

Exposé

des principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur.

Note destinée à servir d'introduction au Mémoire de l'Auteur sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et la théorie des vapeurs,
par F. Massieu,
Ingénieur des Mines, Professeur à la Faculté des sciences de Rennes.



Le mémoire, rappelé dans le titre de cette note et que l'Académie des Sciences a bien voulu approuver, constituerait, sous une forme nouvelle, presque un traité complet de la théorie mécanique de la chaleur, si je ne m'étais borné à y citer, sans démonstration et sous la forme remarquable que Clausius lui a donnée, le principe de Carnot.

Je ne pouvais, dans le travail que je soumettais au jugement de l'Académie, développer un principe qui est connu et incontesté depuis longtemps. Quelques personnes qui ont bien voulu prendre de l'intérêt à mon travail, m'ont exprimé leur regret de cette lacune, en me faisant remarquer qu'on ne trouvait pas toujours dans les traités les plus répandus un exposé bien clair du principe que je m'étais borné à énoncer.

Pour me rendre à leur désir, je me suis décidé à joindre au tirage à part de mon mémoire la présente note autographiée, qui n'est que le développement de l'introduction qui précède ce mémoire et qui en permettra la lecture sans qu'on ait à recourir à aucun traité spécial sur la matière.

Cette note renferme un exposé complet des deux principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur. La voie que j'ai suivie se rapproche en certains points de celle indiquée par Verdet. On

remarquera de plus que je n'ai employé qu'avec une très-grande sobriété les formules algébriques qui, très-utiles dans le développement d'une science, nuisent souvent à la clarté de l'exposition de ses principes. Celle paraît avoir été du reste l'opinion de Lagrange qui, tout en voulant traiter la mécanique exclusivement par les méthodes analytiques, a cru devoir donner, dans les introductions qui précèdent chacun de ses chapitres, en langage ordinaire et sans formules, un exposé des principes qu'il se proposait de développer, et cela avec une précision et une lucidité qu'on ne retrouve pas toujours chez ses continuateurs.

m étant la masse d'une des molécules d'un corps et w sa vitesse, la quantité $\frac{mw^2}{2}$ s'appelle la puissance vive de cette molécule et la somme $\sum \frac{mw^2}{2}$, appliquée à toutes les molécules, s'appelle la puissance vive du corps. On sait qu'on produit de la puissance vive avec du travail et inversement, et qu'il y a toujours égalité entre la puissance vive produite ou disparue et le travail dépensé ou recueilli. L'équation des forces ou puissances vives n'est que l'expression de cette égalité.

Le premier principe de la théorie mécanique de la chaleur, ou principe de l'équivalence, nous apprend en outre que la chaleur peut se transformer en travail mécanique et par suite en puissance vive et inversement. Des expériences nombreuses ont confirmé directement ce principe et montré de plus qu'une calorie équivaut à 424 kilogrammètres environ, et que par suite un kilogrammètre équivaut à $\frac{1}{424}$ calorie. Le nombre 424, que l'on représente par E , s'appelle l'équivalent mécanique de la chaleur, et son inverse $\frac{1}{424}$ ou $\frac{1}{E}$, que l'on représente par A , s'appelle l'équivalent calorifique du travail.

Le principe de l'équivalence a été surabondamment, comme je le disais tout-à-l'heure, justifié par l'expérience; son exactitude est donc aujourd'hui incontestable, quelque idée qu'on se fasse de la véritable nature de la chaleur; mais par cela même que la chaleur peut se transformer en puissance vive, on est conduit à supposer — cause des mouvements intimes des molécules des corps

ou de l'éther qui entoure ces molécules, mouvements que nos yeux ne voient pas, mais que la sensation de la chaleur révèle à notre toucher et qui existent dans les corps en équilibre, c'est-à-dire en repos apparent, comme dans les corps animés de mouvements visibles. Ainsi donc la chaleur ne serait qu'une certaine — quantité de puissance vive interne, d'autant plus grande que la température est plus élevée, mais distincte de la puissance vive externe qui résulte des mouvements sensibles à nos yeux.

Considérons un corps déterminé en équilibre; ce corps aura un poids également déterminé que nous pourrions supposer, sauf indication contraire, égal à un kilogramme. Désignons par v le volume du corps et par t sa température centigrade mesurée sur le thermomètre à air normal et supposée uniforme dans toutes ses parties. Le corps est soumis généralement à des forces extérieures qui se font équilibre sur lui; ces forces seront représentées, par exemple, par la pression du milieu qui entoure le corps de toutes parts ou par celle qu'exerce sur lui l'enveloppe dans laquelle il est renfermé; le corps réagira avec une énergie égale sur le milieu ambiant ou sur son enveloppe et, s'il s'agit d'une pression p uniforme exercée sur toute sa surface, le corps exercera à cette surface, sur le milieu, une pression égale et de sens contraire; cette pression résultant des rapports des molécules du corps entre elles, peut donc s'appeler aussi la tension superficielle d'équilibre du corps ou simplement sa pression.

Quand le corps n'est plus en équilibre, par exemple quand il change de forme, si ce mouvement ou cette déformation s'effectue très-lentement (ainsi que cela a lieu pour un gaz renfermé dans un cylindre fermé par un piston animé d'une faible vitesse), la pression exercée à chaque instant par le corps sur le milieu ambiant sera égale à sa tension superficielle d'équilibre p , c'est-à-dire à la pression qu'il exercerait si l'équilibre était subitement rétabli; mais le corps pourra dans certains cas exercer sur le milieu ambiant une pression plus petite, si par exemple la résistance de ce milieu vient à diminuer subitement, comme lorsqu'on ouvre le robinet d'un récipient rempli par un gaz comprimé; cette pression pourra même être nulle, si le corps vient à rencontrer brusquement le vide sur une certaine étendue

de sa surface. Ainsi donc, ce qu'on appelle ordinairement la pression d'un corps et ce qu'il serait mieux d'appeler sa tension superficielle d'équilibre est une quantité propre à ce corps, dépendant seulement de ce qu'on appelle son état, c'est-à-dire, par exemple, de son volume et de sa température et résultant des rapports qui, pour cet état, existent entre ses différentes molécules. Cette tension superficielle d'équilibre est la plus grande pression que le corps puisse exercer contre le milieu ambiant et qu'il exerce en effet toutes les fois que ce milieu peut résister lui-même avec une énergie égale.

+ On admet, et toutes nos connaissances physiques ne peuvent nous laisser aucun doute à cet égard, que l'état d'un corps quelconque est complètement déterminé quand on connaît deux des trois quantités v , t et p , la pression p étant rapportée à l'unité de surface et supposée la même partout. Ces deux quantités, v et t par exemple, seront les variables indépendantes qui détermineront l'état du corps et serviront à définir cet état; par suite la troisième des quantités précédentes p sera une fonction des deux autres.

Supposons maintenant que l'état du corps se modifie d'une manière quelconque, par exemple par dilatation; en général ce corps devra produire, pour vaincre la pression extérieure qui s'exerce sur sa surface, une certaine quantité de travail qu'on appelle externe et que nous désignerons par C_e . De même il faudra vaincre la résistance des forces intérieures qui relient les unes aux autres les molécules du corps et dépenser pour cela une certaine quantité de travail qu'on appelle interne et que nous désignerons par C_i . Il faudra en outre faire varier d'une certaine quantité Δ la chaleur sensible que le corps renferme; enfin il peut se faire, si le corps est animé d'un mouvement sensible, que sa puissance vive $\Sigma \frac{mv^2}{2}$, après la modification supposée de son état, soit différente de sa puissance vive $\Sigma \frac{mv_0^2}{2}$, avant cette modification.

Si l'on communique au corps une certaine quantité Q de chaleur pendant sa modification d'état, cette chaleur pourra être employée à produire les quatre effets que nous venons de citer, séparément ou simultanément, c'est-à-dire la variation Δ de la chaleur sensible; le travail interne C_i et un travail externe C_e , calorifiquement —

équivalents à $A\mathcal{E}_i$ et $A\mathcal{E}_e$, enfin une variation de la puissance vive due au mouvement sensible, variation équivalente à $A\left[\sum \frac{mv^2}{2} - \sum \frac{mv_0^2}{2}\right]$; ce qui donne finalement

$$(1) \quad Q = \Lambda + A\mathcal{E}_i + A\mathcal{E}_e + A\left[\sum \frac{mv^2}{2} - \sum \frac{mv_0^2}{2}\right].$$

Cette relation est l'expression complète du principe de l'équivalence, qu'elle définit dans toute sa généralité et toute sa précision. Il est à peine nécessaire de faire remarquer que tous les termes de cette équation — peuvent être positifs ou négatifs; Q est positif ou négatif, suivant qu'il y a chaleur fournie ou enlevée au corps; Λ est positif ou négatif suivant qu'il y a accroissement ou diminution de la chaleur sensible du corps; enfin les travaux effectifs \mathcal{E}_i et \mathcal{E}_e , ainsi que la variation de la — puissance vive peuvent avoir l'un et l'autre signe.

