain ni perte de travail extérieur ; car, puisque la pression est toujours égale dans les deux cylindres, les deux pistons sont à chaque instant poussés vers le haut avec la même force, et ces deux forces s'équilibrent sur la roue dentée qui engrène avec les tiges des pistons, de sorte que, abstraction faite du frottement, la moindre force suffit pour faire tourner la roue dans un sens ou dans l'autre, et mouvoir les pistons, l'un vers le haut, l'autre vers le bas. L'excès de chaleur dans le gaz ne peut donc pas être produit par le travail extérieur ; et il ne peut pas être question du travail intérieur, puisque celui-ci ne se présente jamais dans des gaz parfaits.

Il est aisé de voir que le phénomène qui se passe est le suivant. Tandis qu'une quantité de gaz très faible relativement à la masse totale s'échauffe dans le tuyau

et s'y dilate, elle doit recevoir de la source la quantité de chaleur nécessaire pour s'échauffer *sous pression constante*. Une partie de cette quantité de chaleur sert à augmenter celle qui existe réellement dans le gaz, l'autre est consommée par le travail de dilatation. Mais comme une dilatation du gaz dans le tuyau a pour conséquence la compression de celui qui se trouve dans les cylindres, ce dernier phénomène produira autant de chaleur que le premier en a consommé. Cette seconde partie de la chaleur cédée par la source, qui s'est transformée en travail dans le tuyau, reparaît de nouveau comme chaleur dans les cylindres, et sert à élever la température du gaz de A au delà de 0°, et celle du gaz de B qui était de 100°, au delà de cette température, et à produire ainsi l'excès de température mentionné plus haut.

On peut donc dire, sans avoir égard aux phénomènes intermédiaires, que toute la quantité de chaleur que le gaz renferme en plus à la fin de l'opération qu'au commencement, provient de la source de chaleur à laquelle est exposé le tuyau de communication. On arrive ainsi à ce singulier résultat, qu'au moyen d'un corps à la température de 100°, à savoir la vapeur d'eau qui entoure le tuyau, la température du gaz peut être portée au delà de 100°, notamment jusqu'à 120°, si l'on n'a égard qu'à la température moyenne. Hirn trouve que ce résultat est en contradiction avec l'axiome que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps plus froid à un corps plus chaud, parce que, d'après sa manière de voir, la chaleur que la vapeur a cédée au gaz a passé d'un corps de 100° à un corps de 120°.

Mais il a oublié une circonstance. Si le gaz avait eu une température initiale de 100° ou une température supérieure, et qu'il eût été porté à une température plus

élevée, par la vapeur à  $100^{\circ}$ , il y aurait certes là une contradiction avec mon axiome. Mais ce n'est pas ainsi que les choses se passent. Pour que le gaz puisse avoir plus de  $100^{\circ}$  à la fin de l'opération, il doit nécessairement en avoir eu moins au commencement; dans notre exemple, où il avait  $120^{\circ}$  à la fin, il était d'abord à  $0^{\circ}$ . La chaleur que la vapeur a communiquée au gaz a donc servi en partie à l'échauffer de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$ , en partie à le porter de  $100^{\circ}$  à  $120^{\circ}$ .

Or, puisqu'il s'agit dans mon axiome des températures qu'ont les corps entre lesquels s'effectue l'échange de chaleur au moment où ils donnent ou reçoivent de la chaleur, et non de celles qu'ils possèdent plus tard, voici comment on doit entendre l'échange qui a lieu pendant cette opération. Une partie de la chaleur cédée par la vapeur a passé dans le gaz, tandis que la température était inférieure à  $100^{\circ}$ , et a donc passé de la vapeur dans un corps plus froid; et ce n'est que la partie de la chaleur qui a servi à porter le gaz au delà de  $100^{\circ}$  qui a passé de la vapeur dans un corps plus chaud.

Si l'on compare ce résultat avec le principe d'après lequel, dans une opération où il y a passage de chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud, sans transformation de travail en chaleur ou sans modification dans l'état moléculaire d'un des corps, il faut nécessairement qu'il y ait également passage de chaleur d'un corps plus chaud à un corps plus froid, on voit aisément que la concordance est parfaite. Ce qu'il y a de particulier dans l'opération imaginée par Hirn consiste seulement en ce qu'il n'y a pas là deux corps différents, dont l'un est plus froid et l'autre plus chaud que la source de chaleur, mais un seul et même corps, le gaz, qui joue dans une partie de l'opération le rôle du corps plus froid, dans l'autre celui du corps plus chaud. Mais je ne

vois là aucune contradiction avec mon principe ; ce n'est qu'un cas particulier entre tous les cas possibles.

Dupré a aussi soulevé contre mon axiome des objections analogues à celles de Hirn, mais sur lesquelles je n'insisterai pas ici, parce qu'elles ne renferment rien de nouveau.

### § 9.

#### Objection de Tait.

Mon axiome en vertu duquel la chaleur ne peut d'elle-même passer d'un corps froid à un corps plus chaud, a soulevé de la part de M. Tait deux objections empruntées aux phénomènes thermoélectriques<sup>1</sup> ; l'une d'elles ne se rattache à l'électricité que dans l'exemple éventuellement choisi, mais elle est dans son contenu essentiel d'une nature plus générale, et peut par suite être exposée ici, bien que l'électricité ne soit pas traitée dans ce volume.

