

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE
FONDÉE SUR LA
THERMODYNAMIQUE

PAR

P. DUHEM

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

TOME I

INTRODUCTION

PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THERMODYNAMIQUE
FAUX ÉQUILIBRES ET EXPLOSIONS

PARIS,

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

LIBRAIRE DE S. M. LE ROI DE SUÈDE ET DE NORVÈGE
8, Rue de la Sorbonne, 8

1897

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE

AUTRES OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

Le Potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à la théorie des phénomènes électriques. 1 vol. in-8°. Premier tirage, Paris, 1886. 2 ^e tirage, Paris, 1896	10 fr.
Hydrodynamique, élasticité, acoustique. 2 vol. in-4° (autographiés). Paris, 1891	28 fr.
Leçons sur l'électricité et le magnétisme. 3 vol. in-8°.	
Paris, 1891-1892. I ^{er} vol. — <i>Les corps conducteurs à l'état permanent</i>	16 fr.
II ^e vol. — <i>Les aimants et les corps diélectriques</i>	14 fr.
III ^e vol. — <i>Les courants linéaires</i>	15 fr.
Introduction à la mécanique chimique. 1 vol. in-8°.	
Gand, 1893.....	4 fr.
Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques. 1 vol. in-8°.	
Paris, 1896.....	6 fr.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
MÉCANIQUE CHIMIQUE

FONDÉE SUR LA
THERMODYNAMIQUE

PAR

P. DUHEM

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

TOME I

INTRODUCTION

PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THERMODYNAMIQUE
FAUX ÉQUILIBRES ET EXPLOSIONS

PARIS,

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

LIBRAIRE DE S. M. LE ROI DE SUÈDE ET DE NORVÈGE
8, Rue de la Sorbonne, 8

1897

PRÉFACE

L'étude des lois qui président aux combinaisons et aux décompositions chimiques est inséparable de l'étude des lois qui régissent les changements d'état physique; Berthollet avait déjà proclamé cette vérité; par ses mémorables recherches sur la dissociation, H. Sainte-Claire-Deville l'a fait éclater à tous les yeux. Aujourd'hui, il n'est plus possible d'étudier la combinaison et la dissociation en les isolant de la fusion, de la vaporisation de la dissolution des solides ou des gaz; l'ensemble des lois auxquelles obéissent ces diverses espèces de transformations se coordonne en une science unique qui est proprement la *théorie des changements d'état physique ou de constitution chimique* que les corps peuvent subir; à cette science, l'usage donne le nom, assez mal choisi peut-être, de *Mécanique chimique*.

Berthollet, selon les idées de son temps, demandait les principes de cette science à la Statique, à la Dynamique; il la faisait reposer sur l'hypothèse, imaginée par Newton, des attractions et répulsions moléculaires, hypothèse qui devait, selon Laplace, servir de fondement à la *Mécanique physique* tout entière. Sainte-Claire-Deville comprit que les principes de la Mécanique chimique devaient être demandés à la Thermodynamique; développée et précisée par Hortsmann, par Moutier, par Gibbs, par Helmholtz, par une foule d'autres physiciens, son idée a engendré un corps de doctrine ample et fécond, la *Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique*. C'est ce corps de doctrine que nous nous proposons d'exposer.

Parmi les physiciens et les chimistes auxquels nous adressons notre ouvrage, il en est plusieurs qui redoutent l'emploi des théories mathématiques trop compliquées; nous avons cherché à leur faciliter autant que possible l'étude d'une science qui leur devient chaque jour plus utile; nous avons voulu rendre notre *Traité* accessible à quiconque possède seulement les connaissances analytiques que l'on acquiert, en France, dans les cours de Mathématiques Spéciales. Un très petit nombre de notions et de propositions, étrangères au programme des Mathématiques Spéciales, étaient cependant nécessaires au développement de notre œuvre; nous les avons exposées dans une courte Introduction qui dispensera le lecteur de recourir aux traités d'Analyse et de Mécanique.

Les principes de la Thermodynamique nous seront d'un continu usage; nous ne pouvions songer à renvoyer, pour l'établissement de ces principes, aux traités généraux de Physique ou aux ouvrages spéciaux consacrés à la Thermodynamique; outre l'ennui que ces perpétuels renvois à d'autres ouvrages auraient causé au lecteur, cette méthode se heurtait à une grave difficulté: la plupart des traités français, souvent si parfaits à d'autres égards, ne présentent pas les principes de la Thermodynamique sous une forme assez générale pour qu'il soit possible de les appliquer d'emblée à la Mécanique chimique.

Nous devons donc faire précéder notre exposé de la Mécanique chimique d'une sorte de petit traité de Thermodynamique générale. Mais une autre difficulté surgissait devant nous. Les théories physiques subissent, à l'époque actuelle, une évolution profonde; la science du mouvement, la Mécanique, a cessé d'être la doctrine reine de laquelle toutes les théories se réclamaient, pour ne plus devenir qu'une branche — la plus simple de toutes — d'une science plus générale; cette science, dont les lois embrassent, non seulement le mouvement qui déplace les corps dans l'espace, mais encore tout changement de qualités, de propriétés, d'état physique, de constitution chimique, — cette science est la *Thermodynamique* actuelle ou, selon le mot créé par Rankine, l'*Énergétique*.

Prise dans toute son ampleur, la Thermodynamique moderne est d'autant plus complexe en ses principes que ses applications

sont plus nombreuses et plus étendues ; ses fondements doivent être établis avec de minutieuses précautions, afin que toutes les difficultés qui pourront se présenter en des applications aussi variées soient exactement prévues. Mais cette précision et cette rigueur qu'exige l'exposition complètement logique des principes de la Thermodynamique ne vont pas sans de longues et pénibles déductions ; ces longueurs et ces minuties auraient d'autant plus vite fatigué notre lecteur que bien des précautions prises dans l'établissement des lois fondamentales auraient semblé sans utilité pour le genre d'applications que nous avons en vue.

Nous nous sommes donc décidé, bien qu'à regret, à renoncer à une exposition absolument rigoureuse des principes de la Thermodynamique ; nous nous sommes contenté du degré de précision ordinairement adopté dans les traités de Physique, en ayant soin, toutefois, de signaler au lecteur les lacunes laissées dans nos déductions, et de lui marquer les écrits ¹ où il trouvera, s'il le désire, à assouvir les exigences logiques que nous ne pouvions satisfaire.

En traitant des changements d'état des corps et en développant la chaîne de raisonnements qui permet à la Thermodynamique d'en relier et d'en ordonner les lois, nous n'avons jamais perdu de vue l'expérience ; nous avons cherché à marquer nettement quelles parties de la théorie ont été vérifiées par elle, quelles parties n'ont pas encore été soumises à son contrôle ; nous nous sommes efforcé de mettre vivement en lumière les théorèmes dont la simplicité et la généralité peuvent éclairer les recherches de l'expérimentateur ; mais nous n'avons pas voulu écrire un *Traité expérimental* ; l'étendue du domaine que nous voulions parcourir aurait rendu impraticable la rédaction d'un tel ouvrage ; on ne trouvera donc ici ni renseignements techniques détaillés, ni données numé-

¹ Le lecteur, soucieux de connaître dans sa plénitude notre propre pensée sur les fondements de la Thermodynamique, la trouvera exposée dans les écrits suivants :

Commentaire aux Principes de la Thermodynamique [*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4^e série, t. VIII, p. 269 (1892) — t. IX, p. 293 (1893) — t. X, p. 203 (1894)].

Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques [*Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 3^e série, t. II (1896) et Paris, A. Hermann (1896)].

Sur les déformations permanentes et l'hysteresis (Mémoires couronnés et mémoires présentés par divers savants étrangers à l'Académie de Belgique, t. LIV).

riques nombreuses ; le chercheur devra les demander soit aux traités déjà existants — au premier rang desquels il convient de citer le *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* de M. le professeur W. Ostwald — soit aux mémoires originaux.

Pour faciliter les recherches de ces renseignements d'ordre expérimental, nous avons multiplié les renvois bibliographiques ; toutefois, nous ne nous sommes point piqué de donner une bibliographie complète de chaque question ; ce n'était point le lieu, en un traité élémentaire.

Nous avons également laissé de côté les recherches historiques et les discussions de priorité. La théorie, ainsi dégagée de toute digression, de tout développement parasite, apparaîtra plus ordonnée, plus une et plus belle.

M. le capitaine Croizier a bien voulu relire minutieusement notre manuscrit avant qu'il fût livré à l'impression ; bien des imperfections, qu'il nous a signalées, ont pu ainsi être corrigées ; qu'il nous permette de lui en témoigner notre vive gratitude.

Cabrespine, le 26 septembre 1896.

P. DUHEM.

INTRODUCTION

RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS D'ANALYSE ET DE MÉCANIQUE

§ 1. — De l'intégrale curviligne.

On enseigne, en mathématiques spéciales, la signification du symbole $\int_a^b f(x) dx$; on sait que, si $F(x)$ est une des *fonctions primitives* de $f(x)$, c'est-à-dire une des fonctions qui ont pour dérivée $f(x)$, on a

$$\int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a).$$

Prenons maintenant un certain nombre de variables, trois par exemple, que nous nommerons x, y, z . Soient

$$X = f(x, y, z), \quad Y = g(x, y, z), \quad Z = h(x, y, z),$$

trois fonctions de ces trois variables. Supposons, d'autre part, que les variables x, y, z , soient elles-mêmes des fonctions d'une même variable t :

$$(1) \quad x = \lambda(t), \quad y = \mu(t), \quad z = \nu(t).$$

Si, dans les fonctions f, g, h , on substitue à x, y, z , leurs expressions (1) en fonctions de t , on obtient trois fonctions de la seule variable t , $F(t), G(t), H(t)$. Considérons l'intégrale définie

$$J = \int_{t_0}^{t_1} [F(t) \lambda'(t) + G(t) \mu'(t) + H(t) \nu'(t)] dt.$$

D'après ce que nous venons de rappeler, le sens de ce symbole nous est connu. Soient x_0, y_0, z_0 , les valeurs que prennent x, y, z , en vertu des égalités (1), lorsqu'on donne à t la valeur t_0 ; soient x_1, y_1, z_1 , les valeurs que prennent x, y, z , en vertu des égalités (1), lorsqu'on donne à t la valeur t_1 . On écrit souvent l'intégrale J sous la forme :

$$(2) \quad J = \int_{(x_0, y_0, z_0)}^{(x_1, y_1, z_1)} [f(x, y, z) dx + g(x, y, z) dy + h(x, y, z) dz].$$

Il est évident qu'un pareil symbole n'aurait aucun sens, si l'on n'y joignait les équations (1) et si l'on ne convenait que x, y, z, dx, dy, dz, y doivent être remplacés par leurs valeurs déduites de ces équations (1).

Lorsque le nombre des variables x, y, z n'excède pas trois, on peut exprimer ce que nous venons de dire sous une forme géométrique :

Prenons trois axes de coordonnées rectangulaires Ox, Oy, Oz ; soient M_0 le point qui a pour coordonnées x_0, y_0, z_0 et M_1 le point qui a pour coordonnées x_1, y_1, z_1 ; lorsque t varie de t_0 à t_1 , le point M , dont les coordonnées sont définies par les équations (1), décrit un certain arc de courbe allant du point M_0 au point M_1 ; on dit alors que le symbole (2) représente une *intégrale curviligne prise le long de l'arc de courbe* M_0M_1 . Cette expression ne peut plus être conservée lorsque le nombre des variables excède trois, à moins que l'on ne fasse usage du langage de la géométrie à n dimensions.

En général, une intégrale curviligne n'a de valeur définie que lorsqu'on donne l'arc de courbe M_0M_1 le long duquel elle est prise; il est cependant un cas où la valeur de cette intégrale ne dépend que du point initial M_0 et du point final M_1 , sans dépendre de la forme de l'arc de courbe qui relie ces deux points.

Pour que l'intégrale curviligne :

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

prise le long d'un certain arc de courbe M_0M_1 , ne dépende que de la position du point initial M_0 et de la position du point final M_1 , il faut et il suffit que l'on ait

$$(3) \quad X = \frac{\partial U}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial U}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial U}{\partial z},$$

U étant une fonction de x, y, z , qui est continue et, de plus, uniforme,

RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS D'ANALYSE ET DE MÉCANIQUE 3

c'est-à-dire qui reprend la même valeur lorsque x, y, z , après des variations quelconques, reviennent aux mêmes valeurs.

Démontrons d'abord que cette condition est suffisante.

Prenons un arc de courbe quelconque, représenté par les équations (1); soit t_0 la valeur de t qui correspond au point initial M_0 , de coordonnées x_0, y_0, z_0 ; soit t_1 la valeur de t qui correspond au point final M_1 , de coordonnées x_1, y_1, z_1 . Si l'on substitue à x, y, z , leurs expressions (1), la fonction $U(x, y, z)$ devient une fonction continue et uniforme $\Phi(t)$ de la variable t . On a alors, d'après la règle de différentiation des fonctions de fonctions,

$$\begin{aligned} f(x, y, z) \lambda'(t) + g(x, y, z) \mu'(t) + h(x, y, z) \nu'(t) \\ = \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial x} \lambda'(t) + \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial y} \mu'(t) + \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial z} \nu'(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt}, \end{aligned}$$

égalité qui entraîne celle-ci :

$$J = \int_{t_0}^{t_1} \frac{d\Phi(t)}{dt} dt = \Phi(t_1) - \Phi(t_0).$$

Mais on a

$$\begin{aligned} \Phi(t_0) &= U(x_0, y_0, z_0), \\ \Phi(t_1) &= U(x_1, y_1, z_1). \end{aligned}$$

On a donc

$$J = U(x_1, y_1, z_1) - U(x_0, y_0, z_0),$$

en sorte que l'intégrale J dépend de la position du point M_0 et de la position du point M_1 , mais non pas de la forme de la courbe qui relie le point M_0 au point M_1 .

Pour démontrer la réciproque de cette proposition, il nous faut faire usage de trois lemmes :

LEMME I. — *Lorsqu'on change le sens de parcours de l'arc de courbe le long duquel une intégrale curviligne est censée prise, on change le signe de cette intégrale sans en changer la valeur absolue.*

Il suffit de se reporter à la définition de l'intégrale curviligne pour reconnaître que cette proposition équivaut à ce théorème connu : Lorsqu'on intervertit les limites d'une intégrale définie, on change le signe de cette intégrale sans en changer la valeur absolue.

LEMME II. — *Si l'intégrale curviligne $\int (Xdx + Ydy + Zdz)$, prise le long d'un arc de courbe, ne dépend que de la position du point initial*

et de la position du point final, sans dépendre de la forme de l'arc de courbe qui les relie, cette même intégrale, prise le long d'une courbe fermée quelconque, est égale à zéro; et réciproquement.

Pour démontrer la proposition directe, prenons notre intégrale curviligne le long d'une courbe fermée quelconque $ABC\dots A$; elle aura, par hypothèse, la même valeur si nous la prenons le long d'une ligne quelconque joignant le point A au point A , en particulier le long d'un segment de longueur nulle; or, dans ce cas, sa valeur est évidemment zéro.