Il est facile de reconnaître que la relation (1) n'est autre que l'équation des puissances vives complétée, en vertu du principe de l'équivalence, par un terme calorifique; elle peut s'écrire, en effet, en se rappelant que A est l'inverse $\frac{1}{E}$ de l'équivalent mécanique de la chaleur

$$\sum \frac{mv^2}{2} - \sum \frac{mv_0^2}{2} = -\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_e + E(Q - \Lambda)$$

\mathcal{E}_e est le travail produit par le corps agissant pour vaincre la résistance des forces extérieures qui lui sont appliquées; donc $-\mathcal{E}_e$ est le travail de ces forces; de même \mathcal{E}_i est le travail développé pour vaincre la — résistance des forces intérieures, $-\mathcal{E}_i$ est donc le travail de ces forces; par suite notre dernière relation exprime que l'accroissement de puissance vive est égal à la somme des travaux de toutes les forces tant intérieures qu'extérieures qui sont appliquées au corps et en outre à l'équivalent mécanique de la quantité de chaleur $Q - \Lambda$ qui a disparu — comme chaleur et a dû produire une quantité correspondante, soit de travail, soit de puissance vive.

Dans ce qui va suivre, nous n'aurons à considérer que des cas où le corps n'a, avant comme après la modification d'état qu'on lui fait subir, aucun mouvement sensible; alors $\sum \frac{mv^2}{2}$ et $\sum \frac{mv_0^2}{2}$ sont nuls et la relation (1) se réduit à

$$(2) \quad Q = \Lambda + A\mathcal{E}_i + A\mathcal{E}_e.$$

Les deux parties de la somme $\Lambda + A\mathcal{E}_i$ ne peuvent être séparées

dans la théorie sans une hypothèse nouvelle qui serait peu utile; ces deux parties s'évaluent d'ailleurs, en vertu du principe de l'équivalence, au moyen de la même unité, la calorie ou le kilogrammètre; par la suite nous ne considérerons que la somme $\Lambda + A\mathcal{E}_i$ que nous désignerons par ΔU et que nous appellerons la variation de la chaleur interne du corps. La quantité U pourra s'appeler par suite la chaleur interne de ce corps; ce sera plus exactement la quantité de chaleur interne que le corps possède, dans un état déterminé, en plus de celle qu'il possède dans un certain état initial correspondant à des valeurs particulières v_0 , t_0 et p_0 du volume, de la température et de la pression de ce corps; si donc la chaleur interne ainsi nettement définie a, avant et après une modification d'état du corps, des valeurs U_0 et U , ΔU sera égal à $U - U_0$ et l'équation (2) pourra s'écrire

$$(3) \quad Q = U - U_0 + A\mathcal{E}_e.$$

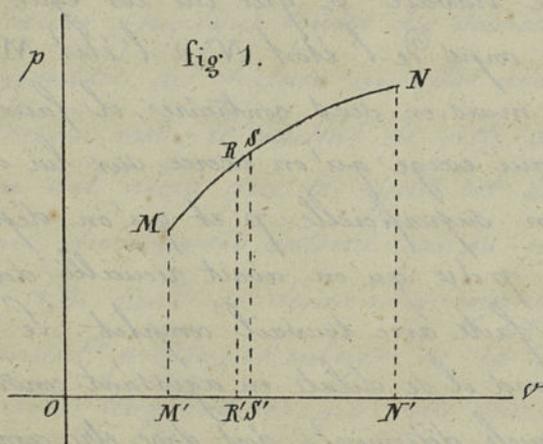
Si, après avoir subi une modification d'état ou, comme on le dit souvent, à la fin de son évolution, le corps est revenu à son état primitif, U a dû reprendre sa valeur primitive U_0 , et la relation précédente se réduit à

$$Q = A\mathcal{E}_e.$$

Cela résulte de ce que si dans ce cas U n'était pas égal à U_0 et par suite Q égal à $A\mathcal{E}_e$, le travail externe définitivement obtenu ne serait plus équivalent à la chaleur consommée; et, ajoute Clausius: « comme on pourrait répéter la même opération aussi souvent qu'on le voudrait, on pourrait d'après le signe de $U - U_0$, soit créer perpétuellement « de rien de la chaleur ou du travail, soit en perdre perpétuellement sans « en obtenir d'équivalent, deux choses que tout le monde reconnaîtra impossibles. » Autrement dit cela serait contraire au principe de l'équivalence tel que nous l'avons défini précédemment. Du reste, on peut remarquer que la variation $U - U_0$ de la chaleur interne se compose: 1° de la variation de la chaleur sensible, variation qui doit évidemment être nulle lorsque le corps est revenu à son état primitif, 2° de l'équivalent calorifique $A\mathcal{E}_i$ du travail interne accompli dans le corps pendant toute son évolution; ce travail est, comme nous l'avons vu, égal et de signe contraire à celui des forces intérieures et réciproques qui ne dépendent que des distances

mutuelles des molécules et il doit être nul, en vertu d'un théorème bien connu de mécanique. quand le corps étant revenu à son état initial, ces distances ont repris leurs valeurs primitives. La quantité U ne dépend donc que de l'état du corps et est une fonction déterminée des variables indépendantes, v et t par exemple, qui caractérisent cet état; par suite la différence $U - U_0$, pour une modification quelconque de l'état du corps, ne dépend que des deux états extrêmes de ce corps et par conséquent des valeurs initiales et finales de v et de t ; cette différence est indépendante des états intermédiaires par lesquels le corps a passé.

Il en est tout autrement du travail externe E_c et par suite de la quantité de chaleur Q qu'on doit fournir au corps pendant son évolution. Pour le montrer nettement, représentons graphiquement l'évolution ou la modification d'état du corps: A cet effet, prenons deux axes rectangulaires de coordonnées



Ov et Op (fig. 1); sur le premier nous porterons les valeurs v du volume du corps et sur le second les valeurs p de sa pression ou tension superficielle d'équilibre

— Et des valeurs déterminées de v et de p qui définissent un état du corps, correspondra un point M du plan de la figure lequel représentera complètement cet état;

quand les valeurs de v et de p varieront, le point qui représente l'état du corps changera de position, et pour une évolution déterminée, il décrira une courbe ou cycle MN .

— Si à chaque instant de son évolution, de sa dilatation, je suppose, le corps, qui sera par exemple un gaz renfermé dans un cylindre fermé par un piston, a pu exercer contre le milieu ambiant (contre le piston, dans l'exemple choisi) une pression toujours égale à sa propre tension superficielle d'équilibre p , il aura agi, ainsi qu'on le dit ordinairement, avec travail complet, c'est-à-dire que p étant, comme nous l'avons vu, la plus grande pression qu'il puisse exercer dans sa dilatation, il aura produit, en allant de l'état M à l'état N , le long de la courbe MN , le plus grand travail externe possible E_c . Ce travail, pour une

augmentation $d\sigma$ du volume du corps, sera égal à chaque instant à $p d\sigma$ ou à $RR' \times R'S'$; sa valeur totale pour l'évolution MN sera donc représentée par l'aire $M'MNN'$.

Ainsi que nous l'avons vu, il peut arriver que le corps n'exerce pas toujours contre le milieu ambiant une pression aussi grande que p ; alors le travail externe qu'il produit dans son évolution est plus petit que dans le cas précédent; ce travail peut même être nul si le corps ne rencontre que le vide devant lui.

Même dans le cas où le corps agit avec travail complet, le travail externe produit E_e ne dépend pas seulement de l'état initial M et de l'état final N , par la raison que pour passer du premier au second de ces états, le corps peut suivre entre M et N tout autre cycle que celui tracé sur la figure, ce qui entraîne différentes valeurs pour l'aire $M'MNN'$ et par suite pour le travail E_e qui lui est égal.

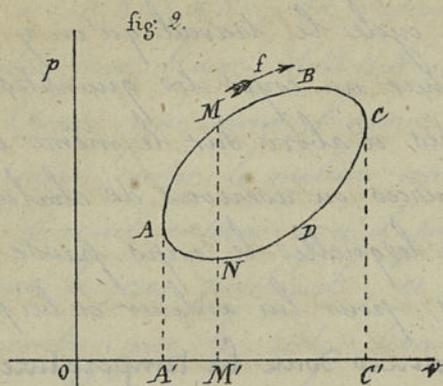
Si l'on voulait ramener le corps de l'état N à l'état M en lui faisant parcourir le même cycle MN , mais en sens contraire, il faudrait comprimer le corps à chaque instant, ce qui exige qu'on exerce sur lui une pression au moins égale à sa tension superficielle p et qu'on dépense sur chaque élément le travail $p d\sigma$ qu'on avait recueilli dans la précédente évolution supposée faite avec travail complet. Le travail externe total que produit un corps, quand il se dilate en agissant constamment avec travail complet suivant un cycle déterminé, doit donc être complètement dépensé pour le comprimer quand on le ramène à son état initial suivant le même cycle parcouru en sens contraire. Si le corps n'avait pas agi constamment avec travail complet, le travail recueilli pendant sa dilatation eût été insuffisant pour en opérer ensuite la compression; c'est ce qu'on exprime en disant que le cycle parcouru est réversible au point de vue du travail externe dans le premier cas et qu'il ne l'est pas dans le second. Nous dirons que l'évolution du corps, lorsqu'il va de M en N , est une évolution directe parce qu'elle produit finalement du travail externe; l'évolution contraire de N en M est dite inverse parce qu'elle consomme du travail externe.