Pour démontrer l'inexactitude de mon axiome, Tait cite notamment ce fait, qu'une pile thermoélectrique, dans laquelle on utilise de l'eau bouillante et de la glace pour l'échauffement et le refroidissement des soudures, peut échauffer jusqu'à l'incandescence un fil fin.

Puisque, dans ce cas, une partie de la chaleur cédée par l'eau bouillante à la soudure chaude, réapparaît comme chaleur dans le fil incandescent, il y a là sans aucun doute un passage de chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud. Mais pour décider si ce phénomène est en contradiction avec le principe, on doit se

1. *Ann. de Pogg.*, t. 145, p. 496 et *Phil. Mag.*, Ser. IV, vol. 43.

poser la question de savoir, *si le passage de chaleur a lieu de lui-même, ou s'il se lie à une autre modification qui a lieu simultanément et qui peut servir de compensation.*

Si nous examinons la pile thermoélectrique à ce point de vue, nous savons que, tandis que les soudures chaudes reçoivent de la chaleur de l'eau bouillante qui sert à les échauffer, les soudures froides cèdent inversement de la chaleur à la glace servant à les refroidir ; il y a donc ainsi un passage de chaleur de l'eau bouillante à la glace, c'est-à-dire d'un corps chaud à un corps plus froid. Ce transport descendant de chaleur constitue la compensation du transport ascendant de chaleur de l'eau bouillante au fil incandescent mentionné par Tait. Il forme d'ailleurs une partie essentiellement constitutive du phénomène total considéré, car, sans ce transport, le courant, qui a pour conséquence le transport ascendant de chaleur, ne pourrait exister. On ne peut donc pas dire que le passage ascendant de chaleur a lieu de *lui-même*, ce qui prouve que l'objection soulevée par M. Tait n'est pas soutenable.

La considération précédente peut du reste s'appliquer à un autre cas analogue, qui est peut-être plus approprié à rendre la chose encore plus saisissable.

Dans un Mémoire sur les phénomènes thermoélectriques paru en 1853<sup>1</sup>, j'ai montré qu'un élément thermoélectrique (et par suite aussi une pile thermoélectrique) peut être comparé à une machine à vapeur, dont la chaudière correspond à la soudure échauffée et le condenseur à la soudure refroidie. Dans la machine à vapeur, l'eau prend dans la chaudière une certaine quantité de chaleur et restitue une partie de celle-ci au

1. *Ann. de Pogg.*, t. 90, p. 513.

condenseur, tandis que la partie restante est transformée en travail, si nous faisons abstraction des pertes qui résultent des imperfections de la machine. Admettons maintenant que le travail ainsi gagné soit en tout ou en partie utilisé à vaincre des résistances de frottement ; il se transformera de nouveau en chaleur et réapparaîtra comme tel dans les corps frottants. Si ceux-ci avaient une température supérieure à celle de la chaudière à vapeur, il en résulterait que, dans ce cas aussi, une partie de la chaleur reçue par l'eau à cette température serait transportée dans un corps de température plus élevée. Mais je crois que, dans ce cas, personne ne pensera à considérer le transport de chaleur qui a lieu de la chaudière aux corps frottants comme un transport de chaleur ascendant existant isolément, sans avoir égard en même temps au transport descendant qui a lieu simultanément de la chaudière dans le condenseur.

## § 10

### Objection de F. Kohlrausch.

Dans un intéressant Mémoire sur la thermoélectricité et la conductibilité électrique et calorifique<sup>1</sup>, F. Kohlrausch soulève, contre ma théorie des courants thermoélectriques, une objection s'appuyant sur une contradiction qui semble ressortir de la théorie mécanique de la chaleur, et qui exige par suite un examen

1. *Göttinger Nachrichten* ; févr. 1874 et *Ann. de Pogg.*, t. 156, p. 601.

approfondi. Comme le passage qui contient cette objection est court, il vaut mieux le citer textuellement.

Après avoir dit que la théorie mécanique de la chaleur n'a pas égard, dans la détermination du travail effectué par la chaleur, à l'égalisation de celle-ci produite par la conductibilité, et que si l'on regarde ce procédé comme permis dans tous les cas, on en déduira une objection importante contre son hypothèse qu'un courant de chaleur peut effectuer du travail, Kohlrausch continue ainsi :

« Mais il se présente dans le domaine de l'électricité un autre cas qui, d'après ma manière de voir, ne peut être mis en concordance avec les principes de la théorie mécanique de la chaleur, ou, en d'autres termes, avec l'axiome de Clausius, à savoir que la chaleur ne passe pas d'elle-même d'une température moindre à une température plus élevée, autrement qu'en attribuant à la conductibilité de la chaleur un rôle *essentiel* dans le phénomène. Dans sa polémique avec Clausius, Tait avait présenté le dit axiome comme inexact, parce qu'on peut, au moyen d'une pile thermoélectrique de température peu élevée, porter un fil à l'incandescence. Clausius réfute aisément cette objection, l'élévation de température de la chaleur développée dans le fil étant accompagnée, d'après Peltier, d'un passage d'une autre quantité de chaleur de la soudure chaude à la soudure froide de la pile thermoélectrique. (*Ann. de Pogg.*, t CXLVI, p. 310.) Dans cette réfutation, on suppose cependant que la température développée dans le fil échauffé a une limite, ce qui arrive toujours en réalité ; si l'on pouvait accroître à volonté cette température, on pourrait, dans la pile thermoélectrique, par le passage d'une quantité finie de chaleur d'une température à une température plus basse, mais.