Pour démontrer la réciproque, convenons de représenter par $[C]$ la valeur de notre intégrale curviligne prise le long d'un arc de courbe C . Si cet arc est fermé, $[C]$ est nul, par hypothèse; il s'agit de prouver que, si AMB et AMB sont deux arcs différents reliant le point A au point B , on a

$$[AMB] = [AMB].$$

Or, la courbe $AMBM'A$ étant fermée, on a, par hypothèse,

$$[AMBM'A] = 0.$$

On a d'ailleurs évidemment

$$[AMBM'A] = [AMB] + [BM'A]$$

et, d'autre part, d'après le lemme précédent,

$$[BM'A] = - [AMB].$$

La réciproque énoncée est donc démontrée.

LEMME III. — Si l'intégrale curviligne $\int (Xdx + Ydy + Zdz)$, prise le long d'un arc de courbe qui relie le point M_0 au point M_1 , ne dépend que de la position des points M_0 , M_1 , et nullement de la forme de l'arc de courbe qui les relie, cette intégrale a pour valeur $[U(M_1) - U(M_0)]$, $U(M)$ étant une fonction continue et uniforme des coordonnées x , y , z , du point M .

Prenons, en effet, un point arbitraire μ , que nous fixerons une fois pour toutes, et un point variable M , de coordonnées x , y , z . Joignons le point μ au point M par un arc de courbe quelconque, par exemple par une droite. L'intégrale curviligne prise le long de cette courbe aura une valeur qui dépendra uniquement des coordonnées du point M , puisque le point μ est invariable; ce sera une fonction continue et uni-

RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS D'ANALYSE ET DE MÉCANIQUE 3

forme des coordonnées du point M , fonction que nous désignerons par $U(M)$.

Il s'agit maintenant de prouver que, quel que soit l'arc de courbe M_0AM_1 qui relie le point M_0 au point M_1 , on a

$$[M_0AM_1] = U(M_1) - U(M_0).$$

Joignons le point μ au point M_0 et au point M_1 ; la ligne $\mu M_0AM_1\mu$ étant fermée, on a

$$[\mu M_0AM_1\mu] = [\mu M_0] + [M_0AM_1] + [M_1\mu] = 0.$$

Mais on a, d'après le lemme I,

$$[M_1\mu] = -[\mu M_1].$$

On a d'ailleurs, par définition,

$$[\mu M_0] = U(M_0), \quad [\mu M_1] = U(M_1).$$

L'égalité proposée est donc démontrée.

Le point μ a été choisi arbitrairement; supposons qu'au lieu du point μ , on ait choisi un autre point ν ; la fonction $U(M)$ aurait été remplacée par une autre fonction $V(M)$; on voit sans peine que l'on aurait

$$U(M) = V(M) + [\nu].$$

La quantité $[\nu]$ est indépendante des coordonnées x, y, z , du point M ; la fonction $U(M)$ est donc déterminée à une constante près.

Arrivons maintenant à la démonstration de la réciproque énoncée.

Par hypothèse, l'intégrale $\int (Xdx + Ydy + Zdz)$, prise le long d'un arc de courbe quelconque reliant le point M_0 au point M_1 ne dépend que de la position de ces deux points et nullement de la forme de la courbe qui les relie. On peut alors écrire, d'après le lemme III, que cette intégrale a pour valeur $[U(x_1, y_1, z_1) - U(x_0, y_0, z_0)]$; x_0, y_0, z_0 étant les coordonnées du point M_0 ; x_1, y_1, z_1 , les coordonnées du point M_1 ; et $U(x, y, z)$, une fonction continue et uniforme des coordonnées x, y, z du point M , fonction définie à une constante près.

Supposons, en particulier, que la courbe M_0M_1 soit un segment de droite parallèle à Ox ; nous aurons alors $y_0 = y_1, z_0 = z_1$, et notre

égalité générale pourra s'écrire :

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x, y_1, z_1) dx = U(x_1, y_1, z_1) - U(x_0, y_1, z_1).$$

Cette égalité ayant lieu quel que soit x_1 , on a, par définition même de l'intégrale définie,

$$f(x, y_1, z_1) = \frac{\partial U(x, y_1, z_1)}{\partial x}.$$

Cette égalité a lieu quels que soient y_1, z_1 ; on a donc, quels que soient x, y, z ,

$$f(x, y, z) = \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial x}.$$

On démontrerait de même que l'on a

$$g(x, y, z) = \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial y}, \quad h(x, y, z) = \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial z}$$

La réciproque énoncée est ainsi établie.

§ 2. — Des différentielles totales.

Dans le cas où l'on a

$$f(x, y, z) = \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial x},$$

$$g(x, y, z) = \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial y},$$

$$h(x, y, z) = \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial z},$$

l'expression

$$f(x, y, z) dx + g(x, y, z) dy + h(x, y, z) dz$$

prend le nom de *différentielle totale* ou de *différentielle exacte* de la fonction $U(x, y, z)$, et l'on écrit abrégativement :

$$f(x, y, z) dx + g(x, y, z) dy + h(x, y, z) dz = dU.$$

Cette dénomination s'emploie quel que soit le nombre des variables indépendantes x, y, z, \dots

Comment reconnaîtra-t-on si une expression de la forme

$$f(x, y, z) dx + g(x, y, z) dy + h(x, y, z) dz,$$

est une différentielle totale? Supposons d'abord que cette expression soit la différentielle totale d'une certaine fonction U; écrivons que l'on a

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial x}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial y}.$$

Nous trouverons les égalités:

$$\frac{\partial g}{\partial z} = \frac{\partial h}{\partial y}, \quad \frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial z}, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial g}{\partial x}.$$

Ces conditions sont donc nécessaires pour que l'expression

$$f dx + g dy + h dz$$

soit la différentielle totale d'une certaine fonction de x, y, z .

Réciproquement, si elles sont vérifiées, on démontre que cette expression est la différentielle totale d'une certaine fonction U (x, y, z); *mais il se peut que cette fonction ne soit pas uniforme.*

Cette proposition demeure vraie dans le cas où les variables $x, y, z \dots$ sont en nombre quelconque.

§ 3. — Travail des forces appliquées à un point matériel.

Fonction potentielle.

On définit, dans les cours élémentaires, le travail d'une force appliquée à un point matériel, en supposant que la grandeur et la direction de la force demeurent fixes et que le point matériel décrive une ligne droite. Dans le cas où la force varie de grandeur et de direction et où la trajectoire est curviligne, on divise celle-ci en éléments infiniment petits; soient:

ds , un de ces éléments; F, la grandeur de la force au moment où le point matériel arrive à l'origine de l'élément ds ;

α , l'angle de cette force avec la tangente à la trajectoire au même point, cette tangente étant dirigée dans le sens où la trajectoire est censée décrite.

On nomme *travail élémentaire* accompli par la force F pendant que le point d'application de cette force décrit l'élément ds le produit $F \cos \alpha ds$.

Supposons que s soit l'arc de la trajectoire compté à partir d'une certaine origine, et que la trajectoire soit représentée par les équations

$$x = \lambda(s), \quad y = \mu(s), \quad z = \nu(s).$$

La tangente considérée fera avec les axes coordonnés des angles dont les cosinus seront :

$$\lambda'(s), \quad \mu'(s), \quad \nu'(s).$$

D'autre part, si X, Y, Z , sont les composantes de la force, celle-ci fera avec les axes coordonnés des angles dont les cosinus seront :

$$\frac{X}{F}, \quad \frac{Y}{F}, \quad \frac{Z}{F}.$$

On aura donc

$$\cos \alpha = \frac{X}{F} \lambda'(s) + \frac{Y}{F} \mu'(s) + \frac{Z}{F} \nu'(s).$$

Le travail élémentaire aura pour expression :

$$[X\lambda'(s) + Y\mu'(s) + Z\nu'(s)] ds.$$

Supposons que le point matériel parcoure sa trajectoire du point M_0 , pour lequel $s = s_0$, jusqu'au point M_1 , pour lequel $s = s_1$; le travail produit le long de ce chemin sera, par définition, *la somme des travaux élémentaires accomplis le long des diverses portions infiniment petites de ce chemin*. Si X, Y, Z , sont des fonctions des seules variables x, y, z , ce travail sera représenté par l'intégrale définie :

$$\mathfrak{E} = \int_{s_0}^{s_1} [X\lambda'(s) + Y\mu'(s) + Z\nu'(s)] ds,$$

x, y, z , étant remplacés respectivement dans X, Y, Z , par $\lambda(s), \mu(s), \nu(s)$. En d'autres termes, ce travail sera l'intégrale curviligne

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

étendue à l'arc M_0M_1 , de la trajectoire.

Ce que nous avons dit des intégrales curvilignes nous permet d'énoncer la proposition suivante :

Lorsqu'une force dont les composantes sont fonctions des seules coordonnées du point d'application transporte ce point d'application d'une position à une autre, le travail effectué par cette force ne dépend pas seulement, en général, du point de départ et du point d'arrivée, mais encore de la forme de la trajectoire qui relie ces deux points.

Toutefois, dans le cas particulier où l'expression $(Xdx + Ydy + Zdz)$ du travail élémentaire est une différentielle totale, le travail effectué dépend seulement du point de départ et du point d'arrivée et nullement de la forme de la trajectoire.

Un exemple très simple de ce dernier cas nous est fourni par la pesanteur.

Soient m la masse d'un point matériel et g l'intensité de la pesanteur, que nous supposerons constante en grandeur et en direction ; prenons pour plan xOy un plan horizontal et pour axe Oz une verticale dirigée vers le zénith ; nous aurons

$$X = 0, \quad Y = 0, \quad Z = -mg.$$

Le travail élémentaire aura pour expression $(-mgdz)$; ce sera la différentielle totale de la fonction $[-mg(z - \zeta)]$, où ζ est une constante arbitraire ; lorsque le point matériel passera, par quelque chemin que ce soit, de la position M_0 , de coordonnées x_0, y_0, z_0 , à la position M_1 , de coordonnées x_1, y_1, z_1 , la pesanteur effectuera un travail $mg(x_0 - x_1)$.

Soit m la masse d'un point matériel ; soient X, Y, Z , les composantes de la force qui agit sur ce point ; supposons qu'il existe une fonction $V(x, y, z)$, fonction continue et uniforme des coordonnées x, y, z , telle que l'on ait

$$(4) \quad X = -m \frac{\partial V}{\partial x}, \quad Y = -m \frac{\partial V}{\partial y}, \quad Z = -m \frac{\partial V}{\partial z}.$$

On dit que la force considérée admet la *fonction potentielle* $V(x, y, z)$. Le travail élémentaire d'une semblable force a alors pour expression :

$$Xdx + Ydy + Zdz = -m dV.$$

Lorsque le point matériel passe de la position initiale M_0 à la position finale M_1 par un chemin quelconque, le travail total effectué a pour valeur :

$$m [V(M_0) - V(M_1)].$$

Il est évident que si une force admet pour fonction potentielle la fonction $V(x, y, z)$, elle admettra encore pour fonction potentielle la fonction

$$W(x, y, z) = V(x, y, z) + C,$$

où C est une constante quelconque.

La pesanteur admet une fonction potentielle ; moyennant le choix d'axes coordonnés indiqué tout à l'heure, cette fonction a pour expression $g(x - \zeta)$.

Les forces qui admettent une fonction potentielle ont d'importantes propriétés que l'on étudie dans les traités de Mécanique. Ce que nous en avons dit suffira au lecteur du présent livre.

§ 4. — Travail des forces appliquées à un système matériel.

Considérons un système formé de points matériels M, M', \dots . Le point M , de coordonnées x, y, z , étant soumis à une force dont X, Y, Z sont les composantes ; le point M' , de coordonnées x', y', z' , à une force dont X', Y', Z' sont les composantes ; ... le travail élémentaire des forces appliquées à ce système aura pour expression, par définition,

$$d\mathcal{E} = Xdx + Ydy + Zdz + X'dx' + Y'dy' + Z'dz' + \dots$$

Si m est le nombre des points matériels qui composent le système, $3m$ est le nombre des coordonnées de ces points ; mais, en général, ces coordonnées ne sont pas arbitrairement variables ; elles sont liées par un certain nombre p de relations exprimant les *liaisons* du système :

$$\begin{aligned} f_1(x, y, z, x', y', z', \dots) &= 0, \\ f_2(x, y, z, x', y', z', \dots) &= 0, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ f_p(x, y, z, x', y', z', \dots) &= 0. \end{aligned}$$

Ces équations permettent d'exprimer les $3m$ coordonnées x, y, z, x', \dots en fonctions de $n = 3m - p$ variables *indépendantes* $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, en sorte que l'on ait :

$$\begin{aligned} x &= \xi(\alpha, \beta, \dots, \lambda), \\ y &= \eta(\alpha, \beta, \dots, \lambda), \\ z &= \zeta(\alpha, \beta, \dots, \lambda), \\ x' &= \xi'(\alpha, \beta, \dots, \lambda), \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \end{aligned}$$

qu'une *longueur*. Si, par exemple, la variable α était un *angle*, la quantité A serait une grandeur de même espèce que le *moment d'une force*.

Considérons maintenant un système matériel non réductible en un certain nombre de points matériels; supposons, par exemple, qu'il se compose de corps solides et de corps fluides; admettons que l'état de ce système soit défini par un certain nombre de variables indépendantes $\alpha, \beta, \dots, \lambda$; on mettra encore le travail élémentaire sous la forme (5), A, B, \dots, L , étant des fonctions de $\alpha, \beta, \dots, \lambda$.

Donnons un exemple du travail élémentaire de forces appliquées à un système non composé de points matériels.

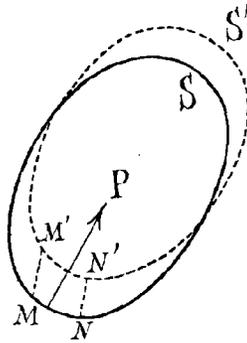


FIG. 1.

La surface S d'un corps déformable (*fig. 1*) est soumise à une pression normale et uniforme P ; le corps se déforme infiniment peu, de telle façon que la surface S vienne en S' ; quel sera le travail élémentaire effectué par la pression extérieure?

Prenons, sur la surface S , une aire élémentaire $MN = dS$; cette aire est soumise à une force PdS qui lui est normale et dirigée vers l'intérieur du corps. Dans la déformation, l'élément dS vient en MM' . Désignons par ϵ la grandeur et la direction du déplacement MN' , par n la normale à l'élément dS vers l'intérieur du corps. Le travail élémentaire de la force PdS aura pour valeur :

$$P\epsilon \cos(\epsilon, n) dS.$$

Or, il est aisé de voir que $[\epsilon \cos(\epsilon, n) dS]$ a pour valeur absolue le volume infiniment petit balayé par l'élément dS durant le déplacement, le signe de cette quantité étant, d'ailleurs, le signe $+$, lorsque ce volume infiniment petit correspond à un retrait du corps, et le signe $-$ lorsqu'il correspond à une saillie.

On voit donc sans peine que la somme $\sum \cos(\varepsilon, n) \varepsilon dS$, étendue à tous les éléments dS de la surface S , a pour valeur $(-dV)$, dV étant l'accroissement de volume du corps.

Le travail élémentaire des pressions appliquées au corps aura dès lors pour valeur :

$$\sum P \cos(\varepsilon, n) \varepsilon dS = P \sum \cos(\varepsilon, n) \varepsilon dS = -PdV.$$

§ 5. — *Potentiel des forces appliquées à un système.*

Considérons le travail élémentaire

$$d\mathcal{E} = Adx + Bd\beta + \dots + Ld\lambda$$

des forces appliquées à un système ; il peut arriver, dans certains cas particuliers, que ce travail soit la différentielle totale d'une certaine fonction des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Si nous désignons par $\Omega(\alpha, \beta, \dots, \lambda)$, cette fonction changée de signe, nous pouvons écrire :

$$d\mathcal{E} = Adx + Bd\beta + \dots + Ld\lambda = -d\Omega.$$

La fonction $\Omega(\alpha, \beta, \dots, \lambda)$, qui, évidemment, est déterminée seulement à une constante près, porte le nom de *potentiel du système*.