Quand on ramène un corps à son état initial en lui faisant parcourir le même cycle en sens contraire, en le comprimant par

exemple de N en M suivant la courbe NM , on doit non seulement dépenser sur chaque élément de ce cycle le travail qu'on y avait recueilli d'abord, mais encore reprendre ou restituer au corps les quantités de chaleur qu'on lui avait fournies ou enlevées d'abord sur le même élément. Si on disposait d'une multitude de sources ou réservoirs de chaleur offrant la série de toutes les températures par lesquelles le corps passe successivement, on pourrait, en ne mettant jamais le corps, pour lui enlever ou lui fournir de la chaleur, en rapport qu'avec celle de ces sources dont la température est égale à la sienne, reprendre, dans l'évolution contraire à cette même source, la chaleur qu'on lui aurait cédée d'abord, ou inversement lui rendre la chaleur qu'on lui aurait prise. Alors, après les deux évolutions, le corps serait revenu à son état initial; il n'y aurait eu finalement ni production ni dépense de travail, ni consommation, ni production, ni même déplacement de chaleur, puisque toutes les sources de chaleur auraient rendu ou repris les quantités de chaleur qu'elles avaient prises ou fournies d'abord au corps. En un mot, le résultat de cette double évolution serait complètement nul; on dit alors que le cycle est complètement réversible, tant au point de vue du travail externe qu'au point de vue de la chaleur communiquée.

On peut se demander comment une source de chaleur pourra alternativement prendre et enlever de la chaleur à un même corps qui est à la même température que cette source; il suffit, pour lever cette apparente difficulté, de remarquer que dans une des deux évolutions sur un élément déterminé du cycle la température du corps s'abaisserait, par exemple, si on ne lui fournissait pas de chaleur; alors la source lui en cède et la température se maintient. Dans l'autre évolution, la température du corps, sur le même élément du cycle, tendrait à s'élever si on ne lui enlevait pas de chaleur; alors la source lui en prend et la température se maintient encore; autrement dit, il n'y a jamais qu'une différence infiniment petite entre les températures du corps et de la source, et, suivant le signe de cette différence, la source prend de la chaleur au corps ou lui en cède; un cycle complètement réversible est donc idéal, mais c'est un cycle limité dont on conçoit qu'on puisse s'approcher indéfiniment.

Ajoutons que le cycle peut être ouvert, comme dans le cas de la figure (1) ou fermé, comme le cycle $ABCD$ de la figure (2); ce qui revient à



supposer que le cycle soit poursuivi de façon que son point final vienne coïncider avec son point initial ; on comprend facilement - d'ailleurs qu'on peut toujours faire parcourir à un corps un cycle quelconque, ouvert ou fermé, il suffit en effet de lui fournir ou de lui enlever à chaque instant la chaleur nécessaire pour que, sous les différents volumes qu'il prend successivement, sa pression soit constamment égale à celle qu'il doit avoir pour que son état se maintienne sur le cycle choisi.

Considérons, par exemple, un gaz renfermé dans un cylindre fermé par un piston mobile et dont le volume et la pression, dans l'état initial, soient respectivement représentés sur la figure (2) par l'abscisse OA' et l'ordonnée AA' . Supposons que ce gaz se dilate et que l'on veuille que son état suive le contour ABC ; il suffira pour cela de fournir ou d'enlever à chaque instant au gaz la quantité de chaleur nécessaire pour que sa pression soit constamment représentée par une des ordonnées du contour ABC , de façon par exemple que la pression soit égale à $M'M$ lorsque le volume est égal à OM' . L'état du gaz étant arrivé au point C , son volume étant OC' et sa pression CC' , supposons qu'on comprime ce gaz pour le ramener à son état initial suivant le contour CDA qui fera suite au précédent et constituera avec lui un cycle fermé ; il suffira pour cela d'enlever ou de fournir au corps à chaque instant la quantité de chaleur nécessaire pour que sa pression soit constamment représentée par une des ordonnées du contour CDA , de façon que le volume étant, par exemple, revenu à la valeur OM' , par laquelle il avait déjà passé, la pression soit devenue $M'N$, au lieu d'être égale à $M'M$ comme précédemment.

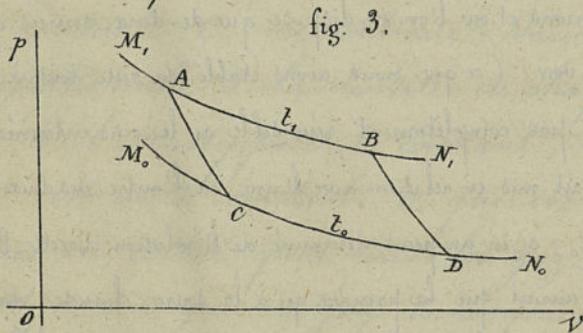
Si un cycle fermé $ABCD$ est parcouru entièrement dans le sens de la flèche f , de A en C , sur la portion ABC , le corps produira un travail externe représenté par l'aire $A'ABCC'$; sur l'autre portion CDA , le corps allant de C en A , on devra dépenser pour la compression un travail externe représenté par l'aire $C'CDAA'$. Donc il y aura production définitive d'un travail externe C_e représenté par l'aire $ABCD$ circonscrite par le

cycle ; l'évolution dans le sens de la flèche sera donc directe, d'après une convention faite tout-à-l'heure ; dans l'évolution contraire ou inverse, il y aurait consommation du même travail externe E_0 , en supposant bien entendu que le corps ait toujours agi avec travail complet, c'est-à-dire que le cycle soit réversible au point de vue du travail externe. Ajoutons que dans l'évolution directe l'excès Q de la chaleur reçue par le corps sur celle perdue par lui sera égal à l'équivalent AE_0 du travail externe définitivement produit ; dans l'évolution inverse la chaleur cédée par le corps surpassera celle reçue par lui de la même quantité Q .

Dans la pratique des machines, on ne dispose en général que de deux sources de chaleur, l'une dite source chaude à t_1 degrés, qui est par exemple la chaudière d'une machine à vapeur, l'autre dite source froide à t_0 degrés, qui est représentée par le condenseur ou par l'air atmosphérique qui en fait fonction.

Dans ces conditions, pour qu'un cycle soit complètement réversible, le corps qui parcourt ce cycle et qu'on appelle souvent le corps intermédiaire, ne devra, d'après ce qui a été établi tout-à-l'heure, être mis en rapport avec la source chaude à t_1 degrés que lorsque son état se maintiendra sur une ligne M, N_1 , en chaque point de laquelle le corps est aussi à t_1 degrés.

De même on ne devra mettre le corps en rapport avec la source froide à t_0 degrés que lorsque son état se maintiendra sur une autre ligne M_0, N_0 en chaque



point de laquelle le corps est à t_0 degrés. Les lignes à température constante, telles que M, N_1 et M_0, N_0 s'appellent lignes isothermes, et pour que le cycle soit complètement réversible, il ne pourra être complète que par d'autres lignes telles que AC et BD que le corps

suit sans qu'on lui fournisse ou qu'on lui enlève de chaleur. Ces autres lignes ont été nommées lignes adiabatiques par Rankine et lignes de nulle transmission par Verdet.

Un cycle $ABDC$ composé de deux lignes isothermes et de deux lignes adiabatiques porte le nom de cycle de Carnot ; c'est le seul qui soit complètement réversible lorsqu'on ne dispose que de deux sources

de chaleur. (*)

Soit Q_1 la quantité de chaleur que la source chaude cède au corps quand il va de A en B et qu'elle lui reprend lorsqu'il va de B en A, suivant la ligne isotherme AB ; soit de même Q_0 la quantité de chaleur que la source froide cède au corps, quand il va de C en D, ou qu'elle lui enlève lorsqu'il va de D en C sur l'autre ligne isotherme CD. Comme sur les lignes adiabatiques AC et BD, il n'y a aucune chaleur fournie ni enlevée au corps, on voit que dans l'évolution directe ABCDA le corps prend Q_1 à la source chaude et cède Q_0 à la source froide, et la différence $Q_1 - Q_0$ est égale à l'équivalent calorifique AE_c du travail externe définitivement produit, lequel est représenté par l'aire ABCD que circonscrit le cycle.

Dans l'évolution inverse, ACDBA, la source froide cède Q_0 au corps et la source chaude lui enlève Q_1 ; la différence $Q_1 - Q_0$ est égale à l'équivalent AE_c du travail externe consommé, lequel est précisément celui qui avait été recueilli dans l'évolution directe ; on a donc pour les deux évolutions :

$$(3^{bis}) \quad Q_1 - Q_0 = AE_c,$$

relation qui est du reste l'application directe de l'équation (3) où il y a lieu de faire, dans le cas qui nous occupe, $Q = Q_1 - Q_0$ et aussi, puisque le cycle est fermé, $U = U_0$.