différant de la première d'une quantité finie, élever une autre quantité finie de chaleur à une température aussi haute qu'on le veut. »

La circonstance mentionnée dans cette dernière proposition, à savoir que l'élévation d'une quantité finie de chaleur à une température aussi élevée qu'on le veut n'a pour compensation que l'abaissement d'une autre quantité de chaleur également finie d'une différence finie de température, a choqué Kohlrausch, et l'a déterminé à remplacer ma théorie des courants thermoélectriques par une autre.

Avant d'examiner théoriquement cette circonstance, nous ferons d'abord remarquer qu'elle peut se présenter non seulement dans la pile thermoélectrique, mais aussi dans les autres machines thermodynamiques. Si nous choisissons, comme dans l'exemple du paragraphe précédent, une machine à vapeur, dont le travail est utilisé en tout ou en partie à vaincre des résistances de frottement, nous pouvons assigner aux corps frottants une température qui dépassera celle de la chaudière d'une quantité arbitraire, et nous parviendrons ainsi à ce résultat qu'un passage descendant de chaleur, dans lequel il ne se présente qu'une différence finie de température (notamment la différence de température entre la chaudière et le condenseur), a comme opposé un passage ascendant de chaleur dans lequel la différence de température est arbitrairement grande.

Pour pouvoir rattacher l'étude théorique de la question à des expressions mathématiques, nous désignerons : par  $T_0$ , la température la plus basse qui se présente, c'est-à-dire celle des soudures froides ou du condenseur ; par  $T_1$ , la température immédiatement plus élevée, c'est-à-dire celle des soudures chaudes ou



de la chaudière à vapeur, et enfin par  $T_2$ , la température la plus haute, c'est-à-dire celle du fil incandescent ou des corps frottants. En outre, soient  $Q$  la quantité de chaleur qui passe de  $T_1$  à  $T_0$ , et  $q$  celle qui passe de  $T_1$  à  $T_2$ . La valeur d'équivalence du transport descendant de chaleur est alors

$$Q \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right) ;$$

celle du transport ascendant est :

$$q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) .$$

Cette dernière expression représente une quantité négative, dont la valeur absolue croît en même temps que  $T_2$  augmente. Mais cet accroissement n'a pas lieu de telle façon que si  $T_2$  augmente indéfiniment, cette valeur croisse également indéfiniment ; il a lieu seulement de telle sorte que cette valeur se rapproche de plus en plus de la valeur limite  $\frac{q}{T_1}$ , laquelle est plus petite que la valeur d'équivalence du transport descendant de chaleur, ou peut tout au plus lui être égale. Par suite, le cas où ce passage descendant ne serait pas suffisant pour compenser la passage ascendant ne peut certes pas se présenter.

La quantité  $\frac{q}{T_1}$ , dont se rapproche la valeur absolue du transport ascendant de chaleur lorsque  $T_2$  croît, est en même temps la grandeur absolue de la valeur d'équivalence de la transformation en travail de la quantité de chaleur  $q$  de température  $T_1$ . Ce caractère des formules concorde entièrement avec cette circonstance

qu'une quantité de chaleur transformée en travail, peut être retransformée en chaleur de température aussi élevée qu'on le veut.

Mais s'il s'agit ici d'une température arbitrairement élevée, on ne doit pas entendre par là une température *infiniment élevée* dans le sens strictement mathématique; à cet égard la nature même de la chose implique une limite.

Pour le reconnaître, et pour nous former une idée approchée de la nature des grandeurs dont il est question, imaginons-nous que le travail produit par une machine à vapeur soit d'abord utilisé à mettre en mouvement un corps de masse donnée, par exemple une unité de masse, et que ce soit ce mouvement qui doit être transformé en chaleur. Alors nous aurons encore ici simplement affaire à la transformation d'une espèce de mouvement en une autre espèce, de sorte que la conclusion sur l'élévation de la température qui peut être atteinte sera simplifiée.

Quand deux corps, dont chacun se meut comme un tout, entrent en action réciproque, le corps qui possède la plus grande force vive communique en général à l'autre une partie de cette force vive. Appliquons ce résultat au cas où une unité de masse se mouvant comme un tout doit imprimer un mouvement plus rapide aux parties les plus petites d'un corps, par exemple, aux molécules d'un gaz, qui en vertu de la chaleur sont animées d'un mouvement progressif, et engendrer par là de la chaleur; nous pourrions dire que la plus haute température développée par ce moyen serait celle par laquelle une molécule unique aurait, par son mouvement progressif, une force vive précisément la même que celle de l'unité de masse entière. Nous parvenons ainsi à une valeur extraordinairement grande, mais pas précisément

à une valeur *infiniment* grande, de même que la masse d'une molécule est excessivement petite vis-à-vis d'une unité de masse, mais pas précisément infiniment petite.