Dans l'étude de la mécanique rationnelle, les systèmes soumis à des forces qui admettent un potentiel jouent un rôle d'une haute importance.

Donnons quelques exemples simples et importants de systèmes qui admettent un potentiel.

1° Soient $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, les variables indépendantes qui définissent un système ; soient A, B, \dots, L , les forces extérieures qui correspondent à ces variables ; le travail élémentaire a pour expression :

$$d\mathcal{E} = Adx + Bd\beta + \dots + Ld\lambda.$$

Si le système éprouve uniquement des modifications durant lesquelles les forces extérieures sont maintenues constantes, $d\mathcal{E}$ est la différentielle totale de la fonction $(-\Omega)$, Ω ayant pour valeur :

$$\Omega = -(Ax + B\beta + \dots + L\lambda).$$

Cette fonction joue donc le rôle de potentiel des forces appliquées au système.

2° Prenons, en particulier, un système soumis seulement à l'action d'une pression normale et uniforme; si P est cette pression, et si V est le volume du système, le travail élémentaire a pour expression :

$$d\mathcal{E} = - PdV.$$

Si la pression qui agit sur le système est maintenue constante, $d\mathcal{E}$ est la différentielle totale de la fonction $(- PV)$; PV est donc le potentiel des forces appliquées au système.

3° Considérons maintenant un système soumis uniquement à l'action de la pesanteur.

Prenons pour plan Oy un plan horizontal et pour axe des x la verticale dirigée vers le zénith. Soient M, M', ..., les points matériels qui composent le système; m, m', \dots , les masses de ces points; x, x', \dots , leurs ordonnées; ζ, ζ', \dots , des constantes arbitraires. D'après ce que nous avons dit du travail de la pesanteur appliquée à un seul point matériel, le travail élémentaire des forces appliquées à ce système a pour expression :

$$-mgd(x - \zeta) - m'gd(x' - \zeta') - \dots = -gd[m(x - \zeta) + m'(x' - \zeta') + \dots].$$

Les forces considérées admettent donc pour potentiel la fonction

$$\Omega = g [m(x - \zeta) + m'(x' - \zeta') + \dots].$$

Soient \mathfrak{M} la masse totale du système; Z, l'ordonnée de son centre de gravité; \mathfrak{Z} , l'ordonnée qu'aurait ce centre de gravité, si les points M, M', ..., avaient respectivement pour ordonnées ζ, ζ', \dots . On a :

$$\mathfrak{M}Z = mx + m'x' + \dots, \quad \mathfrak{M}\mathfrak{Z} = m\zeta + m'\zeta' + \dots,$$

en sorte que le potentiel considéré peut s'écrire :

$$\Omega = \mathfrak{M}g (Z - \mathfrak{Z}).$$

4° Considérons deux points matériels M, M' (fig. 2), de masses m, m' . Soit r la distance $\overline{MM'}$ qui les sépare. Le point M est soumis à une force F, dirigée de M' vers M, qui a pour grandeur $mm'f(r)$, $f(r)$ étant une fonction positive ou négative de r . Le point M' est soumis à une force F', égale et directement opposée à la précédente.

Prenons un système quelconque de coordonnées rectangulaires ; soient x, y, z , les coordonnées du point M , et x', y', z' , les coordonnées

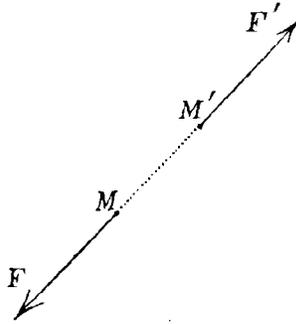


FIG. 2.

du point M' . La direction MM' fait avec les trois axes coordonnés des angles dont les cosinus sont

$$\frac{x' - x}{r}, \quad \frac{y' - y}{r}, \quad \frac{z' - z}{r}.$$

La force F a donc pour composantes

$$X = -mm'f(r)\frac{x' - x}{r}, \quad Y = -mm'f(r)\frac{y' - y}{r}, \quad Z = -mm'f(r)\frac{z' - z}{r},$$

tandis que la force F' a pour composantes

$$X' = mm'f(r)\frac{x' - x}{r}, \quad Y' = mm'f(r)\frac{y' - y}{r}, \quad Z' = mm'f(r)\frac{z' - z}{r}.$$

Le travail élémentaire de ces forces a pour expression :

$$\begin{aligned} d\bar{C} &= Xdx + Ydy + Zdz + X'dx' + Y'dy' + Z'dz' \\ &= mm' \frac{f(r)}{r} [(x' - x)(dx' - dx) + (y' - y)(dy' - dy) + (z' - z)(dz' - dz)]. \end{aligned}$$

Mais la relation

$$r^2 = (x' - x)^2 + (y' - y)^2 + (z' - z)^2,$$

différentiée, donne :

$$rdr = (x' - x)(dx' - dx) + (y' - y)(dy' - dy) + (z' - z)(dz' - dz).$$

On a donc

$$d\mathcal{E} = mm'f(r) dr$$

ou bien, en désignant par $F(r)$ une fonction primitive de $[-f(r)]$,

$$d\mathcal{E} = -d[mm'F(r)].$$

Le système considéré admet donc pour potentiel la quantité

$$\Omega = mm'F(r).$$

Si les forces qui agissent sur un système peuvent se décomposer en plusieurs groupes G_1, G_2, \dots ; si les forces du groupe G_1 admettent un potentiel Ω_1 , les forces du groupe G_2 , un potentiel Ω_2, \dots ; il est facile de voir que l'ensemble de ces forces admet pour potentiel la somme :

$$\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \dots$$

Supposons, par exemple, un système composé d'un certain nombre de points matériels M_1, M_2, \dots, M_n . Supposons que les actions auxquelles ce système est soumis se puissent décomposer en actions mutuelles de ces points pris deux à deux, ces actions étant soumises à la loi que nous venons d'indiquer. Les forces auxquelles notre système est soumis admettront pour potentiel la quantité :

$$\Omega = \sum mm'F(r),$$

où le signe \sum indique une sommation qui s'étend à toutes les combinaisons distinctes que l'on peut former en prenant deux à deux les points qui composent le système.

Considérons un système soumis à des forces qui admettent une fonction potentielle $\Omega(x, \beta, \dots, \lambda)$. Le travail élémentaire $d\mathcal{E}$ est la différentielle totale de la fonction Ω , changée de signe :

$$A dx + B d\beta + \dots + L d\lambda = -d\Omega.$$

Lorsque le système éprouve une modification définie par des équations :

$$x = a(t), \quad \beta = b(t), \quad \dots \quad \lambda = l(t),$$

le travail total effectué durant cette modification est, par définition,

l'intégrale curviligne $\int (A dx + B d\beta + \dots + L d\lambda)$, qui prend un sens, grâce aux relations précédentes. Si Ω_0 et Ω_1 sont les valeurs initiales et finales du potentiel du système, dans le cas où ce potentiel existe, ce travail a pour valeur $(\Omega_0 - \Omega_1)$. Ainsi, *lorsque les forces appliquées à un système admettent un potentiel, le travail total effectué durant une modification quelconque du système ne dépend que des deux états extrêmes de ce système, et nullement des états intermédiaires, ni de l'ordre dans lequel ils se sont succédés; il est égal à la diminution du potentiel.*

Appliquons cette proposition à un système soumis uniquement à l'action de la pesanteur; soient Z_0, Z_1 , l'ordonnée initiale et l'ordonnée finale du centre de gravité du système; le travail effectué par la pesanteur se réduira à $\mathcal{R}g (Z_0 - Z_1)$.

§ 6. — Principe des vitesses virtuelles.

Considérons un système formé de m points matériels; supposons que ces m points matériels ne soient pas entièrement libres, mais assujettis par certaines liaisons qui s'expriment par p relations entre leurs coordonnées $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots$

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} f_1(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots) = 0, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ f_p(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots) = 0. \end{array} \right.$$

On ne peut pas imaginer que l'on impose aux $3m$ coordonnées des variations infiniment petites absolument quelconques. Pour que de telles variations $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \delta x_2, \dots$, ne soient pas contradictoires, il faut et il suffit que l'on ait les p relations

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial f_1}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial f_1}{\partial z_1} \delta z_1 + \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \delta x_2 + \dots = 0, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \frac{\partial f_p}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial f_p}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial f_p}{\partial z_1} \delta z_1 + \frac{\partial f_p}{\partial x_2} \delta x_2 + \dots = 0, \end{array} \right.$$

obtenues en différenciant les conditions (6).

Lorsqu'un système de valeurs infiniment petites de $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \delta x_2, \dots$, satisfait aux relations (7), on dit qu'il constitue un *déplacement virtuel* du système.

Soient $X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots$, les composantes des forces *réelle*-

ment agissantes qui ont pour points d'application respectifs les points M_1, M_2, \dots . On donne à la quantité :

$$X_1 \delta x_1 + Y_1 \delta y_1 + X_1 \delta z_1 + X_2 \delta x_2 + Y_2 \delta y_2 + Z_2 \delta z_2 + \dots$$

le nom de *travail virtuel* accompli durant le déplacement virtuel $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \delta x_2, \dots$

Cela posé, le principe fondamental de la Statique peut s'énoncer de la manière suivante :

Pour qu'un système dénué de frottement soit en équilibre dans une certaine position, il faut et il suffit que tout déplacement virtuel imposé au système à partir de cette position entraîne un travail virtuel égal à 0.

Ainsi, on obtiendra toutes les conditions d'équilibre du système en exprimant que l'on a :

$$(8) \quad X_1 \delta x_1 + Y_1 \delta y_1 + Z_1 \delta z_1 + X_2 \delta x_2 + \dots = 0,$$

toutes les fois que $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \delta x_2, \dots$, ont des valeurs infiniment petites, mais différentes de zéro, qui vérifient les égalités (7).

Les $(p + 1)$ équations linéaires et homogènes (7) et (8) doivent être compatibles en $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \delta x_2, \dots$; telle est la forme, un peu différente de la précédente, sous laquelle peuvent s'énoncer les conditions d'équilibre du système. Dès lors, la théorie des équations linéaires nous permet d'énoncer ces conditions sous la forme suivante : *Il existe p quantités $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$, fonctions de $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots$, mais indépendantes de $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \delta x_2, \dots$, telles qu'en multipliant les deux membres de la première égalité (7) par λ_1 , les deux membres de la seconde par λ_2, \dots , les deux membres de la p^{e} par λ_p et ajoutant ces résultats obtenus membre à membre avec l'égalité (8), on ait une égalité vérifiée identiquement quels que soient $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \delta x_2, \dots$*

Cet énoncé équivaut aux égalités :

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_1 + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + \lambda_2 \frac{\partial f_2}{\partial x_1} + \dots + \lambda_p \frac{\partial f_p}{\partial x_1} = 0, \\ Y_1 + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial y_1} + \lambda_2 \frac{\partial f_2}{\partial y_1} + \dots + \lambda_p \frac{\partial f_p}{\partial y_1} = 0, \\ Z_1 + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial z_1} + \lambda_2 \frac{\partial f_2}{\partial z_1} + \dots + \lambda_p \frac{\partial f_p}{\partial z_1} = 0, \\ X_2 + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial x_2} + \lambda_2 \frac{\partial f_2}{\partial x_2} + \dots + \lambda_p \frac{\partial f_p}{\partial x_2} = 0, \\ \dots \end{array} \right.$$

Les $(3m + p)$ équations (6) et (9) déterminent les valeurs des $3m$ coordonnées $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots$, qui conviennent à l'état d'équilibre du système et les valeurs correspondantes des p *multiplicateurs de Lagrange* $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$.

Si l'on avait affaire non plus à un système de points matériels définis par leurs coordonnées, mais à un système quelconque défini par un certain nombre de variables, assujetties elles-mêmes à certaines équations de liaison, on pourrait répéter, au sujet de ces variables, tout ce que nous venons de dire au sujet des coordonnées $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots$.

Supposons, en particulier, que l'état du système soit défini par n variables *absolument indépendantes* $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Dans ce cas, tout système de valeurs infiniment petites données à $\delta\alpha, \delta\beta, \dots, \delta\lambda$, constituera un déplacement virtuel du système; le travail virtuel

$$(A\delta\alpha + B\delta\beta + \dots + L\delta\lambda)$$

devra être nul, quels que soient $\delta\alpha, \delta\beta, \dots, \delta\lambda$, ce qui donnera les conditions d'équilibre

$$(10) \quad A = 0, \quad B = 0, \quad \dots, \quad L = 0.$$

Considérons, par exemple, un système matériel soumis à deux groupes de forces: l'un de ces groupes, ayant pour travail élémentaire

$$d\mathfrak{C}_1 = A_1 d\alpha + B_1 d\beta + \dots + L_1 d\lambda,$$

n'admet pas de potentiel; l'autre admet un potentiel Ω , en sorte que le travail élémentaire de ce groupe de forces a pour expression

$$d\mathfrak{C}_2 = -d\Omega.$$

Le travail élémentaire de toutes les forces appliquées au système a pour expression

$$d\mathfrak{C}_1 + d\mathfrak{C}_2 = \left(A_1 - \frac{\partial\Omega}{\partial\alpha}\right) d\alpha + \left(B_1 - \frac{\partial\Omega}{\partial\beta}\right) d\beta + \dots + \left(L_1 - \frac{\partial\Omega}{\partial\lambda}\right) d\lambda.$$

On a donc:

$$A = A_1 - \frac{\partial\Omega}{\partial\alpha}, \quad B = B_1 - \frac{\partial\Omega}{\partial\beta}, \quad \dots, \quad L = L_1 - \frac{\partial\Omega}{\partial\lambda}$$

et les égalités (10) deviennent:

$$(11) \quad A_1 - \frac{\partial\Omega}{\partial\alpha} = 0, \quad B_1 - \frac{\partial\Omega}{\partial\beta} = 0, \quad \dots, \quad L_1 - \frac{\partial\Omega}{\partial\lambda} = 0$$

Cette forme a de fréquentes applications en Mécanique. On admet souvent que les actions qui s'exercent entre les divers points d'un système matériel sont des forces attractives ou répulsives du type étudié au paragraphe précédent; ces forces admettent un potentiel dont nous avons donné l'expression; les forces extérieures, au contraire, peuvent fort bien ne pas admettre de potentiel. Les équations d'équilibre d'un semblable système ont la forme (11), Ω étant le potentiel des forces intérieures et A_1, B_1, \dots, L_1 , étant les forces extérieures.

§ 7. — *Liaisons unilatérales; extension du principe des vitesses virtuelles.*

Dans ce que nous venons de dire du principe des vitesses virtuelles, nous avons supposé que toutes les liaisons auxquelles le système est assujéti s'exprimaient par des *équations* entre les coordonnées des points qui le composent. Dans beaucoup de cas, il en est ainsi. Si, par exemple, le point $M_1 (x_1, y_1, z_1)$ est assujéti à demeurer sur une certaine surface dont $f(x, y, z) = 0$ est l'équation, on devra avoir

$$f(x_1, y_1, z_1) = 0.$$

Si deux points $M_1 (x_1, y_1, z_1)$ et $M_2 (x_2, y_2, z_2)$ sont assujétis à demeurer à une distance fixe l'un de l'autre par une tige rigide de longueur D , on devra avoir constamment

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = D^2.$$

De semblables liaisons sont dites *liaisons bilatérales*.