(*) Dans le cas particulier que nous examinons et où l'on ne dispose que de deux sources de chaleur à t_1 et t_0 degrés, il est bien facile de voir (ce que nous avons établi du reste tout à l'heure d'une manière générale) que le cycle ne serait pas complètement réversible si le corps intermédiaire, qu'on suppose agir toujours avec travail complet, était mis en relation avec l'une ou l'autre des deux sources quand il est à une température t comprise entre t_1 et t_0 ; si, en un point déterminé de l'évolution directe, le corps, à la température t , avait reçu de la chaleur, il n'aurait pu la prendre qu'à la source chaude ; dans l'évolution inverse, il faudrait au même point lui reprendre cette chaleur et la source froide pourrait seule le faire ; de même si dans l'évolution directe on avait dû enlever au corps intermédiaire, à la température t , une certaine quantité de chaleur, on n'aurait pu le faire qu'en le mettant en rapport avec la source froide, et dans l'évolution inverse on ne pourrait lui rendre cette chaleur qu'en la demandant à la source chaude. Ainsi donc, après les deux évolutions, dont l'une aurait consommé le travail produit par l'autre, le corps serait bien revenu à son état primitif, mais il n'en serait pas de même des deux sources de chaleur, car la source chaude aurait perdu une certaine quantité de chaleur qui serait passée intégralement

Carnot supposait dans la première partie de son principe que $Q_1 = Q_0$; nous venons de voir que cela est en contradiction avec le principe de l'équivalence; mais l'énoncé de Carnot contenait une seconde partie qui conserve encore aujourd'hui toute sa portée et à laquelle la théorie mécanique de la chaleur doit surtout l'importance qu'elle a acquise. Cette seconde partie constitue le second principe fondamental; c'est à elle que doit s'appliquer désormais la dénomination de **principe de Carnot**; mais avant d'y arriver, il nous paraît utile pour la clarté d'appliquer aux gaz parfaits les résultats précédents, qui sont tous des conséquences directes du principe de l'équivalence.

Nous appelons **gaz parfaits** les gaz qui suivent exactement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, lois que traduit la formule suivante, qui établit une relation entre les trois quantités p , v et t ,

$$(4) \quad \frac{pv}{1+at} = c$$

a et c étant des constantes pour chaque gaz.

Aucun gaz naturel n'est rigoureusement parfait, mais les gaz permanents, c'est-à-dire l'hydrogène, l'air et les deux gaz qui constituent essentiellement cet air, se rapprochent beaucoup des gaz parfaits tels que nous venons de les définir et peuvent en être considérés comme des types très-approchés. Pour tous ces gaz permanents, la constante a , qui est leur coefficient de dilatation, a à très-peu près la même valeur; la constante c , au contraire, varie d'un gaz à l'autre et est inversement proportionnelle à la densité de chaque gaz prise par rapport à l'air.

Si l'on suppose t constant, la formule (4) montre que le produit pv est aussi constant, ce qui est l'expression de la loi de Mariotte; mais en réalité pour tous les gaz connus pv diminue quand p augmente, c'est-à-dire que ces gaz se compriment plus que ne l'indique la loi de Mariotte; l'hydrogène seul fait exception à cet égard, et il est bon de se le rappeler, en ce que pv augmente quand p augmente lui-même; - l'hydrogène est donc moins compressible que les gaz parfaits qui suivraient la loi de Mariotte, ce qui a fait dire que sous ce rapport c'est un gaz plus que parfait.

Si la pression reste constante, la quantité $\frac{v}{1+at}$ est invariable et v est proportionnellement au binôme de température $(1+at)$, de sorte

qu'on a, en comparant les volumes v_0 et v_{100} aux températures 0 et 100 degrés,

$$(5) \quad v_{100} = v_0 (1 + 100 a)$$

Si au contraire le volume reste constant, c'est la quantité $\frac{p}{1+at}$ qui deviendra invariable, de sorte qu'on a, en comparant les pressions p_0 et p_{100} à 0 et à 100 ,

$$(6) \quad p_{100} = p_0 (1 + 100 a)$$

M^r Regnault a montré que pour que les formules (5) et (6) représentent exactement les résultats de ses expériences, il faut donner à a une valeur un peu plus grande dans la première que dans la seconde.

Mais l'hydrogène fait encore exception à cet égard et les lecteurs de mon Mémoire verront facilement pourquoi les deux exceptions que nous venons de signaler pour ce gaz sont des conséquences l'une de l'autre.

Si, la pression étant constante, on pose

$$\frac{v}{1+at} = v_0,$$

v_0 étant le volume à 0 ; si de plus on observe les différentes valeurs de v , et si l'on prend pour a la valeur moyenne déterminée entre 0 et 100 , on pourra en conclure les valeurs de t correspondantes; tel était le principe du pyromètre à air de M. Pouillet dont M. Regnault a fait ressortir les inconvénients.

Si au contraire, le volume du gaz étant constant, on pose

$$\frac{p}{1+at} = p_0,$$

p_0 étant la pression à 0 ; si de plus on observe les différentes valeurs de p et si l'on prend pour a la valeur moyenne déterminée entre 0 et 100 , on en conclura les valeurs correspondantes de t ; tel est le principe du pyromètre à air de M. Regnault, qui n'est autre que le thermomètre à air normal auquel nous rapportons les températures, lorsque la pression p_0 à 0 est égale à la pression atmosphérique. M. Regnault s'est d'ailleurs assuré que les températures ainsi déterminées sont indépendantes de la pression p_0 du gaz à 0 , surtout si on prend pour a la valeur moyenne de ce coefficient entre 0 et 100 , qui correspond à chaque pression initiale p_0 et qui varie légèrement avec cette pression.

On peut choisir l'air comme type très-approché des gaz parfaits et appliquer les formules (4), (5) et (6), avec une exactitude très-satis-

faisante, au moins dans une première approximation, $a = 0,003665 = \frac{1}{273}$; c'est de l'air que nous nous occuperons spécialement dans ce qui va suivre, et nous adopterons pour unité de volume le mètre cube, pour unité de poids le kilogramme.

La formule (4) peut s'écrire

$$\frac{pv}{\frac{1}{a} + t} = \frac{Pv}{273 + t} = Ca;$$

à 0° et sous la pression de l'atmosphère, laquelle par unité de surface est égale à 10333 Kilogr, un mètre cube d'air pèse $1,2932$; le volume d'un kilogramme d'air dans les mêmes conditions sera $\frac{1}{1,2932}$; nous aurons donc pour la constante Ca , que nous désignerons désormais par R , et en faisant $t = 0$ dans la formule précédente;

$$Ca = R = \frac{10333}{273 \times 1,2932} = 29,272,$$

en sorte que la relation (4) deviendra, pour 1 kilogr. de gaz,

$$\frac{pv}{273 + t} = R,$$

ou, en posant $273 + t = T$,

$$(7) \quad pv = RT.$$

T s'appelle la température absolue, et il faut remarquer dès à présent que de la relation $273 + t = T$, on déduit: $dt = dT$, c'est-à-dire que les différentielles dt et dT peuvent toujours être prises l'une pour l'autre.^(*)

M. Regnault a montré par l'expérience que la chaleur spécifique k de l'air sous pression constante est indépendante de la température t rapportée au thermomètre à air normal et de la pression p , et par conséquent de l'état du corps que t et p déterminent complètement; k est donc une quantité constante et invariable.

De plus la chaleur interne U de l'air ne dépend que de sa température t et non de son volume ou de sa pression; c'est ce qui résulte de la mémorable expérience de Foulé, que M. Regnault a reproduite et confirmée; rappelons brièvement en quoi elle consiste:

Deux ballons A et B d'égal volume sont reliés entre eux par un tube muni d'un robinet et plongés dans une même cuve remplie d'eau et servant de calorimètre. Le ballon A est primitivement rempli d'air à la pression de 22 atmosphères, le ballon B est vide, ou du moins aussi vide que possible.

(*) Dans tout ce qui va suivre, lorsqu'une température centigrade sera désignée par une petite lettre telle que t , la grande lettre T , désignera la température absolue correspondante, c'est-à-dire $273 + t$.

On ouvre le robinet et l'air s'écoule en partie du premier ballon dans le second. Quand cet écoulement est terminé et que le gaz est rentré dans le repos, la pression dans les deux ballons est nécessairement la même, et on constate qu'elle est de 11 atmosphères. L'eau du calorimètre ayant été convenablement agitée pour rendre sa température uniforme, on constate encore que cette température, qui finalement est celle du gaz contenu dans les deux ballons, n'a pas changé. Par conséquent il n'y a eu ni chaleur fournie ni chaleur enlevée à la masse totale du gaz; d'autre part cette masse, considérée dans sa totalité, n'a pu produire pendant son écoulement partiel aucun travail externe, puisqu'elle n'a rencontré d'autres obstacles que des parois fixes qu'elle n'a pu déplacer. Pour ces raisons, si nous appliquons à cette modification de l'état du gaz la formule générale (3) nous devons y faire Q et E_c nuls, ce qui la réduira à $U = U_0$; autrement dit, la chaleur interne n'a pas varié. Pourtant le volume v et la pression p ont changé; seule la température t est restée la même; par conséquent la chaleur interne U du gaz ne peut dépendre que de sa température t , et soit que l'on prenne pour variables indépendantes destinées à caractériser l'état de ce corps, p et t ou v et t , U sera une simple fonction de t seulement.

Les résultats que nous venons de trouver pour la chaleur spécifique k sous pression constante et pour la chaleur interne U de l'air s'appliquent également aux autres gaz permanents; mais il nous suffit, pour ce qui va suivre, qu'ils soient bien établis expérimentalement pour l'air, que nous avons choisi comme type très-approché des gaz parfaits.