Naturellement cette considération ne peut pas servir à nous donner, une fois pour toutes, une valeur de la limite de température qui peut être atteinte, puisqu'avec la grandeur du travail, change aussi la grandeur du mouvement qui peut être mis à sa place ; néanmoins, on obtient au moins ainsi une idée de l'ordre des grandeurs en question.

Si nous repassons maintenant de cette considération générale à l'objection soulevée par Kohlrausch, nous pourrions en formuler le résultat de la manière suivante. Il est en tout cas exact de dire que, par le passage d'une quantité finie de chaleur à une température moins élevée d'une quantité finie, on peut élever une autre quantité finie de chaleur sinon à une température arbitrairement élevée du moins à toute température accessible ; on peut même ajouter que les autres machines thermodynamiques nous offrent la même possibilité. Mais dans cette possibilité, il n'y a pas plus d'absurdité que dans ce fait que, par le passage d'une quantité finie de chaleur d'une température à une température moins élevée d'une quantité finie, on peut transformer une autre quantité finie de chaleur en travail.

## § 11

### Autre objection de Tait.

Dans un livre paru plus tard que la notice citée au § 9, et intitulé : « *Lectures on some recent advances in Physical Science, second édition, London 1876* »,

Tait a soulevé un nouvel argument qui est opposé à mon axiome, et que je me permettrai de discuter également ici.

M. Tait cite une considération de Maxwell qui a rapport à une manière de se représenter la possibilité de faire passer de la chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud, sans avoir simultanément une consommation de travail. Maxwell part de la théorie cinétique des gaz ; dans celle-ci, on admet que, dans une masse gazeuse, même s'il n'existe pas de courants intérieurs et si la température est partout uniforme, les molécules ont des vitesses différentes ; le raisonnement de Maxwell est le suivant : il suppose le cas où les molécules du gaz qui se trouvent dans un vase seraient surveillées par des êtres imaginaires, tels que ceux que Thomson appelle préalablement démons — petites créatures sans force d'inertie, ayant une finesse de sens et une intelligence extraordinaires, et d'une remarquable mobilité, — (such imaginary beings, whom Sir W. Thomson provisionally calls demons — small creatures without inertia of extremely acute senses and intelligence, and marvellous agility) — ; dans le vase se trouverait un cloison portant une infinité de clapets également affranchis de l'inertie ; ces démons ouvriraient et fermeraient les clapets aux moments propices, c'est-à-dire de telle manière qu'ils laisseraient passer les particules les plus rapides de la première partie du vase dans la seconde et un nombre égal de particules plus lentes de la seconde partie dans la première. Si cela avait lieu, le gaz deviendrait de plus en plus chaud dans la seconde portion du vase et plus froid dans la première, de sorte que de la chaleur passerait d'un corps froid dans un corps plus chaud.

Maxwell n'a employé ce procédé imaginaire inventé

par lui<sup>1</sup> que pour donner une idée plus claire de la différence existant entre la méthode de calcul qui doit être utilisée pour traiter le second principe de la théorie mécanique de la chaleur et qu'il nomme méthode statistique, et la méthode dynamique proprement dite. Au contraire, M. Tait croit pouvoir faire valoir ce procédé comme une démonstration à l'encontre de mon axiome, en disant qu'à lui seul, il est absolument fatal à mon raisonnement (which, alone, is absolutely fatal to Clausius' reasoning).

Mais je ne puis nullement admettre ceci. Si l'on considère la chaleur comme un mouvement moléculaire, il faut penser que les molécules sont de si petites parties des corps, qu'il nous est impossible de les observer séparément. Nous ne pouvons donc pas agir sur des molécules prises isolément, ou obtenir les actions de telles molécules ; dans toute action que nous exerçons sur un corps ou que ce corps exerce, nous avons toujours à faire simultanément à un nombre excessivement grand de molécules, qui se meuvent dans toutes les directions possibles avec toutes les vitesses existant en général parmi les molécules, et qui participent à l'action de telle manière qu'il ne peut se présenter que des différences accidentelles soumises aux lois générales de la probabilité. Cette circonstance forme précisément la propriété caractéristique de ce mouvement que nous nommons chaleur, et c'est sur elle que reposent les lois qui distinguent la manière dont se comporte la chaleur d'avec celle dont se comportent les autres mouvements.

Si maintenant des démons s'interposent et troublent cette propriété caractéristique, en établissant une différence parmi les molécules, permettant à des molécules

1. *Theory of Heat*. London 1871, p. 308.

qui possèdent certaines vitesses de traverser la cloison, et empêchant des molécules qui ont d'autres vitesses de le faire, on ne doit plus regarder ce qui se passe alors comme une action de la chaleur, il ne faut pas non plus s'attendre à ce que cela concorde avec les lois qui régissent les actions de celle-ci. Toutes ces lois, y compris l'axiome établi par moi, ne doivent exprimer que ce qui se passe dans les conditions naturelles conformément à l'essence même de la chaleur.