Mais il existe d'autres genres de liaisons.

Imaginons, par exemple, qu'un corps, limité par la surface fermée $f(x, y, z) = 0$, et remplissant toute la région de l'espace où $f(x, y, z)$ est négatif, soit impénétrable au point matériel $M_1 (x_1, y_1, z_1)$. On devra alors avoir constamment

$$f(x_1, y_1, z_1) \geq 0.$$

Imaginons de même que les deux points matériels $M_1 (x_1, y_1, z_1)$, $M_2 (x_2, y_2, z_2)$, soient reliés par un fil flexible, mais inextensible, de longueur D . Il faudra que l'on ait

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 \leq D^2.$$

Toute liaison qui ne peut s'exprimer par un simple signe d'égalité,

mais seulement par la réunion d'un signe d'égalité et d'un signe d'inégalité, est dite *liaison unilatérale*.

Considérons un système matériel formé de points $M_1(x_1, y_1, z_1)$, $M_2(x_2, y_2, z_2), \dots, M_n(x_n, y_n, z_n)$. Imaginons un déplacement infiniment petit de ce système, défini par des variations infiniment petites $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \dots, \delta x_n$, de ses coordonnées. Le déplacement défini par des variations : $-\delta x_1, -\delta y_1, -\delta z_1, \dots, -\delta x_n$, des coordonnées est dit *déplacement inverse* du premier.

Si un déplacement et son inverse sont tous deux compatibles avec les liaisons du système, ces déplacements sont dits, tous deux, *déplacements virtuels renversables*; si, au contraire, un déplacement est compatible avec les liaisons du système et que le déplacement inverse ne le soit pas, le premier est dit *déplacement virtuel non renversable*.

Si un système matériel est soumis uniquement à des liaisons bilatérales, tous les déplacements virtuels de ce système sont renversables.

Supposons, en effet, les liaisons exprimées par les équations (6); la condition nécessaire et suffisante pour que les variations de coordonnées $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \dots, \delta x_n$, définissent un déplacement virtuel est que ces variations vérifient les équations (7); mais, si les équations (7) sont vérifiées par un système de valeurs de

$$\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \dots, \delta x_n,$$

il est bien clair qu'elles le sont encore par le système de valeurs

$$-\delta x_1, -\delta y_1, -\delta z_1, \dots, -\delta x_n.$$

Il n'en sera plus de même, en général, si le système matériel que l'on étudie est soumis à des liaisons unilatérales.

Imaginons, par exemple, un point matériel, qui repose à la surface d'un corps impénétrable; au point géométrique où se trouve ce point matériel, N est la normale à la surface du corps, dirigée vers l'extérieur du corps.

Imposons au point matériel un déplacement infiniment petit faisant un angle aigu avec la normale N ; ce sera un déplacement compatible avec les liaisons du système, un déplacement virtuel; le déplacement inverse ferait un angle obtus avec la normale N ; il aurait pour effet de faire pénétrer le point matériel à l'intérieur du corps; il est exclu par les liaisons du système; notre premier déplacement virtuel n'est donc pas renversable.

Dans le cas où des liaisons unilatérales se trouvent parmi les liaisons

imposées au système, le principe des déplacements virtuels doit être modifié et énoncé de la façon suivante :

Pour que le système soit en équilibre dans un certain état, il faut et il suffit que tout déplacement virtuel qui l'écarte de cet état entraîne un travail élémentaire nul ou négatif.

Il est facile de voir que, dans le cas où l'on suppose toutes les liaisons bilatérales, cet énoncé redonne celui que nous avons rencontré au chapitre précédent ; dans ce cas, en effet, tous les déplacements virtuels sont renversables ; si un déplacement virtuel entraînait un travail élémentaire négatif, le déplacement inverse entraînerait évidemment un travail élémentaire positif ; donc, pour que tout déplacement virtuel corresponde à un travail nul ou négatif, il faut et il suffit, dans ce cas, que tout déplacement virtuel entraîne un travail virtuel égal à zéro.

§ 8. — Principe de d'Alembert.

Soit $M(x, y, z)$ un point matériel de masse m ; soient :

$$\gamma_x = \frac{d^2x}{dt^2}, \quad \gamma_y = \frac{d^2y}{dt^2}, \quad \gamma_z = \frac{d^2z}{dt^2},$$

les composantes de l'accélération de ce point matériel à l'instant t .

On nomme *force d'inertie* appliquée au point M une grandeur dirigée de même espèce qu'une force, dont les composantes sont

$$-m\gamma_x, \quad -m\gamma_y, \quad -m\gamma_z.$$

Cela posé, le principe fondamental de la Dynamique, connu sous le nom de *Principe de d'Alembert*, peut s'énoncer de la manière suivante : *Un système en mouvement, dénué de frottement et de viscosité, peut être traité comme étant à chaque instant en équilibre, à la condition qu'on applique à ses divers points non seulement les forces actives qui les sollicitent réellement, mais encore les forces d'inertie relatives à chacun d'eux.*

Supposons que toutes les liaisons auxquelles le système est soumis soient des liaisons bilatérales, et qu'elles s'expriment par des équations (6) entre les seules coordonnées des divers points du système ; tout système de valeurs de $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \delta x_2, \dots$, qui vérifie les équations (7) constitue un déplacement virtuel du système. Dans ces conditions, le principe de d'Alembert entraîne la conclusion suivante :

Pour tout déplacement virtuel du système et à tout instant, on a

$$(12) \left(X_1 - m_1 \frac{d^2x_1}{dt^2} \right) \delta x_1 + \left(Y_1 - m_1 \frac{d^2y_1}{dt^2} \right) \delta y_1 + \left(Z_1 - m_1 \frac{d^2z_1}{dt^2} \right) \delta z_1 + \left(X_2 - m_2 \frac{d^2x_2}{dt^2} \right) \delta x_2 + \dots = 0.$$

C'est la formule fondamentale de la Dynamique, donnée par Lagrange.

§ 9. — Loi des forces vives.

De cette formule, nous allons déduire la loi des forces vives.

Les conditions de liaison (6) devant être vérifiées à tout instant t , on obtiendra encore des équations vérifiées à tout instant si on les différencie par rapport à t :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \frac{dx_1}{dt} dt + \frac{\partial f_1}{\partial y_1} \frac{dy_1}{dt} dt + \frac{\partial f_1}{\partial z_1} \frac{dz_1}{dt} dt + \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \frac{dx_2}{dt} dt + \dots = 0, \\ \frac{\partial f_p}{\partial x_1} \frac{dx_1}{dt} dt + \frac{\partial f_p}{\partial z_1} \frac{dz_1}{dt} dt + \frac{\partial f_p}{\partial y_1} \frac{dy_1}{dt} dt + \frac{\partial f_p}{\partial x_2} \frac{dx_2}{dt} dt + \dots = 0. \end{aligned}$$

La comparaison de ces égalités avec les égalités (7) nous montre que l'on obtient un déplacement virtuel du système si l'on pose :

$$(13) \delta x_1 = \frac{dx_1}{dt} dt, \quad \delta y_1 = \frac{dy_1}{dt} dt, \quad \delta z_1 = \frac{dz_1}{dt} dt, \quad \delta x_2 = \frac{dx_2}{dt} dt, \dots$$

En d'autres termes, dans les conditions où nous sommes placés, le déplacement réel qu'éprouve le système entre les instants t et $(t + dt)$ est un des déplacements virtuels du système à l'instant t .

Cela étant, remplaçons dans l'égalité (12), $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \delta x_2, \dots$, par les valeurs (13); nous pourrons écrire le résultat obtenu sous la forme suivante :

$$(12 \text{ bis}) \quad X_1 \frac{dx_1}{dt} dt + Y_1 \frac{dy_1}{dt} dt + Z_1 \frac{dz_1}{dt} dt + X_2 \frac{dx_2}{dt} dt + \dots = dt \left(m_1 \frac{dx_1}{dt} \frac{d^2x_1}{dt^2} + m_1 \frac{dy_1}{dt} \frac{d^2y_1}{dt^2} + m_1 \frac{dz_1}{dt} \frac{d^2z_1}{dt^2} + m_2 \frac{dx_2}{dt} \frac{d^2x_2}{dt^2} + \dots \right).$$

Le premier membre de cette égalité est le travail élémentaire $d\bar{\epsilon}$

effectué, pendant le temps dt , par toutes les forces réellement agissantes appliquées au système.

Le second membre de cette égalité peut s'écrire

$$dt \frac{d}{dt} \left\{ \frac{m_1}{2} \left[\left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy_1}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_1}{dt} \right)^2 \right] + \frac{m_2}{2} \left[\left(\frac{dx_2}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy_2}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_2}{dt} \right)^2 \right] + \dots \right\}$$

ou encore

$$dt \frac{d}{dt} \frac{m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 + \dots}{2},$$

v_1, v_2, \dots , étant les vitesses qui animent, à l'instant t , les points M_1, M_2, \dots

L'égalité (12 bis) devient donc

$$d\mathfrak{E} = dt \frac{d}{dt} \frac{m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 + \dots}{2}.$$

La quantité

$$\mathfrak{E} = \frac{m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 + \dots}{2}$$

se nomme la *force vive du système* à l'instant t .

L'égalité obtenue peut alors s'énoncer ainsi:

Le travail élémentaire effectué, pendant le temps dt , par toutes les forces réellement agissantes qui sollicitent le système, est égal à l'accroissement subi par la force vive du système pendant ce temps.

Soit \mathfrak{E} le travail effectué par les forces réellement agissantes qui sollicitent le système entre les instants t_0 et t_1 ; soient \mathfrak{E}_0 et \mathfrak{E}_1 les valeurs respectives de la force vive à l'instant t_0 et à l'instant t_1 . La proposition précédente nous donnera sans peine l'égalité :

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_1 - \mathfrak{E}_0.$$

Le travail, effectué pendant un certain laps de temps, par les forces réellement agissantes qui sollicitent un système est égal à l'accroissement que la force vive du système subit pendant ce temps.

Appliquons cette dernière égalité à un système soumis à des forces qui admettent un potentiel.

Soit Ω ce potentiel; soient Ω_0, Ω_1 , les valeurs qu'il prend aux instants t_0 et t_1 ; en vertu d'une proposition établie au § 5, nous aurons

$$\mathfrak{E} = \Omega_0 - \Omega_1.$$

et l'égalité précédente deviendra :

$$(14) \quad \Omega_0 + \mathfrak{C}_0 = \Omega_1 + \mathfrak{C}_1.$$

Comme les instants t_0 et t_1 sont quelconques, l'égalité précédente nous enseigne que *la somme* $(\Omega + \mathfrak{C})$ *du potentiel et de la force vive demeure constante pendant toute la durée du mouvement du système.*

Cette proposition est applicable, en particulier, à un système soustrait à l'action de tout corps extérieur, si l'on admet que les forces qui s'exercent entre les différentes parties de ce système dépendent d'un potentiel.

Dans ce cas, on donne souvent à la quantité Ω le nom d'*énergie potentielle* du système; à la quantité \mathfrak{C} , le nom d'*énergie cinétique*; à la somme $(\mathfrak{C} + \Omega)$, le nom d'*énergie totale*; l'équation (14) s'énonce alors de la manière suivante :

Dans le mouvement d'un système isolé, l'énergie totale du système demeure invariable.

On dit souvent que l'équation (14) exprime la *conservation de l'énergie*.

Au prochain chapitre nous retrouverons le mot *énergie*, nous rencontrerons derechef un *principe de la conservation de l'énergie*; le mot exprimera une notion différente de celle que nous venons de définir; le principe sera distinct de celui que nous venons d'exposer; cette similitude de dénominations a sa raison d'être; le théorème que nous venons d'énoncer, joint à l'hypothèse fort contestable que la chaleur est un certain mouvement local, a donné naissance au principe que nous rencontrerons plus loin; mais cette synonymie présente de graves dangers; pour éviter toute erreur, prévenons dès maintenant que **NOUS NE PRENDRONS JAMAIS LES MOTS : ÉNERGIE, PRINCIPE DE LA CONSERVATION DE L'ÉNERGIE, DANS LES SENS QUI VIENNENT D'ÊTRE DÉFINIS, MAIS SEULEMENT DANS LES SENS QUI SERONT DÉFINIS AU PROCHAIN CHAPITRE.**

§ 10. — *Stabilité de l'équilibre.*

Supposons encore que toutes les forces auxquelles est soumis un certain système matériel admettent un potentiel Ω ; l'équation (14) sera applicable à ce système. Lejeune-Dirichlet a montré ⁽¹⁾ que, de cette équation, on pouvait déduire très rigoureusement la conséquence suivante :

⁽¹⁾ LEJEUNE-DIRICHLET, *Journal de Crelle*, t. XXII, p. 85, 1846.

Pour qu'un état déterminé du système soit un état d'équilibre stable, il suffit qu'en cet état le potentiel Ω prenne une valeur plus petite qu'en tout état voisin.

Nous admettrons que cette condition est en même temps nécessaire pour la stabilité de l'équilibre, bien que la démonstration de cette réciproque prête à certaines objections.

Supposons le système défini par n variables indépendantes $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Pour chercher les valeurs de $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, qui correspondent à un état d'équilibre stable du système, nous sommes ramenés à chercher les valeurs de $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, qui rendent Ω minimum. La théorie des maxima et minima des fonctions de plusieurs variables nous apprend à traiter un semblable problème.

Pour qu'un système de valeurs de $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, rende Ω minimum, il faut et il suffit, en général :

1° Que ce système de valeurs vérifie les équations

$$(15) \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \beta} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = 0;$$

2° Que la somme

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \alpha^2} a^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \beta^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \lambda^2} l^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial \nu} mn$$

prenne une valeur positive lorsqu'on y remplace $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, par le système de valeurs dont il s'agit, et les variables a, b, \dots, l , par n'importe quel système de valeurs autres que :

$$a = 0, \quad b = 0, \quad \dots, \quad l = 0.$$

Dans cette somme, le symbole $\sum \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial \nu} mn$ a le sens suivant :

Parmi les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, on en prend deux, distinctes l'une de l'autre, μ et ν ; parmi les variables a, b, \dots, l , on prend les deux variables m, n , qui correspondent respectivement à μ, ν . On forme le produit $\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial \nu} mn$. On forme tous les produits analogues, distincts les uns des autres et on en fait la somme.

Nous laissons de côté le cas exceptionnel où l'on aurait

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \alpha^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \beta^2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \lambda^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial \nu} = 0.$$

Dans les équations (13), on reconnaît ce que deviennent les équations d'équilibre (11), lorsque toutes les forces qui sollicitent le système admettent un potentiel.

Appliquons la proposition que nous venons d'énoncer à un système soumis uniquement à l'action de la pesanteur.

Nous avons vu au § 5 que, dans ce cas, le potentiel avait pour valeur

$$\Omega = \mathfrak{M}g (Z - \mathfrak{Z}),$$

\mathfrak{M} étant la masse du corps; g , l'intensité de la pesanteur; Z , la cote du centre de gravité; \mathfrak{Z} , une constante arbitraire. \mathfrak{M} , g , sont essentiellement positifs; Ω est donc minimum en même temps que Z ; on retrouve ainsi cette proposition de Torricelli, dont le rôle a été grand dans le développement de la Mécanique :

Un système pesant est en équilibre stable lorsque son centre de gravité est le plus bas possible.