Mettons l'équation générale (3) sous la forme différentielle

$$(8) \quad dQ = dU + A dE_c,$$

qui se rapporte à une modification infiniment petite de l'état d'un corps quelconque et que nous allons appliquer à l'air; pour ce gaz U étant une simple fonction de t , la différentielle totale de cette fonction se réduit à $\frac{dU}{dt} dt$. Si de plus, comme nous le supposerons toujours dans ce qui va suivre, le gaz agit constamment avec travail complet, dE_c sera égal à $p dv$, et la relation précédente deviendra

$$(9) \quad dQ = \frac{dU}{dt} dt + A p dv$$

dQ sera, par définition, égal à $k'dt$, k' étant la chaleur spécifique à volume constant; d'ailleurs dans le cas supposé dv est nul, ce qui donne

$$k'dt = \frac{dU}{dt} dt \text{ ou } k' = \frac{dU}{dt}$$

En remplaçant $\frac{dU}{dt}$ par sa valeur k' dans les relations (8) et (9), il vient

$$(10) \quad dQ = k'dt + A d\mathcal{E}_e = k'dt + A p dv$$

Supposons maintenant qu'on élève la température du gaz de dt sous pression constante, dQ sera par définition égal à $k dt$; en même temps l'équation (7) donnera, p étant constant, $p dv = R dt$, et la relation (10), après la suppression du facteur dt devenu commun, se réduira à

$$k = k' + AR$$

ou bien

$$(11) \quad k - k' = AR$$

Or AR est une constante; pour l'air, ainsi que nous l'avons vu, k est aussi une constante; il en est donc de même de k' et du rapport $\frac{k}{k'}$.

M. Regnault a trouvé expérimentalement $k = 0,23754$; diverses expériences, dont la plus connue est due à Clément et Desormes, ont fourni pour le rapport $\frac{k}{k'}$ la valeur moyenne 1,41; de là on déduit $k' = \frac{k}{1,41}$ et $k - k' = k \left(1 - \frac{1}{1,41}\right) = \frac{0,41 k}{1,41}$; alors la relation (11) donne pour l'air,

$$A = \frac{k - k'}{R} = \frac{0,41 \times 0,23754}{1,41 \times 29,272} = \frac{1}{424}$$

et par suite on a pour l'équivalent mécanique de la chaleur $E = \frac{1}{A} = 424$.

Ajoutons que cette valeur de E diffère très-peu des valeurs trouvées pour cette quantité par d'autres moyens très-variés.

Si le gaz était dilaté ou contracté sans qu'on lui fournisse ni lui enlève de chaleur, dQ serait nul à chaque instant et la relation (10) deviendrait

$$k'dt + A d\mathcal{E}_e = 0;$$

on aurait donc pour le travail externe total, produit ou dépensé, en désignant par t_1 et t_0 les températures initiale et finale, k' étant constant,

$$k'(t_0 - t_1) + A \mathcal{E}_e = 0$$

$$A\mathcal{E}_c = k' (t_1 - t_0).$$

Le travail \mathcal{E}_c ne dépendrait donc que des températures extrêmes t_0 et t_1 .

Puisque d'après l'équation (7) $p = \frac{RT}{v}$, nous pouvons écrire la relation (10) sous la forme

$$(12) \quad dQ = k' dt + ART \frac{dv}{v},$$

laquelle ne renferme plus dans son second membre que les variables t et v , que l'on peut regarder comme les variables indépendantes servant à définir l'état du gaz.

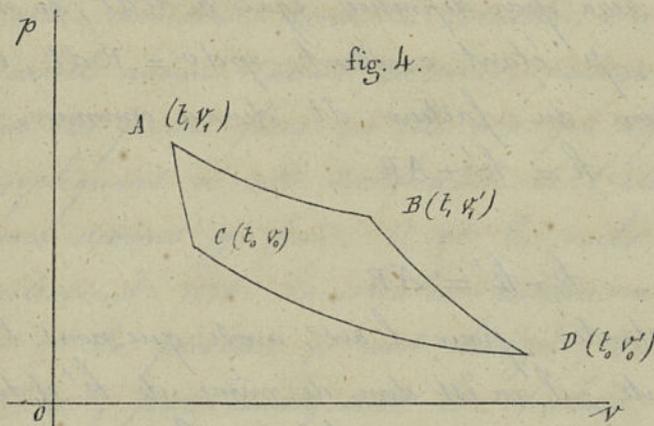


fig. 4.

Appliquons cette dernière relation à un cycle de Carnot (fig. 4) formé des deux lignes isothermes AB et CD et des lignes adiabatiques AC et BD.

1° Quand le gaz va de A en B, suivant la ligne isotherme AB et en restant constamment à la température t_1 , la relation (12)

devient, puisque dt est nul,

$$dQ = ART_1 \frac{dv}{v}.$$

Le corps passe ainsi du volume v_1 au volume v_1' , et la chaleur totale Q_1 , que la source chaude à t_1 degrés lui fournit de A en B, se trouve en intégrant l'équation précédente, ce qui donne

$$(13) \quad Q_1 = ART_1 \log \frac{v_1'}{v_1}. \quad (*)$$

2° Si le gaz allait de C en D suivant la ligne isotherme CD, en restant constamment à la température t_0 et en passant du volume v_0 au volume v_0' , la source froide à t_0 degrés lui fournirait une quantité de chaleur Q_0 donnée par l'équation

$$(14) \quad Q_0 = ART_0 \log \frac{v_0'}{v_0}.$$

3° Quand le gaz va de A en C, suivant la ligne adiabatique AC et sans qu'on lui enlève ni lui fournisse de chaleur, en passant du volume v_1 au volume v_0 et de la température t_1 à la température t_0 ,

(*) Le symbole \log . représente pour nous des logarithmes népériens ou hyperboliques et non des

dQ est nul dans la relation (12), qui peut s'écrire alors

$$k' \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v} = 0,$$

ce qui donne en intégrant

$$(15) \quad k' \log \frac{T_0}{T_1} + AR \log \frac{v_0}{v_1} = 0.$$

4³ On a de même, quand le corps va de B en D, suivant la ligne adiabatique BD, en passant du volume v_1' au volume v_0' et de la température t_1 à la température t_0 .

$$(16) \quad k' \log \frac{T_0}{T_1} + AR \log \frac{v_0'}{v_1'} = 0.$$

Les deux relations (15) et (16) étant rapprochées et leurs premiers termes étant identiques, on en conclut $\frac{v_0}{v_1} = \frac{v_0'}{v_1'}$, ou bien $\frac{v_1'}{v_1} = \frac{v_0'}{v_0}$. Partant de là, si on divise membre à membre les deux équations (13) et (14), il vient

$$(17) \quad \frac{Q_1}{Q_0} = \frac{T_1}{T_0}.$$

Si le gaz parcourt le cycle de Carnot par une évolution directe ABDCA, il prendra à la source chaude la chaleur Q_1 et cédera à la source froide la chaleur Q_0 . Si le gaz parcourt le même cycle par une évolution inverse ACDBA, il prendra à la source froide la chaleur Q_0 et cédera à la source chaude la chaleur Q_1 . Dans la première évolution et en vertu de la relation (3^{bis}), il y aura production d'un travail externe dont l'équivalent calorifique sera $Q_1 - Q_0$; dans la seconde évolution, il y aura dépense d'un travail externe égal.

Les deux relations (3^{bis}) et (17) sont donc applicables à l'une et l'autre évolution; nous avons de plus établi la première de ces relations pour tous les corps et la seconde seulement pour les gaz parfaits parcourant un cycle de Carnot et pour l'air en particulier.

Or la deuxième partie de l'énoncé remarquable de Carnot, laquelle, comme nous l'avons déjà dit, doit être seule conservée aujourd'hui et constitue le second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur, revient à dire que la relation (17) ou $\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{T_1}{T_0}$ est applicable à un corps quelconque parcourant un cycle de Carnot, de sorte que le rapport $\frac{Q_1}{Q_0}$ ne dépend pas de la nature de ce corps, mais uniquement des températures des deux sources de chaleur avec lesquelles il est successivement mis en rapport, et uniquement lorsque lui-même possède la même température que la source; autrement dit c'est la relation (17) qui exprime le principe de Carnot tel qu'il

doit être maintenant compris.

Exposons les raisons qui conduisent à admettre ce principe :

Supposons qu'on dispose comme précédemment de deux sources ou réservoirs de chaleur, l'une chaude à t_1 degrés, l'autre froide à t_0 degrés, et faisons agir entre ces deux sources, suivant un cycle de Carnot, un corps intermédiaire quelconque X . D'après ce qui précède, ce corps ne devra être mis en rapport avec chacune des deux sources qu'autant qu'il sera à la même température qu'elle, puisque telle est la condition de réversibilité complète.

Dans une évolution directe et complète, le corps X enlèvera à la source chaude la quantité de chaleur Q_1 et cédera à la source froide la quantité de chaleur Q_0 ; de plus l'évolution complète produira un travail externe E_c dont l'équivalent calorifique $A E_c$ sera égal à $Q_1 - Q_0$. Dans l'évolution inverse du corps X , ce corps prendrait Q_0 à la source froide et céderait Q_1 à la source chaude; de plus il y aurait consommation du travail externe E_c recueilli dans l'évolution directe.