Après que j'eusse publié dans les *Annales* de Wiedemann (t. II, p. 130), les remarques précédentes contre l'objection de Tait, ce dernier a essayé, dans un nouvel écrit<sup>1</sup>, de maintenir son objection, du moins en partie, en exposant que ce que les démons peuvent faire dans une grande mesure, se passe en réalité, sans leur aide, mais dans une très petite mesure pour toute masse gazeuse [that what demons could do on a large scale, really goes on without the help of demons (though in a very small scale) in every mass of gas].

Si je comprends bien, on doit entendre par là ce qui suit : Si deux masses gazeuses A et B sont en contact l'une avec l'autre, il y a constamment des molécules qui passent de A vers B et inversement de B vers A. Les deux masses de gaz ayant la même température, les molécules qui vont de A à B ont en moyenné la même force vive que celles qui vont de B à A. Mais comme les vitesses des molécules séparées sont différentes, il peut se produire à certains moments des écarts de l'état moyen, et il peut, par exemple, arriver qu'à un certain instant, parmi les molécules qui passent de A vers B, celles qui ont de grandes vitesses soient accidentellement prépondérantes, ainsi que celles qui ont de

1. *Sketch of Thermodynamics*. Seconde édition, Edinburgh, 1877, préface, p. XVIII.

petites vitesses dans celles qui vont de B vers A. Il en résulte que, pour un instant, la température s'élève en B et s'abaisse en A, et que, momentanément aussi, un peu de chaleur passe de la masse gazeuse devenue un peu plus froide à la masse gazeuse devenue un peu plus chaude. C'est là ce qui, d'après M. Tait, doit être en contradiction avec mon axiome.

Il me suffira d'objecter de nouveau à cela, que, dans le second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur ainsi que dans mon axiome, il n'est pas du tout question de ce qui peut arriver accidentellement à certains moments tantôt dans un sens, tantôt dans le sens opposé, mais bien de ce qui arrive en moyenne d'après les règles de la probabilité. L'excès de force vive qui, par un écart accidentel ayant lieu à un certain moment, peut passer du gaz plus froid au gaz plus chaud est, en comparaison des quantités de chaleur que nous pouvons mesurer, une quantité du même ordre que la masse d'une molécule isolée par rapport aux masses qui tombent sous notre perception directe. Des grandeurs de cet ordre sont négligées dans les considérations qui ont trait au second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur.

FIN DU PREMIER VOLUME.





## ERRATA.

---

- P. 118, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> l. en remontant, *supprimez les mots* : nous avons dit.  
P. 218, 4<sup>e</sup> l. en remontant, *au lieu de* : fermé, *lisez* : fermée.  
P. 329, 3<sup>e</sup> ligne de la note, " fût, " est.  
P. 417, 17<sup>e</sup> ligne, " puisque, " puis que.  
P. 427, 3<sup>e</sup> " " *il*, " *elle*.  
P. 434, 12<sup>e</sup> " " tel, " telle.  
P. 450, 3<sup>e</sup> l. en remontant, " acceptation, " accueil.  
P. 450, note 3, 2<sup>e</sup> ligne, " L. Gérard, " L. Perard.
-



# TABLE DES MATIÈRES.

---

	PAGES.
PRÉFACE . . . . .	V
PRÉFACE DE L'AUTEUR . . . . .	VI

## INTRODUCTION MATHÉMATIQUE.

### DU TRAVAIL MÉCANIQUE ET DE L'ÉNERGIE, ET DE LA MANIÈRE DE TRAITER LES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES NON INTÉGRABLES.

§ 1. Notion et mesure du travail mécanique. . . . .	1
§ 2. Détermination mathématique du travail dans le cas d'une composante variable . . . . .	3
§ 3. Intégration de la différentielle du travail . . . . .	5
§ 4. Interprétation géométrique des résultats précédents, et remarque sur les coefficients différentiels . . . . .	10
§ 5. Extension des considérations précédentes aux trois dimensions . . . . .	12
§ 6. L'Ergal . . . . .	14
§ 7. Extension du paragraphe précédent. . . . .	17
§ 8. Relation entre le travail et la force vive . . . . .	22
§ 9. L'énergie . . . . .	24

## CHAPITRE I.

### PREMIER PRINCIPLE DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR OU THÉORÈME DE L'ÉQUIVALENCE DE LA CHALEUR ET DU TRAVAIL.