LIVRE PREMIER

LES PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE PREMIER

LE PRINCIPE DE LA CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

§ 1. — *L'équivalent mécanique de la chaleur.*

La Mécanique, telle que le xviii^e siècle l'a constituée, est une science incomplète; parmi les modifications que les corps peuvent éprouver, elle ne considère que leurs changements de forme et de position dans l'espace, sans s'occuper des autres changements qui peuvent s'y produire : *changements de qualités* telles que la température ; *changements d'état physique* ou *chimique*, fusion, vaporisation, combinaison, dissociation, dissolution; de plus, elle laisse entièrement de côté un élément important : la *quantité de chaleur* dégagée par un corps qui se transforme. La Thermodynamique se propose de compléter l'ancienne Mécanique et de faire connaître sous une forme plus compréhensive les lois qui régissent les transformations du monde matériel. Nous allons passer en revue, d'une manière sommaire, les principes généraux de cette science.

L'état d'un système sera, en Thermodynamique, défini par un certain nombre de variables; ces variables désigneront non seulement la forme et la position des diverses parties du système, mais encore toute espèce de qualités et de propriétés de ce système; c'est ainsi que, parmi ces variables, nous ferons figurer la température \mathfrak{t} lue sur un thermomètre quelconque, variable qui jouera souvent un rôle spécial; les autres variables indépendantes seront désignées par α , β , ..., λ .

Le système est soumis à l'action de corps qui lui sont extérieurs. Si l'on suppose que les variables α , β , ..., λ , \mathfrak{t} , subissent des variations *réelles* ou *virtuelles* $d\alpha$, $d\beta$, ..., $d\lambda$, $d\mathfrak{t}$, les actions extérieures effectuent

un travail élémentaire :

$$(1) \quad d\mathfrak{E} = Adx + Bd\beta + \dots + Ld\lambda + \Theta d\mathfrak{S}.$$

Nous *admettrons* que l'on peut toujours choisir les variables x, β, \dots, λ , de telle sorte que la quantité Θ soit constamment nulle. Nous dirons alors que le système de variables $x, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{S}$, constitue un système de *variables normales*. Lorsque l'état du système est défini au moyen de variables normales, l'égalité (1) prend la forme :

$$(2) \quad d\mathfrak{E} = Adx + Bd\beta + \dots + Ld\lambda.$$

Si la température \mathfrak{S} varie seule, sans que les autres variables normales éprouvent aucun changement, les forces extérieures n'effectuent aucun travail.

Imaginons qu'un système éprouve une certaine suite de modifications ; supposons ces modifications telles qu'elles fassent reprendre à chacune des variables $x, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{S}$, sa valeur initiale ; durant cette suite de modifications, les forces extérieures appliquées au système ont effectué un certain travail \mathfrak{E} ; la force vive du système a passé de la valeur \mathfrak{C}_0 à la valeur \mathfrak{C}_1 ; enfin, le système a dégagé une certaine quantité de chaleur Q .

Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail consiste dans la proposition suivante, vérifiée par l'ensemble de ses conséquences expérimentales :

La somme $(\mathfrak{E} + \mathfrak{C}_0 - \mathfrak{C}_1)$ du travail des forces extérieures et de la diminution de force vive est proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée Q :

$$(3) \quad \mathfrak{E} + \mathfrak{C}_0 - \mathfrak{C}_1 = EQ,$$

le coefficient de proportionnalité E étant une quantité positive indépendante de la nature du système et des modifications qu'il a subies.

Cette constante E se nomme *l'équivalent mécanique de la chaleur*.

Il est facile d'imaginer des dispositifs expérimentaux qui réalisent à peu près les conditions dans lesquelles l'égalité (3) est applicable, et qui soient tels que l'on puisse mesurer approximativement les trois quantités \mathfrak{E} , $(\mathfrak{C}_0 - \mathfrak{C}_1)$, Q ; on pourra alors connaître la valeur de E .

Des expériences de ce genre, faites en premier lieu par Joule et par Colding, puis par un grand nombre d'autres expérimentateurs, sont décrites dans tous les traités de physique. Elles ont donné pour E , dans le système d'unités : *mètre, kilogramme-force, seconde, grande calorie*,

un nombre voisin de 425; dans le système *centimètre, gramme-masse, seconde, petite calorie*, ce nombre prend la valeur 41.692.500.

La concordance des résultats obtenus par les diverses méthodes qui ont servi à déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur fournit une vérification concluante de l'hypothèse de l'équivalence de la chaleur et du travail.

La loi de l'équivalence de la chaleur et du travail, énoncée par Sadi Carnot dans des notes demeurées inédites, fut, pour la première fois, proclamée dans un écrit publié par Robert Mayer en 1842.

§ 2. — *Le principe de la conservation de l'énergie.*

L'égalité (3), qui exprime la loi de l'équivalence de la chaleur et du travail, n'est applicable qu'à une suite de modifications qui ramène les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta$, à leurs valeurs initiales; il est évidemment fort utile de s'affranchir de cette restriction; aussi Clausius, en 1850, a-t-il proposé de substituer à la loi précédente un principe plus général, dont cette loi n'est qu'un cas particulier; ce principe hypothétique, dont les conséquences éloignées peuvent seules être soumises au contrôle de l'expérience, s'énoncera de la manière suivante :

A chaque système matériel, on peut faire correspondre une fonction continue et uniforme $U(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta)$ des variables qui définissent l'état de ce système. Cette fonction est telle que, dans une modification qui fait passer les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta$, des valeurs $\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, \vartheta_0$, aux valeurs $\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, \vartheta_1$, on ait l'égalité :

$$(4) \quad \mathcal{C} + \mathcal{Q}_0 - \mathcal{Q}_1 = EQ + E [U(\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, \vartheta_1) - U(\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, \vartheta_0)].$$

Cette fonction $U(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta)$ a reçu le nom d'*énergie interne* du système; l'égalité (4) constitue l'expression algébrique du *Principe de la conservation de l'énergie*.

Il est aisé de voir que l'égalité (4) demeurerait exacte si l'on remplaçait la fonction U par la fonction $U' = U + C$, où C est une constante quelconque; par conséquent, *l'énergie interne n'est déterminée qu'à une constante près*.

Si l'on fait

$$\alpha_1 = \alpha_0, \quad \beta_1 = \beta_0, \quad \dots, \quad \lambda_1 = \lambda_0, \quad \vartheta_1 = \vartheta_0,$$

l'égalité (4) redonne l'égalité (3); la loi de l'équivalence de la chaleur

et du travail est donc un cas particulier du principe de la conservation de l'énergie.

§ 3. — *Propriétés d'un système en équilibre.*

Le mot en *équilibre* a, en Thermodynamique, un sens plus large qu'en Mécanique. En Mécanique, on dit qu'un système est en équilibre lorsque chacune des parties qui le composent demeure immobile. En Thermodynamique, un système est dit en équilibre lorsque chacune de ses parties garde, non seulement une position, mais encore un état et des qualités invariables. Nous allons étudier tout particulièrement les propriétés des systèmes en équilibre thermodynamique.

Considérons un système dans un état d'équilibre et imposons-lui une modification virtuelle, c'est-à-dire une modification compatible avec les conditions, géométriques ou autres, que lui impose sa définition; dans une semblable modification, la force vive est constamment nulle.

L'égalité (4), appliquée à une semblable modification, devient donc :

$$(5) \quad d\bar{e} = EdQ + EdU,$$

en désignant par $d\bar{e}$ le travail virtuel élémentaire accompli durant cette modification, et par dQ la quantité de chaleur élémentaire dégagée dans la même modification.

Pour pousser plus avant les conséquences de cette égalité (5), nous ferons certaines hypothèses au sujet du système que nous étudions; nous admettrons que les conditions nécessaires et suffisantes pour que le système soit en équilibre s'expriment de la manière suivante :

1° Les corps extérieurs ont la même température que le système;

2° Les actions extérieures A, B, ..., L, Θ, sont déterminées *sans ambiguïté* en fonctions des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}$, par des *équations d'équilibre* :

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = f_{\alpha}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}), \\ B = f_{\beta}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}), \\ \dots \\ L = f_{\lambda}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}), \\ \Theta = f_{\mathfrak{E}}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}). \end{array} \right.$$

Il est d'autant plus essentiel de remarquer la seconde hypothèse que la théorie, fondée sur cette hypothèse, que nous allons développer, se heurte à des CONTRADICTIONS EXPÉRIMENTALES et que, pour éviter ces

contradictions, nous serons amenés à RENONCER A CETTE HYPOTHÈSE. (V. Livre II, chapitre 1.)

Considérons les fonctions des seules variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}$, que définissent les égalités :

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_\alpha = \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{f_\alpha}{E}, \quad \dots, \quad R_\lambda = \frac{\partial U}{\partial \lambda} - \frac{f_\lambda}{E}, \\ c = \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{E}} - \frac{f_\mathfrak{E}}{E}. \end{array} \right.$$

L'égalité (5) devient, en tenant compte des égalités (4) et (6) :

$$(8) \quad dQ = - (R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \dots + R_\lambda d\lambda + c d\mathfrak{E}).$$

Les quantités $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, c$, portent le nom de coefficients calorifiques du système en équilibre ; le coefficient c a reçu le nom de *capacité calorifique relative au système de variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}$* .

§ 4. — *Passage d'un système de variables normales au système inverse.*

Imaginons que l'état du système étudié soit défini au moyen de variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}$. Dans ce cas, la quantité Θ est identiquement nulle, en sorte que les conditions d'équilibre (6) se réduisent à :

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = f_\alpha (\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}), \\ B = f_\beta (\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}), \\ \dots \\ L = f_\lambda (\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}). \end{array} \right.$$

On peut supposer les équations (9) résolues par rapport à $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, sous la forme :

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = h_A (A, B, \dots, L, \mathfrak{E}), \\ \beta = h_B (A, B, \dots, L, \mathfrak{E}), \\ \dots \\ \lambda = h_L (A, B, \dots, L, \mathfrak{E}). \end{array} \right.$$

Ces équations définissent les valeurs que prennent, à la température \mathfrak{E} , les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, lorsque le système est maintenu en équilibre par les actions extérieures A, B, \dots, L . Elles permettent de prendre $A, B, \dots, L, \mathfrak{E}$, pour variables propres à définir l'état du système *supposé en équilibre* ; nous nommerons ces nouvelles variables les *variables inverses* des variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}$.

Les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta$, définissent sans ambiguïté, par hypothèse, l'état du système. Il peut fort bien se faire que les fonctions h_A, h_B, \dots, h_L , ne soient pas des *fonctions uniformes* des variables $A, B, \dots, L, \vartheta$. A un même système de valeurs de $A, B, \dots, L, \vartheta$, peuvent correspondre plusieurs systèmes de valeurs de $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, et, partant, plusieurs états du système étudié. Cette remarque aura son importance lorsque nous traiterons de la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux [Livre IV, chapitres I et II].

Si les nouvelles variables $A, B, \dots, L, \vartheta$, varient de $dA, dB, \dots, dL, d\vartheta$, les anciennes variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, varient de

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} d\alpha = \frac{\partial h_A}{\partial A} dA + \dots + \frac{\partial h_A}{\partial L} dL + \frac{\partial h_A}{\partial \vartheta} d\vartheta, \\ \dots \\ d\lambda = \frac{\partial h_L}{\partial A} dA + \dots + \frac{\partial h_L}{\partial L} dL + \frac{\partial h_L}{\partial \vartheta} d\vartheta \end{array} \right.$$

et le travail élémentaire

$$d\bar{c} = Ad\alpha + Bd\beta + \dots + Ld\lambda$$

effectué par les actions extérieures peut se mettre sous la forme

$$(12) \quad d\bar{c} = \mathfrak{A}dA + \dots + \mathfrak{L}dL + \theta d\vartheta,$$

$\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \dots, \mathfrak{L}, \theta$, étant donnés par les égalités :

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{A} = A \frac{\partial h_A}{\partial A} + B \frac{\partial h_B}{\partial A} + \dots + L \frac{\partial h_L}{\partial A}, \\ \dots \\ \mathfrak{L} = A \frac{\partial h_A}{\partial L} + B \frac{\partial h_B}{\partial L} + \dots + L \frac{\partial h_L}{\partial L}, \\ \theta = A \frac{\partial h_A}{\partial \vartheta} + B \frac{\partial h_B}{\partial \vartheta} + \dots + L \frac{\partial h_L}{\partial \vartheta}. \end{array} \right.$$

Ces égalités (13) permettent de former l'expression du travail élémentaire des actions extérieures relatives aux nouvelles variables. La quantité θ n'est pas, en général, égale à 0; les variables inverses d'un système de variables normales ne sont donc pas, en général, des variables normales. C'est une remarque dont nous aurons plusieurs fois à faire usage.

La quantité de chaleur dQ , dégagée dans une modification élémen-

taire, a pour valeur :

$$dQ = -(R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \dots + R_\lambda d\lambda + c d\varepsilon).$$

Cette quantité peut encore s'écrire, en vertu des égalités (11),

$$(14) \quad dQ = -(\mathfrak{R}_A dA + \mathfrak{R}_B dB + \dots + \mathfrak{R}_L dL + \gamma d\varepsilon),$$

si l'on pose :

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{R}_A = R_\alpha \frac{\partial h_A}{\partial A} + R_\beta \frac{\partial h_B}{\partial A} + \dots + R_\lambda \frac{\partial h_L}{\partial A}, \\ \dots \\ \mathfrak{R}_L = R_\alpha \frac{\partial h_A}{\partial L} + R_\beta \frac{\partial h_B}{\partial L} + \dots + R_\lambda \frac{\partial h_L}{\partial L}, \\ \gamma = R_\alpha \frac{\partial h_A}{\partial \varepsilon} + R_\beta \frac{\partial h_B}{\partial \varepsilon} + \dots + R_\lambda \frac{\partial h_L}{\partial \varepsilon} + c. \end{array} \right.$$

$\mathfrak{R}_A, \mathfrak{R}_B, \dots, \mathfrak{R}_L, \gamma$, sont les coefficients calorifiques relatifs au nouveau système de variables ; les égalités (15) permettent de les calculer lorsqu'on connaît les coefficients calorifiques relatifs au premier système de variables.

Inversement, si l'on connaît les coefficients $\mathfrak{R}_A, \mathfrak{R}_B, \dots, \mathfrak{R}_L, \gamma$, on déterminera les coefficients $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, c$, par les relations :

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_\alpha = \mathfrak{R}_A \frac{\partial f_\alpha}{\partial \alpha} + \mathfrak{R}_B \frac{\partial f_\beta}{\partial \alpha} + \dots + \mathfrak{R}_L \frac{\partial f_\lambda}{\partial \alpha}, \\ \dots \\ R_\lambda = \mathfrak{R}_A \frac{\partial f_\alpha}{\partial \lambda} + \mathfrak{R}_B \frac{\partial f_\beta}{\partial \lambda} + \dots + \mathfrak{R}_L \frac{\partial f_\lambda}{\partial \lambda}, \\ c = \mathfrak{R}_A \frac{\partial f_\alpha}{\partial \varepsilon} + \mathfrak{R}_B \frac{\partial f_\beta}{\partial \varepsilon} + \dots + \mathfrak{R}_L \frac{\partial f_\lambda}{\partial \varepsilon} + \gamma. \end{array} \right.$$

§ 5. — *Application des considérations précédentes aux fluides homogènes, soumis à une pression normale et uniforme.*

Considérons une masse M d'un fluide homogène. Nous regarderons l'état de ce fluide comme entièrement défini lorsqu'on connaîtra son volume spécifique v et sa température ε .