Faisons agir maintenant entre les deux mêmes sources de chaleur une masse d'air, toujours suivant un cycle de Carnot, et en ne mettant cette masse d'air en rapport avec chacune des sources qu'autant qu'elle en possède la température. Le travail externe produit dans une évolution directe étant représenté par l'aire $ABDC$ (fig. 3), il est bien clair qu'en prolongeant convenablement la détente de A en B , c'est-à-dire en reculant plus ou moins vers la droite la ligne adiabatique BD , en employant enfin au besoin une masse d'air plus ou moins grande, on arrivera toujours à ce que l'évolution directe de cette masse produise un travail externe E_c égal à celui que le corps X a donné. Soit Q_1 la chaleur enlevée par le gaz dans cette évolution à la source chaude et Q_0 la chaleur qu'il cède à la source froide; l'équivalent calorifique $A E_c$ du travail externe produit sera égal à $Q_1 - Q_0$; dans l'évolution inverse le gaz prendrait Q_0 à la source froide et céderait Q_1 à la source chaude, et il y aurait consommation du travail externe E_c .

En résumé nous aurons pour le corps X

$$Q'_1 - Q'_0 = A E_c,$$

pour le gaz

$$Q_1 - Q_0 = A E_c,$$

et, par suite,

$$Q'_1 - Q'_0 = Q_1 - Q_0.$$

Il s'agit de faire voir pourquoi cette dernière relation doit être doublée, et pourquoi l'on doit poser séparément

$$Q'_1 = Q_1 \quad \text{et} \quad Q'_0 = Q_0.$$

Si Q_1 était $> Q'_1$, Q_0 serait aussi $> Q'_0$, nous pourrions alors nous servir du corps X pour produire par évolution directe le travail externe E_c ; la source chaude perdrait Q'_1 et la source froide recevrait Q'_0 . Ensuite nous pourrions employer l'air pour consommer par évolution inverse le même travail E_c ; la source froide perdrait Q_0 et la source chaude gagnerait Q_1 . Donc finalement la source chaude aurait gagné la quantité de chaleur $(Q_1 - Q'_1)$ et la source froide aurait perdu une quantité de chaleur égale $(Q_0 - Q'_0)$.

Si l'on supposait $Q_1 < Q'_1$ et par suite $Q_0 < Q'_0$, en employant l'air à produire par évolution directe le travail E_c , et le corps X à consommer ce travail par évolution inverse, il y aurait encore gain de chaleur pour la source chaude et perte égale pour la source froide.

Il faut bien remarquer d'ailleurs que dans l'un et l'autre cas ce passage d'une certaine quantité de chaleur d'une source froide à une source chaude serait le seul et unique résultat de la double opération; en effet, les deux corps qu'on aurait employés comme intermédiaires, le corps X et l'air, seraient finalement revenus à leur état primitif; il n'y aurait eu d'autre part finalement ni travail produit ni travail consommé; or l'observation nous apprend que la chaleur tend à passer d'un corps chaud à un corps froid, mais non d'un corps froid à un corps chaud. Peut-on imaginer un système, un mécanisme, un ensemble d'opérations qui permette d'arriver à un résultat contraire, sans avoir rien dérangé dans le milieu où l'on opère, dans l'état ou la situation des corps dont on s'est servi, de façon à ce qu'il n'y ait eu absolument rien de changé, sauf qu'une certaine quantité de chaleur aurait passé d'un corps froid à un

corps chaud ? Il semble que tout ce que nous savons conduit à répondre négativement à cette question, et telle est en dernière analyse la façon dont se pose le principe de Carnot; nous ne l'admettrons néanmoins que comme un *postulatum*, parce que nous ne pensons pas que ce qui précède en constitue une démonstration inattaquable, et nous demanderons la justification définitive à l'expérience, qui devra confirmer les conséquences que nous tirerons de ce principe; c'est d'ailleurs ainsi qu'on justifie les principes fondamentaux de la mécanique; disons tout de suite que la théorie mécanique de la chaleur appliquée aux vapeurs permet d'en calculer les densités, et que les résultats ainsi obtenus, pour un grand nombre de substances, sont parfaitement confirmés par les déterminations expérimentales. On a dans ces derniers temps fait plusieurs tentatives pour déduire le principe de Carnot des lois générales de la mécanique; à mon avis on n'y a pas réussi.

Ainsi nous sommes conduits à admettre dans ce qui précède $Q_1 = Q'_1$ et $Q_0 = Q'_0$, et par suite

$$\frac{Q'_1}{Q'_0} = \frac{Q_1}{Q_0},$$

mais les quantités de chaleur Q_1 et Q_0 s'appliquant à une masse d'air agissant suivant un cycle de Carnot, l'équation (17) nous apprend que le rapport $\frac{Q_1}{Q_0}$ est égal à $\frac{T_1}{T_0}$; $\frac{Q'_1}{Q'_0}$ a donc la même valeur; autrement dit l'équation (17), ainsi que nous l'avons avancé, s'applique à un corps quelconque agissant entre les deux sources de chaleur à t_1 et t_0 degrés suivant un cycle de Carnot. De l'équation (17) on déduit

$$\frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} = \frac{T_1 - T_0}{T_1},$$

et par suite, puisque $Q_1 - Q_0$ est l'équivalent $A E_c$ du travail externe produit,

$$(18) \quad A E_c = Q_1 \left(\frac{T_1 - T_0}{T_1} \right)$$

La fraction de la chaleur Q_1 transformée en travail est égale à $\frac{T_1 - T_0}{T_1}$ ou $1 - \frac{T_0}{T_1}$; cette fraction s'appelle le rendement.

Lorsqu'un corps parcourt un cycle de Carnot, peu importe, au point de vue du résultat et en particulier du travail externe produit, la façon dont on lui fournit la chaleur dont il a besoin sur une des lignes isothermes et dont on lui enlève celle qu'il doit perdre sur l'autre ligne isotherme; la chaleur devra être empruntée à une source plus chaude que ne

l'est le corps sur la première ligne isotherme et cédée à une source plus froide que ne l'est le corps sur la seconde de ces lignes ; le cycle, tout en restant réversible au point de vue du travail externe, cessera de l'être au point de vue de la chaleur communiquée ; mais on pourra toujours appliquer les relations (17) et (18) dans lesquelles T_1 et T_0 ne seront plus les températures des deux sources de chaleur, mais les températures du corps aux moments où il est mis en rapport avec l'une et l'autre de ces deux sources.

La relation (17) est l'expression du principe de Carnot pour un cycle de Carnot ; il nous faut maintenant appliquer ce même principe à un cycle quelconque fermé, réversible au point de vue du travail externe, — c'est-à-dire parcouru par un corps qui agit constamment avec travail complet.

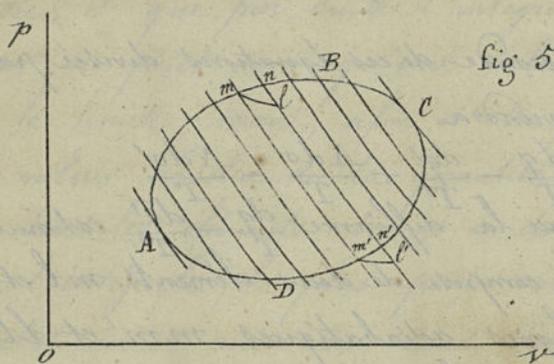


fig 5.

Soit ABCD (fig 5) ce cycle. Traçons sur le plan de la figure des lignes adiabatiques infiniment rapprochées ; deux d'entre elles seront tangentes au cycle en A et en C ; les autres découperont ce cycle en couples d'éléments correspondants, tels que mn et $m'n'$.

Soit T la température absolue, au point m , du corps qui parcourt le cycle et T' sa température absolue au point m' . Traçons les deux éléments mn et $m'n'$ des lignes isothermes que le corps suivrait en conservant sur le premier la température T et sur le second la température T' . Désignons par dQ et dq les quantités de chaleur qu'il faut fournir au corps pour lui faire parcourir les éléments mn et ml , et par dQ' et dq' les quantités de chaleur qu'il faut lui fournir pour lui faire parcourir les éléments $m'n'$ et $m'l'$.

Considérons maintenant le cycle infinitésimal $mnml$; si le corps parcourait ce cycle dans le sens $mnml$, on devrait lui fournir de m en n la chaleur dQ ; de n en l on ne lui fournirait ni ne lui enlèverait aucune chaleur, puisque nl est un élément de ligne adiabatique ; enfin de l en m on devrait lui enlever la chaleur dq . Le corps étant alors revenu à son état primitif, l'excès $dQ - dq$, de la chaleur qu'il a reçue, doit être égal à l'équivalent calorifique du travail

externe produit, lequel est représenté par l'aire de circonscrite par le cycle direct mnl ; nous aurons donc

$$dQ = dq + A d\sigma.$$

On verrait de même, en considérant le cycle infinitésimal $m'n'l'$ et en désignant par $d\sigma'$ l'aire circonscrite par ce cycle, que l'on doit avoir

$$dQ' = dq' + A d\sigma'.$$

Dans le cas de la figure et pour ce qui concerne les deux cycles infinitésimaux mnl et $m'n'l'$; dQ est $>$ dq et dQ' $>$ dq' , parce que l'élément du cycle est au dessus de l'élément correspondant de ligne isotherme. Le contraire pourra se présenter sur d'autres éléments du cycle et il suffira alors d'attribuer un signe différent, dans les équations précédentes, aux quantités $d\sigma$ et $d\sigma'$.