§ 1. Point de départ de la théorie . . . . .	27
§ 2. Sens positif et sens négatif du travail mécanique . . . . .	28
§ 3. Expression du premier principe . . . . .	30
§ 4. Rapport numérique entre la chaleur et le travail . . . . .	31
§ 5. Unité mécanique de la chaleur . . . . .	34
§ 6. Établissement de la première équation fondamentale. . . . .	36
§ 7. Rôles distincts des quantités J, W et H. . . . .	37

§ 8. L'énergie du corps . . . . .	41
§ 9. Équations relatives aux changements d'état finis et aux cycles fermés. . . . .	44
§ 10. Chaleur totale, chaleur latente et chaleur spécifique.	45
§ 11. Expression du travail extérieur dans un cas particulier. . . . .	49

## CHAPITRE II.

### ÉTUDE DES GAZ PARFAITS.

§ 1. État d'agrégation des gaz . . . . .	53
§ 2. Hypothèse additionnelle relative aux corps gazeux .	57
§ 3. Formes que prend, pour les gaz parfaits, l'équation qui exprime le premier principe fondamental . .	59
§ 4. Conséquences des équations précédentes relativement aux deux chaleurs spécifiques, et transformations de ces équations . . . . .	62
§ 5. Rapport des deux chaleurs spécifiques et application de ce rapport au calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur . . . . .	65
§ 6. Formules diverses relatives aux chaleurs spécifiques des gaz . . . . .	70
§ 7. Calcul numérique de la chaleur spécifique sous volume constant . . . . .	75
§ 8. Intégration des équations différentielles qui sont pour les gaz l'expression du premier principe fondamental . . . . .	79
§ 9. Détermination du travail extérieur qui a lieu dans les changements de volume d'un gaz . . . . .	83

## CHAPITRE III.

### SECOND PRINCIPE FONDAMENTAL DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

§ 1. Étude d'un cycle fermé d'une nature spéciale . . . .	90
§ 2. Résultat du cycle fermé. . . . .	93
§ 3. Cycle fermé d'un corps consistant en liquide et en vapeur.	96
§ 4. Idée de Carnot sur le travail effectué dans un cycle fermé . . . . .	99
§ 5. Un nouveau principe relatif à la chaleur. . . . .	101
§ 6. Le rapport de la chaleur transformée en travail à la	

chaleur transmise est indépendant de la nature de la substance qui opère la transformation. Démonstration . . . . .	103
§ 7. Détermination de la fonction $\Phi(T_1, T_2)$ . . . . .	106
§ 8. Cycles fermés complexes . . . . .	109
§ 9. Cycles fermés dans lesquels se rencontrent simultanément des échanges de chaleur et des variations de températures . . . . .	113

#### CHAPITRE IV.

##### AUTRE FORME DU SECOND PRINCIPE FONDAMENTAL OU PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE DES TRANSFORMATIONS.

§ 1. Deux modes distincts de transformations . . . . .	118
§ 2. Cycle formé d'une forme spéciale . . . . .	120
§ 3. Transformations équivalentes . . . . .	124
§ 4. Valeurs d'équivalence des transformations. . . . .	126
§ 5. Valeur intégrale de toutes les transformations qui s'opèrent dans un cycle fermé . . . . .	131
§ 6. Dans un cycle fermé réversible, la valeur intégrale de toutes les transformations est nulle. Démonstration. . . . .	133
§ 7. Les températures des quantités de chaleur considérées et l'Entropie. . . . .	138
§ 8. La fonction de température $\tau$ . . . . .	140

#### CHAPITRE V.

##### TRANSFORMATIONS DES DEUX ÉQUATIONS FONDAMENTALES.

§ 1. Introduction des variables qui déterminent l'état du corps . . . . .	143
§ 2. Élimination des deux quantités $U$ et $S$ hors des équations fondamentales. . . . .	146
§ 3. Emploi de la température comme l'une des variables indépendantes. . . . .	149
§ 4. Spécialisation des forces extérieures . . . . .	150
§ 5. Réunion de quelques formes sous lesquelles se présentent fréquemment les équations différentielles . . . . .	152
§ 6. Équations applicables à un corps qui éprouve une modification partielle de son état d'agrégation . . . . .	154
§ 7. L'équation de Clapeyron et la fonction de Carnot . . . . .	156

CHAPITRE VI.

APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR  
AUX VAPEURS SATURÉES.

§ 1.	Équations fondamentales pour les vapeurs saturées . . . . .	161
§ 2.	Chaleur spécifique de la vapeur saturée. . . . .	165
§ 3.	Détermination numérique de $h$ pour la vapeur d'eau. . . . .	170
§ 4.	Détermination numérique de $h$ pour d'autres vapeurs. . . . .	173
§ 5.	Vérification expérimentale du résultat relatif à la chaleur spécifique de la vapeur saturée. . . . .	178
§ 6.	Le volume spécifique de la vapeur saturée . . . . .	182
§ 7.	Écart entre la manière dont se comporte la vapeur d'eau saturée et les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. . . . .	184
§ 8.	Coefficients différentiels de $\frac{ps}{ps_0}$ . . . . .	190
§ 9.	Formule pour la détermination du volume spécifique de la vapeur d'eau saturée et comparaison de cette formule avec l'expérience. . . . .	193
§ 10.	Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur au moyen des propriétés de la vapeur saturée. . . . .	199
§ 11.	Expression différentielle totale de $Q$ pour une masse composée de liquide et de vapeur . . . . .	201
§ 12.	Variation de la partie de la masse qui se trouve à l'état de vapeur . . . . .	202
§ 13.	Relation entre le volume et la température . . . . .	205
§ 14.	Détermination du travail en fonction de la température. . . . .	206

CHAPITRE VII.

FUSION ET VAPORISATION DES CORPS SOLIDES.