Nous supposerons que ce fluide soit soumis à des actions extérieures qui n'ont d'autre effet que d'exercer à sa surface une pression normale et uniforme P .

Nous avons vu (Introduction, § 4, p. 13) que, dans ce cas, le travail élémentaire des actions extérieures avait pour expression :

$$d\mathfrak{E} = - PdV,$$

V étant le volume total du système. On a, d'ailleurs,

$$V = Mv, \quad dV = Mdv,$$

en sorte que l'on peut écrire :

$$d\mathfrak{E} = - PMdv.$$

Cette formule nous apprend, en premier lieu, que l'action extérieure relative à la variable v a pour valeur ($- PM$); en second lieu, comme aucun terme en $d\mathfrak{E}$ ne figure dans l'expression de $d\mathfrak{E}$, nous voyons que les variables choisies sont des *variables normales*.

L'équation d'équilibre du système sera de la forme :

$$(17) \quad P = \varphi(v, \mathfrak{E}).$$

Lorsqu'il sera possible de faire l'étude expérimentale de la compressibilité du fluide à température constante et l'étude expérimentale de la dilatation du fluide sous pression constante, on pourra déterminer la forme de la fonction φ . L'équation (17), que l'on nomme parfois *l'équation caractéristique* du fluide, sera alors une donnée de l'expérience.

Supposons que le volume spécifique croisse de dv et la température de $d\mathfrak{E}$; le système dégage une quantité de chaleur qui, toutes choses égales d'ailleurs, est proportionnelle à M ; c'est une conséquence évidente de l'homogénéité du fluide. On peut donc écrire :

$$(18) \quad dQ = - M [l(v, \mathfrak{E})dv + c(v, \mathfrak{E})d\mathfrak{E}].$$

Les quantités $l(v, \mathfrak{E})$ et $c(v, \mathfrak{E})$ sont les coefficients calorifiques de l'unité de masse du fluide dans l'état d'équilibre; la quantité $l(v, \mathfrak{E})$ a reçu le nom de *chaleur de dilatation* du fluide; la quantité $c(v, \mathfrak{E})$ a reçu le nom de *chaleur spécifique sous volume constant* du fluide.

On peut supposer qu'au lieu de prendre pour variables indépendantes les variables normales v et \mathfrak{E} , on prenne pour variables indépendantes les variables inverses P et \mathfrak{E} ; il suffira de remplacer v par

son expression en fonction de P et de ϑ déduite de l'équation (17) :

$$(19) \quad v = \psi (P, \vartheta).$$

Cette équation, différenciée, nous donne :

$$dv = \frac{\partial \psi}{\partial P} dP + \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} d\vartheta.$$

en sorte que l'expression du travail élémentaire de la pression extérieure devient :

$$d\bar{c} = - MP \frac{\partial \psi}{\partial P} dP - MP \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} d\vartheta.$$

Aucune des quantités, M, P, $\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}$, n'est, en général, égale à 0 ; le terme en $d\vartheta$ ne fait donc pas défaut dans cette expression, et les nouvelles variables ne sont pas des variables normales.

Lorsqu'on fait usage de ce nouveau système de variables, on écrit l'expression du dégagement de chaleur élémentaire sous la forme :

$$(20) \quad dQ = - M [h(P, \vartheta) dP + C(P, \vartheta) d\vartheta].$$

Le coefficient C (P, ϑ) porte le nom de *chaleur spécifique sous pression constante* du fluide ; le coefficient h (P, ϑ) n'a pas reçu de nom particulier.

Les relations générales (15) donnent ici :

$$(21) \quad h = l \frac{\partial \psi}{\partial P}, \quad C = l \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + c.$$

Les relations générales (16) donnent de même :

$$(22) \quad l = h \frac{\partial \varphi}{\partial v}, \quad c = h \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + C.$$

Ces formules (21) et (22) permettent de passer aisément des coefficients calorifiques relatifs à l'un des systèmes de variables aux coefficients calorifiques relatifs à l'autre système.

On peut les démontrer directement.

Les égalités (17) et (19), différenciées, donnent les égalités :

$$(19 \text{ bis}) \quad dv = \frac{\partial \psi}{\partial P} dP + \frac{\partial \psi}{\partial \xi} d\xi,$$

$$(17 \text{ bis}) \quad dP = \frac{\partial \varphi}{\partial v} dv + \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} d\xi.$$

Les égalités (18) et (19 bis) donnent :

$$(20 \text{ bis}) \quad dQ = -Ml \frac{\partial \psi}{\partial P} dP - M \left(l \frac{\partial \psi}{\partial \xi} + c \right) d\xi.$$

Les égalités (20) et (17 bis) donnent :

$$(18 \text{ bis}) \quad dQ = -Mh \frac{\partial \varphi}{\partial v} dv - M \left(h \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + C \right) d\xi.$$

En identifiant les expressions (20) et (20 bis) de dQ , on retrouve les égalités (21); en identifiant les expressions (18) et (18 bis) de dQ , on retrouve les égalités (22).

§ 6. — *D'un nouveau système de variables, spécial aux fluides homogènes. Détente adiabatique de ces fluides.*

Résolvons l'équation (17) par rapport à ξ sous la forme :

$$(23) \quad \xi = \chi(v, P);$$

ξ s'exprimant en fonction de v , P , on voit que l'on peut prendre v et P pour variables propres à définir l'état du fluide; toutefois, ce système de variables ne définirait pas *sans ambiguïté* l'état d'un fluide, tel que l'eau, qui présenterait un maximum de densité; un même système de valeurs des variables P et v pourrait correspondre à deux valeurs distinctes de ξ .

Ce nouveau système de variables est particulier aux systèmes complètement définis par la température ξ et *une seule* autre variable normale x ; il ne se présente plus dans les cas plus généraux.

Si l'on prend pour variables v et P , on aura, en vertu de l'égalité (23),

$$(23 \text{ bis}) \quad d\xi = \frac{\partial \chi}{\partial P} dP + \frac{\partial \chi}{\partial v} dv.$$

L'égalité (18) pourra alors s'écrire :

$$(24) \quad dQ = -M \left(l + c \frac{\partial I}{\partial v} \right) dv - Mc \frac{\partial I}{\partial P} dP.$$

L'égalité (20) pourra s'écrire de même :

$$(24 \text{ bis}) \quad dQ = -MC \frac{\partial I}{\partial v} dv - M \left(h + C \frac{\partial I}{\partial P} \right) dP.$$

Ces expressions (24) et (24 bis) doivent être identiques. Si donc on désigne par $\lambda(v, P)$, $k(v, P)$ ce que deviennent les quantités

$$(25) \quad \lambda = l + c \frac{\partial I}{\partial v} = C \frac{\partial I}{\partial v},$$

$$(26) \quad k = c \frac{\partial I}{\partial P} = h + C \frac{\partial I}{\partial P},$$

lorsqu'on y remplace \mathfrak{S} par son expression (23) en fonction de v et de P , on pourra écrire :

$$(27) \quad dQ = -M [\lambda(v, P) dv + k(v, P) dP].$$

$\lambda(v, P)$, $k(v, P)$ sont les coefficients calorifiques, relatifs aux nouvelles variables v et P . Les égalités (25) et (26) permettent de les calculer lorsque l'on connaît soit les coefficients calorifiques relatifs aux variables normales v et \mathfrak{S} , soit les coefficients calorifiques relatifs aux variables inverses P et \mathfrak{S} .

Les égalités (25) et (26) conduisent à une conséquence importante.

La seconde des égalités (25) et la première des égalités (26) nous donnent :

$$(28) \quad \frac{\lambda}{k} = \frac{C}{c} \frac{\frac{\partial I}{\partial v}}{\frac{\partial I}{\partial P}}$$

Cette égalité peut s'interpréter autrement :

Supposons que l'on maintienne constante la température \mathfrak{S} du fluide; pour que le volume spécifique de ce fluide croisse de dv , il faudra augmenter la pression d'une quantité que nous pouvons désigner par $\left(\frac{dP}{dv}\right)_{\mathfrak{S}}$. La quantité $-\left(\frac{dP}{dv}\right)_{\mathfrak{S}}$ est le *coefficient de détente isother-*

mique du fluide. L'égalité (23 bis) nous donne immédiatement

$$(29) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial P} \left(\frac{dP}{dv} \right)_{\mathfrak{P}} + \frac{\partial \lambda}{\partial v} = 0.$$

Supposons maintenant le fluide maintenu en équilibre dans une enveloppe imperméable à la chaleur ; toute transformation élémentaire de ce fluide entraîne un dégagement de chaleur égal à 0 ; une semblable transformation est dite *adiabatique*.

Une transformation adiabatique entraîne, en général, une variation de température.

Si, dans une transformation adiabatique, le volume spécifique du fluide croît de dv , la pression croît d'une quantité que nous pouvons désigner par $\left(\frac{dP}{dv} \right)_Q dv$. La quantité $-\left(\frac{dP}{dv} \right)_Q$ porte le nom de *coefficient de détente adiabatique du fluide*. L'égalité (27) nous donne immédiatement

$$(30) \quad k \left(\frac{dP}{dv} \right)_Q + \lambda = 0.$$

Les égalités (28), (29) et (30) nous donnent l'égalité suivante :

$$(31) \quad \left(\frac{dP}{dv} \right)_Q = \frac{C}{c} \left(\frac{dP}{dv} \right)_{\mathfrak{P}}.$$

Le coefficient de détente adiabatique d'un fluide est au coefficient de détente isothermique comme la chaleur spécifique sous pression constante est à la chaleur spécifique sous volume constant.

Ce beau théorème est dû à Recch (1).

Ce théorème fournit une méthode expérimentale schématique susceptible de déterminer, pour un fluide aériforme, la valeur du rapport $\frac{C}{c}$; cette méthode est voisine de celle qui a été mise en pratique, d'abord par Desormes et Clément, en 1812, puis par plusieurs autres physiciens.

Un récipient R (fig. 3) renferme le fluide sur lequel on veut opérer ; ce récipient communique avec un manomètre et est fermé par un piston II. La pression initiale dans le récipient a une valeur P_0 .

On soulève rapidement le piston II, de manière à faire croître d'une petite quantité u le volume du récipient ; si M est la masse du gaz, le

(1) REECH, *Théorie des Machines motrices et des Effets mécaniques de la Chaleur*, p. 38.

volume spécifique de cette masse croit de $\frac{u}{M}$. On voit aussitôt la pression s'abaisser dans le manomètre à la valeur P_1 . Si l'opération a été

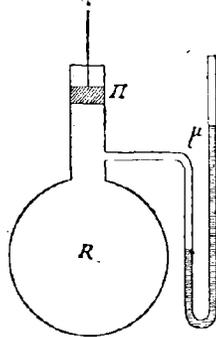


FIG. 3.

rapide, on peut admettre qu'aucun échange sensible de chaleur n'a eu lieu entre le gaz et le milieu ambiant, en sorte que l'on a :

$$(32) \quad P_1 - P_0 = \left(\frac{dP}{dv}\right)_Q \frac{u}{M}$$

Si l'on abandonne alors le gaz à lui-même, il se réchauffe au contact des corps qui l'avoisinent jusqu'à reprendre la température ambiante ; la pression dans le manomètre remonte à la valeur P_2 ; $(P_2 - P_0)$ est l'accroissement (négatif, d'ailleurs) que subit la pression lorsqu'on fait croître de u le volume occupé par le gaz, sans changer la température, en sorte que l'on a

$$(33) \quad P_2 - P_0 = \left(\frac{dP}{dv}\right)_T \frac{u}{M}$$

Les égalités (32) et (33) nous donnent :

$$\frac{P_1 - P_0}{P_2 - P_0} = \frac{\left(\frac{dP}{dv}\right)_Q}{\left(\frac{dP}{dv}\right)_T}$$

ou bien, en vertu de l'égalité (31), qui exprime le théorème de Reech,

$$\frac{P_1 - P_0}{P_0 - P_2} = \frac{C}{c},$$

d'où un moyen de mesurer le rapport $\frac{C}{c}$.

Desormes et Clément, ainsi que les expérimentateurs qui leur ont succédé, n'employaient pas un piston pour comprimer ou détendre l'air que renferme le ballon ; ils renfermaient dans le ballon de l'air raréfié, s'ils voulaient produire une compression adiabatique, ou de l'air comprimé, s'ils voulaient produire une détente adiabatique, et ils produisaient la compression ou la détente en mettant un instant le ballon en communication avec l'air extérieur.

L'expérience ainsi réalisée est très complexe ; il est difficile de l'analyser sans supposer connue l'équation caractéristique du fluide étudié. Le dispositif précédent donne, au contraire, un résultat dont la signification est dégagée de toute hypothèse sur la loi de compressibilité et de dilatation du fluide étudié ; il a été imaginé, comme application du théorème de Reech, par J. Moutier ⁽¹⁾ ; il a été réalisé récemment par M. Maneuvrier ⁽²⁾.

Le théorème de Reech conduit à une autre conséquence remarquable lorsqu'on l'applique à la vitesse de propagation du son dans un gaz.

Newton, en supposant que la température des divers éléments d'une masse gazeuse ne variait pas par l'effet des vibrations sonores, avait obtenu l'expression suivante de la vitesse du son dans un gaz :

$$(34) \quad v_n = \sqrt{-v^2 \left(\frac{dP}{dv} \right)_s}.$$

Comparée à l'expérience, cette formule donnait des résultats notablement trop faibles.

Laplace proposa de regarder comme adiabatique les condensations et les détentes qu'éprouve alternativement chaque élément d'une masse d'air où le son se propage. Il parvint ainsi à la formule suivante pour l'expression de la vitesse du son :

$$(35) \quad v = \sqrt{-v^2 \left(\frac{dP}{dv} \right)_a}.$$

En vertu du théorème de Reech, exprimé par l'égalité (31), l'égalité (35) devient :

$$(36) \quad v = \sqrt{-v^2 \frac{C}{c} \left(\frac{dP}{dv} \right)_s}.$$

(1) J. MOUTIER, *Bulletin de la Société philomathique*. Séance du 22 mai 1880. — *Cours de physique*, t. II, p. 49.

(2) MANEUVRIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. VI, p. 321, 1895.

ou bien encore, en vertu de l'égalité (34),

$$(37) \quad V = V_n \sqrt{\frac{C}{c}}.$$

La vitesse de propagation du son est égale à la vitesse newtonienne, multipliée par la racine carrée du rapport des chaleurs spécifiques du gaz, sous pression constante et sous volume constant.

Cette proposition avait été obtenue par Laplace, en appliquant au gaz les lois de Mariotte et de Gay-Lussac; elle est indépendante de l'équation caractéristique du fluide.

Lorsqu'on connaît l'équation caractéristique d'un fluide, la formule (36) ramène la détermination du rapport $\frac{C}{c}$ pour ce fluide à la détermination de la vitesse avec laquelle le son s'y propage; c'est une des méthodes les plus employées pour déterminer la valeur de $\frac{C}{c}$.

Nous reviendrons plus tard sur les résultats de ces déterminations.

§ 7.— *Des systèmes soumis à une pression normale et uniforme.*

Ce que nous venons de dire des corps homogènes entièrement définis par leur volume spécifique v et leur température ε nous amène à étudier une catégorie de systèmes qui a une grande importance au point de vue des applications de la Thermodynamique; c'est à ce genre de systèmes que nous aurons le plus souvent affaire.