Si nous retranchons la seconde de ces équations divisée par T' de la première divisée par T , il viendra

$$\frac{dQ}{T} - \frac{dQ'}{T'} = \frac{dq}{T} - \frac{dq'}{T'} + \frac{A d\sigma}{T} - \frac{A d\sigma'}{T'}.$$

Or il est facile de montrer que la différence $\frac{dq}{T} - \frac{dq'}{T'}$ est nulle; remarquons en effet que le cycle $mll'm'$ se compose de deux éléments ml et $m'l'$ de lignes isothermes et de deux lignes adiabatiques mm' et ll' ; c'est donc un cycle de Carnot; si le corps le parcourait par une évolution directe $mll'm'$, de m en l il devrait recevoir la chaleur dq à la température T et de l en m' il devrait céder la chaleur dq' à la température T' , et, quelles que soient les sources de chaleur auxquelles on ait recours pour cela, l'équation (17) sera toujours applicable; on aura donc $\frac{dq}{T} = \frac{dq'}{T'}$, d'où il résulte que $\frac{dq}{T} - \frac{dq'}{T'} = 0$; la relation précédente se réduit donc à

$$\frac{dQ}{T} - \frac{dQ'}{T'} = \frac{A d\sigma}{T} - \frac{A d\sigma'}{T'}.$$

Pour chacun des couples d'éléments tels que mn et $m'n'$, dans lesquels les lignes adiabatiques divisent le cycle entier, on aurait une relation analogue; en ajoutant toutes ces relations et désignant par le signe \int la somme ou l'intégrale des termes semblables, on aura pour le cycle entier

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T'} = \int \frac{A d\sigma}{T} - \int \frac{A d\sigma'}{T'}.$$

Dans cette relation dQ représente la quantité de chaleur que le corps reçoit sur un élément du cycle, où il est à la température T ; de même dQ' représente la chaleur cédée par le corps sur un élément du cycle où il

est à la température T' . Si nous convenons de représenter d'une manière générale par dQ la quantité de chaleur reçue ou cédée par le corps, lorsqu'il est à la température T , en prenant dQ positif dans le premier cas et négatif dans le second, le premier membre de l'équation précédente pourra s'écrire simplement $\int \frac{dQ}{T}$. De même le second pourra s'écrire simplement $\int \frac{A d\sigma}{T}$ ou $A \int \frac{d\sigma}{T}$, sauf à prendre pour $d\sigma$ un signe convenable pour chaque élément du cycle; nous aurons ainsi

$$\int \frac{dQ}{T} = A \int \frac{d\sigma}{T}.$$

Or, le second membre de cette équation est nul et il en est par suite de même du premier. Pour le montrer, je pourrais me borner à faire remarquer que les aires $d\sigma$ sont des infiniments petits du second ordre, et que par suite l'intégrale $\int \frac{d\sigma}{T}$, prise suivant un contour fini, ne peut avoir qu'une valeur infiniment petite, qui devient nulle à la limite; mais, afin d'être plus concluant, observons qu'on exagérera la valeur absolue de la quantité $\int \frac{d\sigma}{T}$ en attribuant le même signe à tous les éléments $d\sigma$ et en donnant à T , dans tous les éléments de l'intégrale, la plus petite valeur T_0 qu'il prend sur le cycle; nous substituerons ainsi au second membre de l'équation précédente la quantité, certainement plus grande en valeur absolue, $\frac{A}{T_0} \int d\sigma$; mais on voit tout de suite que la valeur absolue de $\int d\sigma$ est représentée par la somme des aires de tous les triangles infinitésimaux tels que $m'n'l$ et $m'n'l'$, qui forment une sorte de bordure autour du cycle; cette somme tend évidemment vers zéro, à mesure qu'on divise le cycle en éléments tels que $m'n$ de plus en plus petits; donc, à la limite, $\frac{A}{T_0} \int d\sigma$ et à fortiori $A \int \frac{d\sigma}{T}$ est nul; on a donc rigoureusement pour le cycle entier la remarquable relation suivante due à M. Clausius

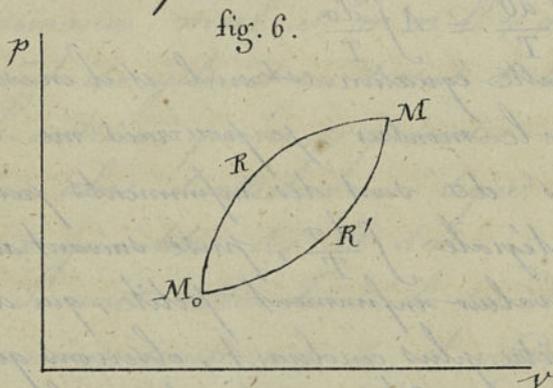
$$(19) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0$$

Dans le cas du cycle de Carnot, cette relation se réduit à $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$, c'est-à-dire à l'équation (17) qui n'en est, comme on le voit, qu'un cas particulier.

Dans la relation (19) il n'entre que les températures que le corps possède sur chaque élément du cycle; mais les températures des sources qui ont fourni ou enlevé de la chaleur au corps à chaque instant n'y figurent pas; la relation suppose seulement, il ne faut pas l'oublier,

que le corps agit constamment avec travail complet, c'est-à-dire que le cycle est réversible au point de vue du travail externe; elle suppose de plus que le cycle est fermé.

La relation (19) implique comme conséquence que la quantité $\frac{dQ}{T}$ est la différentielle exacte ou totale dS d'une fonction S des deux variables indépendantes, v et t par exemple, adoptées pour définir l'état du corps.



Soit en effet (fig. 6) M_0 un point qui représente un certain état de ce corps pris comme état initial, si nous faisons passer ce corps de l'état initial M_0 à un état quelconque M , suivant le cycle ou contour M_0RM , la quantité $\int \frac{dQ}{T}$ appliquée à ce contour prendra une certaine valeur

déterminée S . Si nous ramenons maintenant le corps de M en M_0 suivant un autre contour $MR'M_0$, dans cette seconde modification $\int \frac{dQ}{T}$ devra être égal à $-S$, puisque cette sommation appliquée au cycle entier fermé $M_0RMR'M_0$ doit être nulle; mais si de M en M_0 , suivant le contour $MR'M_0$, $\int \frac{dQ}{T}$ est égal à $-S$, la même sommation, prise entre M_0 et M , suivant le même contour $M_0R'M$ parcouru en sens contraire, devra être égale à S , c'est-à-dire avoir la valeur même qu'elle acquiert suivant le contour différent M_0RM qui a les mêmes points de départ et d'arrivée; par conséquent la quantité

$$S = \int_{M_0}^M \frac{dQ}{T}$$

prise entre les deux états M_0 et M du corps, a toujours la même valeur, quel que soit le contour ou, si l'on veut, le chemin suivi par le corps pour aller du premier état au second; une fois l'état initial M_0 déterminé, S ne dépend donc que de l'état M du corps et par suite des valeurs des variables indépendantes qui définissent cet état; S est donc une fonction déterminée de ces variables et $\frac{dQ}{T}$ ou dS est la différentielle exacte ou totale de cette fonction. La fonction S a été nommée par Clausius l'entropie du corps; elle joue un rôle considérable dans la théorie mécanique

Dans une machine à feu, ce qui coûte, c'est la production de la vapeur à une certaine température T_1 , ou, si l'on veut, l'entretien de cette source chaude à cette température; l'entretien de la source froide à la température T_0 n'entraîne en général qu'une dépense insignifiante. On doit par suite se demander suivant quel cycle on devra faire fonctionner le corps intermédiaire, que l'on met successivement en rapport avec les deux sources, pour obtenir le plus grand travail possible d'une quantité déterminée de chaleur enlevée à la source chaude.

L'équivalent calorifique $A \mathcal{E}_e$ du travail externe produit sera, pour une évolution complète du corps, l'excès de la chaleur qu'il aura reçue sur celle qu'il aura cédée pendant cette évolution; en se rappelant la convention que nous avons faite sur les signes dont on doit affecter les quantités de chaleur dQ fournies ou enlevées à chaque instant, on aura

$$(20) \quad A \mathcal{E}_e = \int dQ.$$

Pour une évolution complète $\int \frac{dQ}{T}$ et par suite $T_0 \int \frac{dQ}{T}$ sont nuls, ce qui permet d'écrire

$$A \mathcal{E}_e = \int dQ - T_0 \int \frac{dQ}{T} = \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ.$$

Il est bien clair que pour une même quantité de chaleur empruntée à la source chaude, $A \mathcal{E}_e$ sera, toutes choses égales d'ailleurs, le plus grand possible si l'on n'enlève de la chaleur au corps intermédiaire, au moyen de la source froide à T_0 degrés, que lorsque ce corps sera lui-même à la température T_0 , attendu que de cette façon tous les termes négatifs de l'intégrale précédente disparaîtront. Cette première condition remplie, $A \mathcal{E}_e$ sera d'autant plus grand que T , dans l'intégrale qui ne renferme plus que des termes positifs, sera plus grand lui-même; le maximum de $A \mathcal{E}_e$ sera donc atteint si T est constamment égal à T_1 , la plus grande valeur que T puisse avoir sur toute la portion du cycle où le corps reçoit de la chaleur de la source chaude.