§ 1.	Équations fondamentales pour la fusion . . . . .	209
§ 2.	Relation entre la pression et la température de fusion . . . . .	214
§ 3.	Vérification expérimentale du résultat précédent . . . . .	215
§ 4.	Vérification expérimentale avec des substances qui se dilatent par la fusion . . . . .	217
§ 5.	Relation entre la chaleur d'œuvre de fusion et la température de fusion . . . . .	220
§ 6.	Passage de l'état solide à l'état gazeux . . . . .	222

## CHAPITRE VIII.

### APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR AUX CORPS HOMOGENES.

§ 1.	Modifications sans changement de l'état d'agrégation.	225
§ 2.	Désignation plus précise des coefficients différentiels.	226
§ 3.	Relations entre les coefficients différentiels de la pression, du volume et de la température. . . . .	228
§ 4.	Équations différentielles totales de Q. . . . .	230
§ 5.	Chaleur spécifique sous volume constant et chaleur spécifique sous pression constante. . . . .	232
§ 6.	Chaleurs spécifiques relatives à d'autres circonstances.	237
§ 7.	Modifications isentropiques d'un corps. . . . .	240
§ 8.	Formes particulières des équations fondamentales pour une tige tendue . . . . .	242
§ 9.	Changement de température occasionné par l'allongement de la tige. . . . .	245
§ 10.	Autres conséquences des équations précédentes. . . . .	247

## CHAPITRE IX.

### DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE ET DE L'ENTROPIE.

§ 1.	Équations générales . . . . .	251
§ 2.	Équations différentielles pour le cas où il ne survient que des changements réversibles et où l'état du corps est déterminé par deux variables indépendantes. . . . .	254
§ 3.	Introduction de la température comme variable indépendante. . . . .	258
§ 4.	Spécialisation des équations différentielles par l'adoption de l'hypothèse que la seule force extérieure est une pression superficielle uniforme. . . . .	262
§ 5.	Application des équations précédentes à des corps homogènes et particulièrement aux gaz parfaits. . . . .	265
§ 6.	Application à un corps qui se trouve dans deux états d'agrégation différents. . . . .	267
§ 7.	Propriétés des quantités $D_{xy}$ et $\Delta_{xy}$ . . . . .	270

CHAPITRE X.

PHÉNOMÈNES NON RÉVERSIBLES.

§ 1. Développement plus complet des expressions mathématiques du second principe . . . . .	274
§ 2. Grandeur de la transformation non compensée. . . . .	277
§ 3. Dilatation d'un gaz sans travail extérieur. . . . .	279
§ 4. Dilatation d'un gaz qui effectue un travail incomplet. . . . .	283
§ 5. Procédé expérimental de Thomson et Joule . . . . .	286
§ 6. Recherche des équations relatives à ce cas . . . . .	288
§ 7. Résultats des expériences et équation d'élasticité des gaz qui s'en déduit . . . . .	293
§ 8. De la dilatation de la vapeur dans différentes circonstances . . . . .	298

CHAPITRE XI.

APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR  
A LA MACHINE A VAPEUR.

§ 1. Nécessité d'une nouvelle étude de la machine à vapeur. . . . .	308
§ 2. Exposé de la marche d'une machine à vapeur . . . . .	310
§ 3. Conditions de nature à simplifier cet exposé. . . . .	312
§ 4. Détermination du travail effectué pendant une période . . . . .	314
§ 5. Formes particulières de l'expression précédente . . . . .	317
§ 6. Imperfections dans l'exécution des machines à vapeur . . . . .	318
§ 7. Formules de Pambour pour la relation entre le volume et la pression . . . . .	319
§ 8. Détermination, d'après Pambour, du travail effectué pendant une période . . . . .	321
§ 9. Travail rapporté à l'unité de poids de la vapeur, d'après Pambour . . . . .	325
§ 10. Changement subi par la vapeur tandis qu'elle s'écoule de la chaudière dans le cylindre . . . . .	326
§ 11. Écarts entre les résultats obtenus et les hypothèses de Pambour. . . . .	331
§ 12. Détermination du travail pendant une période en ayant égard aux imperfections précédentes . . . . .	333
§ 13. Sur la pression qui règne dans le cylindre pendant les différentes phases de la marche; simplifications qui s'y rapportent dans les équations . . . . .	336
§ 14. Introduction de certains volumes au lieu des températures correspondantes . . . . .	339