Imaginons un système formé d'une ou de plusieurs parties séparément homogènes; pour fixer les idées, sans cependant restreindre outre mesure la généralité des raisonnements, nous supposerons que ces parties soient au nombre de deux, et nous les désignerons par les indices 1 et 2.

Ce système est défini par sa température ε et un certain nombre de variables normales, parmi lesquelles se trouvent les volumes spécifiques v_1, v_2 , des deux corps 1 et 2; $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, sont les autres variables qui achèvent de faire connaître la constitution du système: les grandeurs M_1, M_2 , des masses des corps 1 et 2, leur état physique et chimique, etc.

Prenons quelques exemples:

1° Soit un mélange homogène d'oxygène, d'hydrogène et de vapeur d'eau; l'état d'un semblable mélange sera complètement défini, si à

l'indication de sa température ϑ et de son volume spécifique v , on joint la connaissance du rapport entre la masse de vapeur d'eau que le système renferme et la masse de vapeur d'eau qu'il renfermerait si la combinaison était aussi complète que possible ;

2° Un système renferme une masse d'eau homogène et une masse homogène de vapeur d'eau ; la masse totale du système étant donnée, l'état du système sera entièrement déterminé si l'on connaît la température, le volume spécifique de la vapeur, le volume spécifique de l'eau liquide, le rapport de la masse de vapeur à la masse du liquide ;

3° Un système renferme du sel et une dissolution de ce sel dans l'eau ; la masse du dissolvant et la masse totale du sel étant des constantes, l'état de ce système sera entièrement défini par les variables suivantes : la température, le volume spécifique du sel, le volume spécifique de la dissolution, la concentration de la dissolution ;

4° Un système renferme une certaine masse d'éther et une certaine masse d'eau mélangées ; le mélange est séparé en deux couches inégalement concentrées ; la masse totale de l'éther et la masse totale de l'eau étant des constantes, l'état du système sera entièrement défini par les variables suivantes : la température, le volume spécifique de la couche supérieure, le volume spécifique de la couche inférieure, la concentration de la couche supérieure, la concentration de la couche inférieure.

Ces exemples ayant éclairé notre pensée, revenons aux considérations générales.

Supposons que le système ne subisse point d'autre action extérieure que celle d'une pression normale et uniforme appliquée aux divers éléments de la surface qui le limite ; soit P la grandeur de cette pression.

L'expression du travail élémentaire des actions extérieures se réduit, dans ce cas, en désignant par V le volume total du système, à

$$d\bar{e} = -PdV.$$

On a, d'ailleurs,

$$V = M_1v_1 + M_2v_2,$$

et, comme nous supposons les masses M_1 , M_2 , connues lorsque l'on connaît les variables α , β , ..., λ , on aura

$$(38) \quad d\bar{e} = -P \left[M_1 dv_1 + M_2 dv_2 + \left(v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \alpha} + v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \alpha} \right) d\alpha + \dots + \left(v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \lambda} + v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \lambda} \right) d\lambda \right].$$

Imaginons, pour un instant, que l'on fixe les valeurs des

variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$; les masses M_1, M_2 auront des valeurs données; les corps 1 et 2 se trouveront chacun dans un état physique et chimique parfaitement déterminé.

Chacun de ces corps, pris dans cet état physique et chimique parfaitement déterminé et, pour l'instant, invariable, admet une équation caractéristique de forme parfaitement déterminée; écrivons les deux équations caractéristiques sous la forme

$$(39) \quad \begin{cases} v_1 = \psi_1(P, \vartheta), \\ v_2 = \psi_2(P, \vartheta). \end{cases}$$

Par exemple un mélange d'oxygène, d'hydrogène et de vapeur d'eau de composition déterminée et invariable, se comprimerait par l'action de la pression et se dilaterait par l'action de la température suivant une loi bien déterminée.

D'ailleurs, les fonctions ψ_1, ψ_2 , changent, en général, avec l'état physique et chimique des corps 1 et 2; ainsi, dans l'exemple que nous venons de citer, le volume spécifique du mélange en équilibre sous la pression P , à la température ϑ , change lorsqu'une partie de l'eau qu'il renferme se dissocie, ou lorsqu'une certaine quantité d'oxygène ou d'hydrogène se combinent; donc, pour connaître la forme des fonctions ψ_1, ψ_2 , il faudra, en général, connaître la valeur des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, ou de quelques-unes d'entre elles; nous pouvons, par conséquent, écrire:

$$\begin{aligned} \psi_1(P, \vartheta) &= \Psi_1(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta), \\ \psi_2(P, \vartheta) &= \Psi_2(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta) \end{aligned}$$

et les équations (39) peuvent être remplacées par les équations

$$(40) \quad \begin{cases} v_1 = \Psi_1(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta), \\ v_2 = \Psi_2(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta). \end{cases}$$

Nous supposons dorénavant que, *durant toutes les modifications du système étudié, les deux volumes spécifiques v_1, v_2 , vérifient constamment ces égalités (40).*

Nous pouvons exprimer cette hypothèse sous une forme plus concrète, qui, malgré une précision moindre, en fera mieux saisir le sens:

Les diverses parties qui composent le système ont, chacune, à chaque instant, la densité qui ferait, à la température considérée, équilibre à la pression extérieure, si on les fixait dans l'état physique et chimique où elles se trouvent à cet instant.

Évidemment, un système doué de cette propriété est une pure abstraction ; les équations (40) ne sont, en général, vérifiées que dans un système dont toutes les variables vérifient toutes les conditions d'équilibre ; mais on en pourrait dire autant d'un système qui se transforme et dont cependant tous les points sont à chaque instant à la même température ; la science ne peut se passer de ces abstractions, images plus ou moins grossières de la réalité. Nous aurons, du reste, à revenir sur cette hypothèse (Livre II, chapitre I, § 7), pour l'envisager à un nouveau point de vue.

Moyennant les égalités (40), que l'on suppose vérifiées à chaque moment de toute modification étudiée, on peut substituer aux variables

$$v_1, v_2, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E},$$

les variables nouvelles :

$$P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}.$$

Si nous posons :

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi = -P \left(M_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial P} + M_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial P} \right), \\ \Lambda = -P \left(M_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial \alpha} + M_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial \alpha} + \Psi_1 \frac{\partial M_1}{\partial \alpha} + \Psi_2 \frac{\partial M_2}{\partial \alpha} \right), \\ \dots \\ L = -P \left(M_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial \lambda} + M_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial \lambda} + \Psi_1 \frac{\partial M_1}{\partial \lambda} + \Psi_2 \frac{\partial M_2}{\partial \lambda} \right), \\ \Theta = -P \left(M_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial \mathfrak{E}} + M_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial \mathfrak{E}} \right), \end{array} \right.$$

l'expression (38) du travail élémentaire des actions extérieures deviendra :

$$(42) \quad d\mathcal{E} = \Pi dP + \Lambda d\alpha + \dots + L d\lambda + \Theta d\mathfrak{E}.$$

Cette forme nous enseigne que *les nouvelles variables ne sont pas, en général, des variables normales.*

L'énergie interne du système était une certaine fonction

$$U(v_1, v_2, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E})$$

des variables normales ; moyennant les égalités (40), elle devient une certaine fonction $\mathcal{U}(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E})$ des nouvelles variables non normales.

Posons :

$$(43) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho_P = \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial P} - \frac{\Pi}{E}, \\ \rho_\alpha = \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \alpha} - \frac{\Lambda}{E}, \quad \dots, \quad \rho_\lambda = \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \lambda} - \frac{L}{E}, \\ C = \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathfrak{S}} - \frac{\Theta}{E}. \end{array} \right.$$

Si le système éprouve une modification élémentaire durant laquelle les égalités (40) demeurent constamment vérifiées *et durant laquelle la force vive demeure invariable*, il dégage une quantité de chaleur :

$$dQ = -(\rho_P dP + \rho_\alpha d\alpha + \dots + \rho_\lambda d\lambda + C d\mathfrak{S}).$$

$\rho_P, \rho_\alpha, \dots, \rho_\lambda, C$, sont les *coefficients calorifiques du système partiellement en équilibre* sous la pression P à la température \mathfrak{S} . En particulier, C est la *capacité calorifique du système sous la pression constante P , dans l'état physique et chimique invariable $\alpha, \beta, \dots, \lambda$* .

Nous allons maintenant reprendre l'étude du même système au moyen d'autres variables.

Soit toujours V le volume total du système. On a

$$M_1 v_1 + M_2 v_2 = V.$$

Si l'on se souvient que v_1 et v_2 vérifient constamment, par hypothèse, les égalités (40), on voit que l'on a constamment :

$$(45) \quad M_1 \Psi_1(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{S}) + M_2 \Psi_2(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{S}) = V.$$

Comme M_1, M_2 , sont des fonctions de $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, cette équation permet d'exprimer P en fonction de $V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{S}$, et de prendre pour nouvelles variables, propres à déterminer l'état du système, les variables :

$$V, \quad \alpha, \quad \beta, \quad \dots, \quad \lambda, \quad \mathfrak{S}.$$

Si l'on remarque que le travail externe a pour expression $-PdV$, on voit que ce nouveau système de variables est un système de variables *normales*.

Si dans l'expression de $\mathcal{V}(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{S})$ on remplace P par son expression en fonction de $V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{S}$, donnée par l'égalité (45), on obtient une certaine fonction

$$u(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{S}).$$

La quantité de chaleur dQ dégagée par le système durant une modification au cours de laquelle les égalités (40) demeurent constamment vérifiées et durant laquelle la force vive ne varie pas a pour valeur :

$$EdQ = - Edu - PdV.$$

Si donc on pose :

$$(46) \quad \left\{ \begin{array}{l} r_V = \frac{\partial u}{\partial V} + \frac{P}{E}, \\ r_\alpha = \frac{\partial u}{\partial \alpha}, \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ r_\lambda = \frac{\partial u}{\partial \lambda}, \\ c = \frac{\partial u}{\partial \mathcal{E}} \end{array} \right.$$

on aura

$$(47) \quad dQ = - (r_V dV + r_\alpha d\alpha + \dots + r_\lambda d\lambda + cd\mathcal{E}).$$

$r_V, r_\alpha, r_\beta, \dots, r_\lambda, c$, sont les *coefficients calorifiques du système partiellement en équilibre* sous le volume V ; en particulier, c est la *capacité calorifique du système sous le volume constant V , pour l'état physique et chimique invariable $\alpha, \beta, \dots, \lambda$.*

Les coefficients $r_V, r_\alpha, \dots, r_\lambda, c$, sont des fonctions des variables $V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathcal{E}$.

Nous aurons souvent à faire usage de ces notions.

CHAPITRE II

LA THERMOCHEMIE

§ 1. — *Théorème fondamental de la thermochimie.*

On admettait, avant la création de la Thermodynamique, que la quantité de chaleur dégagée par un corps ou un système de corps qui passent de l'état initial 0 à l'état final 1, dépendait uniquement de cet état initial et de cet état final, et point de la modification qui reliait le premier au second. Lavoisier et Laplace, dans leur célèbre mémoire sur la chaleur, regardaient cette proposition comme une vérité commune à toutes les théories de la chaleur et la prenaient pour fondement indiscuté de leurs raisonnements; tous les chimistes, après eux, l'acceptaient sans conteste, et, en 1840, G.-H. Hess la soumettait au contrôle de l'expérience.

Cette proposition peut elle être conservée dans la théorie actuelle de la chaleur ?

Supposons que le système passe d'un état initial 0 à un état final 1; nous avons [Chapitre I, égalité (4)] :

$$EQ = (\mathfrak{C}_0 + EU_0) - (\mathfrak{C}_1 + EU_1) + \mathfrak{E}.$$

La quantité $(\mathfrak{C} + EU)$ dépend uniquement de l'état du système; on voit donc que, *pour que la quantité de chaleur dégagée par un système qui subit une modification dépende seulement de l'état initial et du mouvement initial, de l'état final et du mouvement final du système, et point de la voie suivie, il faut et il suffit que le travail externe dépende d'un potentiel.*

C'est Clausius qui, en 1850, dans son premier mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur, mit en évidence cette proposition si contraire aux idées reçues jusque-là.

La proposition admise par Lavoisier et Laplace, vérifiée par G.-H. Hess, et regardée, même aujourd'hui, comme le principe fondamental

de la thermochimie, n'est donc pas vraie en général; toutefois, il est aisé de s'assurer que la plupart des applications qui ont été faites de ce principe l'ont été dans le cas où il est légitime d'en faire usage.

Les systèmes étudiés en thermochimie sont, en général, soumis à deux espèces d'actions extérieures : la pesanteur et une pression normale et uniforme.

Le travail de la pesanteur, durant une modification chimique, est, en général, négligeable; d'ailleurs, la pesanteur dépend d'un potentiel. Quant au travail élémentaire de la pression, il a pour valeur

$$d\mathcal{E} = - PdV,$$

P étant la grandeur de la pression, et V le volume total du système. PdV ne sera pas, en général, une différentielle totale; c'en sera une, cependant, dans deux cas particuliers :

1° Si le volume V demeure invariable dans toutes les modifications considérées; ce sera alors la différentielle totale d'une constante quelconque;

2° Si la pression P demeure invariable dans toutes les modifications considérées; ce sera alors la différentielle totale de la quantité PV .

On voit donc que l'on pourra appliquer le principe fondamental de la thermochimie à des réactions diverses conduisant le système d'un même état initial à un même état final :

1° Si le volume du système est le même dans l'état initial et dans l'état final, et si toutes les modifications étudiées sont accomplies en vase clos;

2° Si toutes les réactions considérées sont accomplies sous une même pression constante, par exemple la pression atmosphérique.

On reconnaît sans peine que la plupart des applications qui ont été faites du principe en question satisfont à l'une ou à l'autre de ces deux conditions soit exactement, soit approximativement; ces applications sont, par là, justifiées.

On remarquera que rien, dans les considérations précédentes, ne suppose le système en équilibre en aucun des états que l'on considère.

En général, la force vive du système dont on étudie une modification, au point de vue thermochimique, est égale à 0 au début et à la fin de la modification; la quantité de chaleur dégagée par la modification est alors la même que si la force vive était nulle pendant toute la durée de la modification.

En général, aussi, les diverses parties homogènes qui composent le système ont, au commencement et à la fin de la modification, les

volumes spécifiques qui feraient équilibre à la pression extérieure, si chacune d'elles était fixée dans son état physique et chimique. Si la modification est produite soit sous pression constante, soit sous volume constant, la quantité de chaleur qu'elle dégage ne dépend que de l'état initial et de l'état final; on peut donc supposer que, pendant toute la durée de la modification, chacune des parties homogènes qui composent le système a , à chaque instant, le volume spécifique qui ferait équilibre à la pression extérieure, si l'on fixait cette partie dans l'état physique et chimique où elle se trouve à cet instant.

C'est sous le bénéfice de ces deux remarques que nous allons démontrer les théorèmes suivants.

§ 2. — *Influence de la température sur la chaleur de transformation sous volume constant.*

Considérons un système tel que ceux que nous avons étudiés au § 7 du chapitre précédent.

Prenons le système sous le volume V , à la température \mathcal{E} , dans un état initial A correspondant à des valeurs $\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0$, des variables qui fixent l'état physique ou chimique du système. Supposons que, sous le volume constant V , à la température \mathcal{E} , le système éprouve une modification qui le fait passer de l'état initial A à un état final B , caractérisé par les valeurs $\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1$, des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$.