Ainsi, en résumé, on obtiendra le maximum de travail externe, pour une quantité déterminée de chaleur dépensée par la source chaude, si le corps intermédiaire n'est mis en relation avec l'une ou l'autre des deux sources, que lorsqu'il est à la même température qu'elle, de façon qu'il n'y ait jamais de source de température, c'est-à-dire d'échange de chaleur entre des corps ayant des températures différentes. Or ainsi que nous l'avons montré, le cycle de Carnot réalise seul cette condition et on devra chercher à rapprocher le

plus possible de ce cycle les cycles des machines industrielles.

Afin de bien montrer le sens et la portée des théories qui viennent d'être exposées, nous allons, pour terminer, en faire une courte application aux vapeurs saturées ainsi qu'aux machines où ces vapeurs jouent le rôle de corps intermédiaire; nous prendrons pour exemple la vapeur d'eau qui est exclusivement employée dans nos moteurs.

Dans la théorie de la vapeur d'eau saturée, on a besoin de connaître les quantités suivantes :

1^o Tension p de la vapeur saturée pour les différentes températures t :

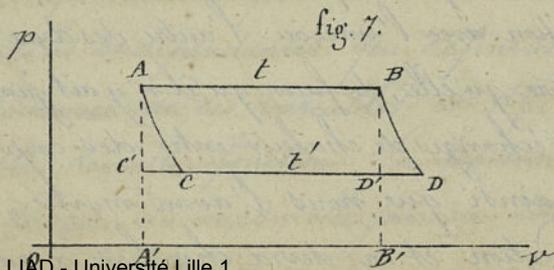
La tension p ne dépend, comme on sait, que de la température t de la vapeur; on a proposé différentes formules qui donnent les valeurs de p correspondantes aux différentes valeurs de t et M^r Regnault a réduit ces formules en tables qui suffisent à tous les besoins;

2^o Chaleur spécifique c de l'eau liquide : c est la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à un kilogramme d'eau pour élever sa température d'un degré; à 0° , c est égal à 1, c'est-à-dire à une calorie, puis il croît très-légerement avec la température et devient égal à 1,013 quand t est égal à 100° ; on peut, sans erreur appréciable, prendre pour c la valeur constante 1,013, ainsi que l'a fait Clausius;

3^o Chaleur d'évaporation r : Quand un kilogramme d'eau liquide a été porté à la température t , il faut, pour le vaporiser à cette température et sous la pression p correspondante, lui fournir une quantité de chaleur r qui peut être prise avec une grande approximation, comme Clausius l'a remarqué, égale à

$$607 - 0,708 t.$$

L'expérience n'a pas fourni jusqu'à ce jour les valeurs du volume v d'un kilogr. de vapeur saturée aux différentes températures, mais on peut, comme on va le voir, déduire ce volume, par la théorie, des données précédentes.



Prenons 1^{kg} d'eau liquide à la température t et sous la pression correspondante p ; son volume e sera représenté par OA' , sa pression p par AA' et le point A figurera son état.

Vaporisons maintenant, à la température constante t , une portion m de ce liquide; la pression p ne changera pas et l'état du corps suivra une ligne isotherme AB qui sera droite et parallèle à l'axe Ov . Si nous désignons par v le volume d'un kilogramme de vapeur saturée à la température t , dans l'exemple choisi le mélange obtenu se composera d'un poids m de vapeur, dont le volume sera mv , et d'un poids $(1-m)$ de liquide dont le volume sera $(1-m)e$; le volume total du mélange sera par suite égal à $(1-m)e + mv$ ou à $e + m(v-e)$, ou encore, en représentant $v-e$ par u , à $e + mu$, il aura donc augmenté de A en B de mu et par suite le travail externe produit dans la vaporisation à pression constante p sera égal à pmu ; enfin la vaporisation du poids m de liquide aura exigé une dépense de chaleur égale à mr .

Si nous avons pris d'abord notre kilogramme d'eau dans un état initial bien déterminé, par exemple liquide et à la température 0° , il aurait fallu l'échauffer d'abord de 0 à t° ; son volume e n'aurait changé dans cette première opération que d'une quantité tout-à-fait négligeable par rapport au changement que lui fait subir ensuite la vaporisation totale ou partielle; on peut donc, avec une très-grande approximation, regarder le volume e d'un kilogramme de liquide comme invariable quand sa température et la pression qu'il supporte varient. L'échauffement de l'eau de 0 à t° aurait exigé une dépense de chaleur égale à ct ; comme ensuite on aurait dépensé, pour vaporiser le poids m de liquide, une quantité de chaleur égale à mr , on aurait dépensé en tout

$$ct + mr,$$

et, comme on aurait produit un travail externe égal à mpu et calorifiquement équivalent à $Ampu$, la chaleur interne du mélange serait devenue au point B de la figure

$$U = ct + mr - Ampu.$$

L'entropie S étant supposée nulle dans l'état initial choisi, pendant l'échauffement du liquide de 0° à t° , on devra fournir à chaque instant à ce liquide la quantité de chaleur cdt et S augmentera, d'après sa définition, de $\frac{cdt}{T}$; son augmentation totale sera donc $\int_0^t \frac{cdt}{T}$ ou $c \log \frac{T}{T_0}$, puisque c peut être regardé comme constant; T_0 est la température absolue qui correspond à $t=0^\circ$ et par suite T_0 est égal à

273, de même que T est égal à $273 + t$. Quand on vaporisera ensuite le poids m de liquide à la température constante t , on devra dépenser la quantité de chaleur mr et l'entropie S augmentera encore de $\frac{mr}{T}$; elle aura donc finalement au point B la valeur

$$S = c \log \frac{T}{T_0} + \frac{mr}{T}$$

À une autre température t' et sous la pression correspondante p' , pour lesquelles la chaleur d'évaporation aurait une valeur r' , l'entropie S' d'un mélange, formé du poids m' de vapeur et du poids $1-m'$ de liquide, serait égale de même à

$$S' = c \log \frac{T'}{T_0} + \frac{m'r'}{T'}$$

Supposons que le point D représente sur la figure l'état correspondant du mélange. Dans le cas particulier où les points B et D sont sur la même ligne adiabatique, ce qui arrive quand la vapeur se détend de la pression p à la pression p' , sans recevoir ni céder de chaleur, l'entropie conserve la même valeur; S est donc égal à S' et on a

$$\frac{m'r'}{T'} + c \log \frac{T'}{T_0} = \frac{mr}{T} + c \log \frac{T}{T_0},$$

ou bien, en réduisant,

$$\frac{m'r'}{T'} = \frac{mr}{T} + c \log \frac{T}{T'}$$

Si on connaît les pressions p et p' et par suite les températures t et t' , on connaîtra aussi les valeurs de r et de r' ; si de plus on connaît la quantité m de vapeur qui existe dans le mélange au début de la détente, l'équation précédente fera connaître la quantité m' de vapeur que renferme le même mélange à la fin de cette détente. L'équation précédente, il est à peine besoin de le dire, est donc de la plus haute importance dans la théorie des machines.

Supposons maintenant que les températures t et t' soient infiniment peu différentes et posons en conséquence $t' = t - dt$; les droites AB et C'D étant les lignes isothermes correspondantes aux températures t et t' ou t et $t - dt$, ou encore aux pressions p et p' ou p et $p - \frac{dp}{dt} dt$, menons par les points A et B les deux lignes adiabatiques AC et BD, nous aurons ainsi un cycle de Carnot ABDCA. Si le corps intermédiaire, c'est-à-dire l'eau et sa vapeur, parcourt ce cycle, il faudra qu'une source de chaleur fournisse sur la ligne isotherme AB et à la température t

une quantité de chaleur égale à mr ; le rendement mécanique de cette —
 quantité de chaleur, puisqu'il s'agit d'un cycle de Carnot, sera égal à
 $\frac{T-T'}{T}$ ou $\frac{dT}{T}$; on aura donc pour l'équivalent $A\mathcal{E}_e$ du travail externe produit:

$$A\mathcal{E}_e = \frac{mr dt}{T};$$

mais d'autre part le travail $A\mathcal{E}_e$ est représenté par l'aire $ABDC$ qu'on
 peut assimiler à un parallélogramme dont la base est AB et dont la hauteur
 infiniment petite AC' est la différence des pressions p et p' et par suite —
 égale à $\frac{dp}{dt} dt$; comme d'ailleurs AB , qui représente l'augmentation de
 volume de A en B , est égal à $m(v-e)$ ou $m\alpha$, on a

$$\mathcal{E}_e = m\alpha \frac{dp}{dt} dt.$$

En portant cette valeur dans l'expression précédente de $A\mathcal{E}_e$ et en suppri-
 mant les facteurs dt et m devenus communs, il vient

$$A\alpha \frac{dp}{dt} = \frac{r}{T},$$

équation remarquable due à M^r Clausius et qui permet de calculer α et
 par suite le volume v ou $\alpha + e$ d'un kilogramme de vapeur saturée à
 différentes températures, quand on connaît les valeurs de p et de r pour
 ces températures, valeurs que M^r Regnault a déterminées pour un grand
 nombre de substances et qui conduisent toujours pour α à des chiffres
 très-voisins de ceux que l'observation a fournis approximativement; ce
 qui constitue une vérification magistrale des principes de la théorie
 mécanique de la chaleur et en particulier du principe de Carnot.