§ 15. Réduction de la valeur du travail à l'unité de poids de vapeur . . . . .	342
§ 16. Résolution numérique des équations . . . . .	342
§ 17. Calcul du coefficient différentiel $\frac{dp}{dt} = g$ et du produit $Tg$ . . . . .	343
§ 18. Introduction d'autres unités pour la mesure de la pression et des quantités de chaleur. . . . .	348
§ 19. Détermination des températures $T_2$ et $T_3$ . . . . .	349
§ 20. Détermination des quantités $c$ et $r$ . . . . .	352
§ 21. Forme particulière des équations (32) pour une machine sans détente . . . . .	355
§ 22. Calcul numérique d'une telle machine . . . . .	356
§ 23. Recherche de la plus petite valeur possible de $V$ et du travail correspondant . . . . .	358
§ 24. Calcul du travail pour d'autres valeurs de $V$ . . . . .	360
§ 25. Travail d'une machine à détente pour une valeur déterminée de $V$ . . . . .	363
§ 26. Comparaison de différents cas qui peuvent se présenter dans la marche de la machine. . . . .	366
§ 27. Réduction de la valeur du travail à une calorie fournie par la source de chaleur. . . . .	368
§ 28. Manière d'avoir égard au frottement . . . . .	369
§ 29. Considérations générales sur les phénomènes qui ont lieu dans les machines thermodynamiques et réduction de ces phénomènes à un cycle fermé. . . . .	371
§ 30. Équations relatives au travail effectué dans un cycle fermé quelconque. . . . .	375
§ 31. Application des équations précédentes au cas limite, dans lequel le cycle fermé de la machine est réversible. . . . .	378
§ 32. Autre forme de la dernière expression . . . . .	380
§ 33. Influence de la température de la source . . . . .	384
§ 34. Exemple de l'application du procédé par soustraction. . . . .	389
Table renfermant, pour la vapeur d'eau, les valeurs de la pression $p$ , de son coefficient différentiel $\frac{dp}{dt} = g$ et du produit $Tg$ , exprimées en millimètres de mercure . . . . .	393

CHAPITRE XII.

SUR LA CONCENTRATION DES RAYONS DE CHALEUR ET DE LUMIÈRE,  
ET SUR LES LIMITES DE SON EFFET.

§ 1. Objet de cette recherche . . . . .	399
---	-----

I. — <i>Raison pour laquelle le mode de détermination employé pour le rayonnement mutuel de deux surfaces ne convient pas au cas actuel.</i>	
§ 2.	Restriction au cas de corps complètement noirs et de rayons de chaleur homogènes et non polarisés . . . . . 401
§ 3.	Formule de Kirchhoff pour le rayonnement mutuel entre deux éléments de surface. . . . . 403
§ 4.	Indétermination de la formule pour le cas de la concentration des rayons . . . . . 406
II. — <i>Détermination de points correspondants et d'éléments de surfaces correspondants dans trois plans coupés par les rayons.</i>	
§ 5.	Équations qui relient les coordonnées des points où un rayon perce trois plans donnés. . . . . 408
§ 6.	Rapports de deux éléments correspondants . . . . . 412
§ 7.	Représentation des mêmes rapports par diverses fractions formées au moyen de six quantités. . . . . 417
III. — <i>Détermination du rayonnement mutuel dans le cas où il n'y a pas de concentration de rayons.</i>	
§ 8.	Grandeur de l'élément correspondant à $ds_c$ , dans un plan de position particulière. . . . . 420
§ 9.	Expression des quantités de chaleur que les éléments $ds_a$ et $ds_c$ s'envoient mutuellement par rayonnement. . . . . 422
§ 10.	Dépendance entre le rayonnement et le milieu ambiant. . . . . 425
IV. — <i>Détermination du rayonnement mutuel de deux éléments de surface dans le cas où l'un de ces éléments est l'image optique de l'autre.</i>	
§ 11.	Propriété des quantités B, D, F et E . . . . . 428
§ 12.	Application des quantités A et C à la détermination du rapport des éléments de surface . . . . . 431
§ 13.	Rapport des quantités de chaleur que les éléments $ds_a$ et $ds_b$ rayonnent l'un vers l'autre. . . . . 432
V. — <i>Relation entre le grossissement et le rapport des ouvertures des deux cônes d'un faisceau de rayons élémentaires.</i>	
§ 14.	Recherche des proportions correspondantes . . . . . 435

VI. — *Détermination générale du rayonnement mutuel entre deux surfaces dans lesquelles peuvent avoir lieu des concentrations quelconques.*

§ 15. Conception générale de la concentration des rayons.	439
§ 16. Rayonnement mutuel d'un élément de surface et d'une surface finie à travers un élément d'une surface intermédiaire . . . . .	442
§ 17. Rayonnement mutuel des surfaces totales . . . . .	445
§ 18. Considération de différentes circonstances accessoires	446
§ 19. Récapitulation des résultats . . . . .	448

CHAPITRE XIII.

DISCUSSION SUR LA FORME PRÉCÉDENTE DU DÉVELOPPEMENT DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR, ET EN PARTICULIER SUR L'ÉTABLISSEMENT DU SECOND PRINCIPE.

§ 1. Vues diverses sur la relation qui existe entre la chaleur et le travail mécanique . . . . .	449
§ 2. Les mémoires de Thomson et les miens . . . . .	451
§ 3. Mémoires de Rankine et mémoire postérieur de Thomson, . . . . .	453
§ 4. Axiome sur lequel repose la démonstration du second principe fondamental . . . . .	456
§ 5. Manière dont Zeuner traite d'abord le sujet . . . . .	458
§ 6. Manière dont Zeuner a traité plus tard le sujet. . . . .	460
§ 7. Manière dont Rankine a traité la question . . . . .	464
§ 8. Objection de Hirn . . . . .	469
§ 9. Objection de Tait . . . . .	476
§ 10. Objection de Kohlrausch . . . . .	478
§ 11. Autre objection de Tait . . . . .	483
Errata . . . . .	489