Durant cette modification, le système dégage une quantité de chaleur :

$$Q = u(V, \alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, \mathcal{E}) - u(V, \alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, \mathcal{E}),$$

$u(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathcal{E})$ étant l'énergie interne du système exprimée en fonction des variables normales $V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathcal{E}$.

Supposons maintenant que l'on prenne le système à une température \mathcal{E}' , différente de \mathcal{E} , sous le même volume V , en un état initial A' correspondant aux mêmes valeurs $\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0$, des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, que l'état A ; sous le volume constant V , à la température constante \mathcal{E}' , nous le faisons passer à un état final B' correspondant aux mêmes valeurs $\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1$, des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, que l'état B . Durant cette modification, le système dégage une quantité de chaleur :

$$Q' = u(V, \alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, \mathcal{E}') - u(V, \alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, \mathcal{E}').$$

Proposons-nous de déterminer la différence $(Q - Q')$; nous allons,

dans ce but, faire passer le système de l'état A à l'état B' par deux voies distinctes; nous supposons que toutes les modifications considérées ont lieu sous le même volume V; nous écrirons alors que, le long de chacune de ces deux voies, le système a dégagé la même quantité de chaleur.

D'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent, le raisonnement ainsi fait sera légitime.

Première suite de modifications. — Le système passe de l'état A à l'état B en dégageant une quantité de chaleur Q; la température varie ensuite de ϑ à ϑ' , les variables normales gardant les valeurs $\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1$; le volume V du système ne varie pas; si $c(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta)$ désigne la capacité calorifique du système relativement aux variables, V, $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta$, le système dégage une quantité de chaleur

$$Q_1 = - \int_{\vartheta}^{\vartheta'} c(V, \alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, \vartheta) d\vartheta.$$

Après cette modification, il se trouve dans l'état B'. Le système a passé de A en B', sous le volume invariable V, en dégageant une quantité de chaleur

$$(1) \quad q_1 = Q - \int_{\vartheta}^{\vartheta'} c(V, \alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, \vartheta) d\vartheta.$$

Deuxième suite de modifications. — Le système part de l'état A; sa température varie de ϑ à ϑ' , sans que les variables normales $\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0$, changent de valeurs; son volume V demeure alors invariable; il arrive à l'état A' en ayant dégagé une quantité de chaleur

$$Q_0 = - \int_{\vartheta}^{\vartheta'} c(V, \alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, \vartheta) d\vartheta.$$

Il passe ensuite de l'état A' à l'état B' en dégageant une quantité de chaleur Q'. Le système a passé de l'état A à l'état B', sous le volume invariable V, en dégageant une quantité de chaleur

$$(2) \quad q_0 = Q' - \int_{\vartheta}^{\vartheta'} c(V, \alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, \vartheta) d\vartheta.$$

D'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent, nous devons avoir

$$(3) \quad q_0 = q_1.$$

Posons, pour abrégier,

$$(4) \quad \begin{cases} c_0(\vartheta) = c(V, \alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, \vartheta), \\ c_1(\vartheta) = c(V, \alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, \vartheta) \end{cases}$$

et les égalités (1), (2) et (3) nous donneront

$$(5) \quad Q' - Q = \int_{\vartheta}^{\vartheta'} [c_0(\vartheta) - c_1(\vartheta)] d\vartheta.$$

Telle est la formule fondamentale qui relie l'influence que les variations de la température exercent sur la chaleur dégagée par une modification accomplie sous volume constant à l'influence que cette modification exerce sur la valeur de la capacité calorifique sous volume constant. Cette formule, dont nous trouverons de fréquentes applications, a été donnée pour la première fois par G. Kirchhoff (1).

§ 3. — *Influence de la température sur la chaleur de transformation sous pression constante.*

Prenons encore un système tel que ceux qui ont été étudiés au § 7 du chapitre précédent; soient $P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta$, les variables non normales qui définissent l'état de ce système.

Sous la pression constante P , à la température ϑ , nous faisons passer ce système de l'état initial $(\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0)$ à l'état final $(\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1)$; il dégage une quantité de chaleur Q .

Sous la même pression constante P , à la température ϑ' , différente de ϑ , nous le faisons passer de l'état initial $(\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0)$ à l'état final $(\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1)$; il dégage une quantité de chaleur Q' .

Posons, pour abrégier,

$$(6) \quad \begin{cases} C_0(\vartheta) = C(P, \alpha_0, \dots, \lambda_0, \vartheta), \\ C_1(\vartheta) = C(P, \alpha_1, \dots, \lambda_1, \vartheta). \end{cases}$$

(1) G. KIRCHHOFF, *Poggendorff's Annalen*, Bd. CIII, 1838.

En raisonnant comme dans le cas précédent, nous trouverons :

$$(7) \quad Q' - Q = \int_{\vartheta}^{\vartheta'} [C_0(\vartheta) - C_4(\vartheta)] d\vartheta.$$

Cette formule relie l'influence que les variations de température exercent sur la chaleur dégagée par une modification accomplie sous pression constante à l'influence que cette modification exerce sur la valeur de la capacité calorifique sous pression constante.

Donnons, de cette formule, une application très simple :

Le système considéré est formé de deux masses séparément homogènes : de la glace et de l'eau liquide; soient M la masse totale du système et μ la masse de glace qu'il renferme; la masse de l'eau liquide est $(M - \mu)$; l'état du système est entièrement déterminé lorsqu'on se donne la température ϑ , les volumes spécifiques de l'eau liquide et de la glace et la masse μ de la glace; la masse μ joue ici le rôle attribué, dans le cas général, aux variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Le système est soumis à la pression P ; l'eau et la glace ont la densité qu'elles doivent avoir pour faire équilibre à la pression extérieure P , la température étant ϑ ; on peut prendre pour variables propres à définir l'état du système les variables P, μ, ϑ .

Si la masse μ croît de $d\mu$, sous la pression constante P , à la température ϑ , le système dégage une quantité de chaleur $Ld\mu$; à priori, il semble que L doive dépendre des trois variables μ, P, ϑ ; mais il suffit de remarquer que l'état de l'eau qui se congèle et l'état de la glace produite ne dépendent pas de la masse de l'eau ni de la masse de la glace, pour voir que L est une simple fonction des variables P et ϑ ; $L(P, \vartheta)$ est la *chaleur de fusion* sous la pression P , à la température ϑ .

Si, sous la pression constante P , à la température ϑ , la masse μ passe de la valeur μ_0 à la valeur μ_1 , le système dégage une quantité de chaleur :

$$Q = (\mu_1 - \mu_0) L(P, \vartheta).$$

Grâce au phénomène de la surfusion, l'expérience à laquelle s'applique l'analyse précédente peut se répéter sous une même pression P , la pression atmosphérique par exemple, à diverses températures inférieures au point de fusion; répétons-la à la température ϑ' ; elle dégage une quantité de chaleur :

$$Q' = (\mu_1 - \mu_0) L(P, \vartheta').$$

Appliquons la formule (7) à l'évaluation de $Q' - Q$.

Soit $K(P, \vartheta)$ la chaleur spécifique de la glace, à la température ϑ , sous la pression constante P ; soit $\mathcal{X}(P, \vartheta)$, la chaleur spécifique de l'eau dans les mêmes conditions; la capacité calorifique du système à la température ϑ , sous la pression constante P , a pour valeur

$$\mu K(P, \vartheta) + (M - \mu) \mathcal{X}(P, \vartheta).$$

Les égalités (6) deviennent, dans ce cas particulier,

$$\begin{aligned} C_0(\vartheta) &= M\mathcal{X}(P, \vartheta) - \mu_0 [\mathcal{X}(P, \vartheta) - K(P, \vartheta)], \\ C_1(\vartheta) &= M\mathcal{X}(P, \vartheta) - \mu_1 [\mathcal{X}(P, \vartheta) - K(P, \vartheta)]. \end{aligned}$$

L'égalité (7) nous donne, après suppression du facteur $(\mu_1 - \mu_0)$,

$$L(P, \vartheta') - L(P, \vartheta) = \int_{\vartheta}^{\vartheta'} [\mathcal{X}(P, \vartheta) - K(P, \vartheta)] d\vartheta.$$

Les variations de ϑ entre les deux limites ϑ et ϑ' n'ont qu'une très petite influence sur les valeurs de $\mathcal{X}(P, \vartheta)$ et de $K(P, \vartheta)$; l'égalité précédente peut donc être remplacée par l'égalité approchée :

$$L(P, \vartheta') - L(P, \vartheta) = [\mathcal{X}(P, \vartheta) - K(P, \vartheta)] (\vartheta' - \vartheta).$$

Cette formule a été donnée dès 1847 par Person; elle a été vérifiée ensuite par les recherches de Ed. Desains.

CHAPITRE III

LE THÉORÈME DE CARNOT ET LA TEMPÉRATURE ABSOLUE

§ 1. — *Définition d'un cycle.*

Imaginons qu'un système part d'un état initial 0, où les variables qui définissent ses propriétés ont des valeurs $\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, \mathcal{S}_0$ et où les vitesses qui animent ses divers points matériels ont des valeurs v_0, v'_0, \dots . Supposons qu'après une suite de modifications le système revienne à un état identique à son état initial ; les variables qui définissent ses propriétés ont repris les valeurs $\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, \mathcal{S}_0$; les vitesses de ses différents points ont repris les valeurs v_0, v'_0, \dots . On dit alors que le système a parcouru un *cycle fermé* ou simplement un *cycle*.

Il est évident que l'énergie interne du système reprend, après le parcours du cycle, la valeur qu'elle avait au début ; que la force vive du système reprend, à la fin du cycle, la valeur qu'elle avait au début ; si donc on désigne par \mathfrak{E} le travail effectué, durant le parcours du cycle, par les forces extérieures appliquées au système, et par Q la quantité de chaleur dégagée par le système durant le parcours du cycle, le principe de la conservation de l'énergie [chapitre 1, égalité (4)] nous donnera :

$$(1) \quad \mathfrak{E} = EQ.$$

§ 2. — *Définition d'une modification réversible.*

Nous avons maintenant à définir l'une des notions les plus importantes, mais les plus délicates, de la thermodynamique, la notion de *modification réversible*.

Considérons une modification réelle qui fait passer le système étudié

d'un état initial A à un état final Z , par une suite continue d'états intermédiaires B, C, \dots, X, Y ; au moment où le système se trouve en un de ces états, il n'y demeure point, mais passe immédiatement à l'état suivant; aucun de ces états n'est donc un état d'équilibre.

Prenons, par exemple, un poids Π (fig. 4) qui, en une machine d'Atwood, passe du niveau A au niveau Z , sous l'action d'un contrepoids Π' , inférieur à Π ; au moment où le poids Π passe au niveau N , sa vitesse de chute n'est pas nulle; il n'est donc pas en équilibre.

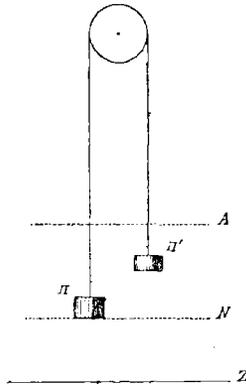


FIG. 4.

Après avoir étudié la modification réelle $ABC\dots XYZ$ du système, nous pouvons étudier d'autres modifications réelles du même système: soient la modification $A'B'C'\dots X'Y'Z'$, puis, la modification $A''B''C''\dots X''Y''Z''$, etc. Nous pouvons nous arranger de telle sorte que chacune des phases de la première modification corresponde à chacune des phases de la deuxième; qu'en deux phases correspondantes, C et C' , par exemple, les propriétés du système, les forces qui le sollicitent, les vitesses qui animent ses différents points, diffèrent aussi peu que nous voudrions; nous aurons ainsi un groupe de modifications se transformant l'une en l'autre d'une manière continue.

Par exemple, notre poids Π peut tomber de A en Z sous l'action d'un contrepoids Π' variable, et l'on peut toujours modifier assez peu le poids Π' pour que la vitesse du poids Π , au moment où il passe en N , soit altérée d'une quantité inférieure à une limite donnée.

Prenons un groupe de modifications variables d'une manière continue, et imaginons que les états A, A', A'', \dots qui se correspondent dans ces diverses modifications aient pour limite un état d'équilibre a du système; que les états B, B', B'', \dots aient pour limite un état d'équilibre b ;... que

les états Z, Z', Z'', \dots aient pour limite un état d'équilibre z ; supposons, enfin, que les états d'équilibre a, b, \dots, z , se succèdent d'une manière continue. Nous aurons constitué un *groupe de modifications réelles, se transformant l'une en l'autre d'une manière continue, en une suite continue d'états d'équilibre* QUI, ELLE, N'EST PAS UNE MODIFICATION.

Supposons, par exemple, que, dans notre machine d'Atwood, nous fassions tendre vers II le contrepoids II' sous l'action duquel le poids II tombe de A en Z; la vitesse de ce poids II, au moment où il passe au niveau N, tendra vers 0; la force qui le sollicite tendra vers 0; l'état du poids II au moment où il passe en N tendra vers un état limite où il serait maintenu en équilibre au niveau N, par un contrepoids égal; les chutes réelles, mais de moins en moins rapides, que nous étudions, auront pour forme limite une suite de positions d'équilibre du poids II sous l'action d'un contrepoids égal, positions se succédant avec continuité de A en Z; cette suite de positions d'équilibre ne constitue plus une chute; le poids II ne peut plus passer réellement par cette suite d'états; seul, l'esprit peut le concevoir successivement en ces différents états.

Imaginons maintenant que l'on puisse constituer un deuxième groupe de modifications réelles, se transformant les unes dans les autres d'une manière continue :

$$\begin{aligned} Z_1, Y_1, X_1, \dots, C_1, B_1, A_1, \\ Z'_1, Y'_1, X'_1, \dots, C'_1, B'_1, A'_1, \end{aligned}$$

et ayant pour forme limite la suite continue d'états d'équilibre :

$$\begin{aligned} z, y, x, \dots, c, b, a, \\ \text{c'est-à-dire la suite :} \\ a, b, c, \dots, x, y, z, \end{aligned}$$

parcourue en ordre inverse.

Ainsi, dans notre machine d'Atwood, nous pouvons faire remonter le poids II de Z en A sous l'action d'un contrepoids II', supérieur à II; en modifiant d'une manière continue la grandeur du contrepoids II', nous transformerons d'une manière continue cette ascension; si nous faisons tendre vers II le contrepoids II', l'ascension du poids II aura pour forme limite une suite continue de positions d'équilibre du poids II s'échelonnant du niveau Z au niveau A.

Lorsque les conditions que nous venons d'analyser sont remplies, on donne le nom de *modification réversible* à la suite d'états d'équilibre a, b, c, \dots, x, y, z , que la pensée peut également parcourir dans l'ordre z, y, x, \dots, c, b, a .

UNE MODIFICATION RÉVERSIBLE N'EST DONC PAS UNE MODIFICATION ; c'est une suite continue d'états d'équilibre, limite commune de deux groupes de modifications réalisables, de sens inverse.

La Thermodynamique ne peut se passer de la considération des modifications réversibles ; cependant, l'introduction des modifications réversibles dans les raisonnements de la Thermodynamique soulève de grandes difficultés au point de vue de la rigueur logique ; nous avertissons le lecteur que les considérations qui vont suivre n'ont aucune prétention à cette rigueur ; elles cherchent à s'écarter le moins possible de l'ordre classique, pour défectueux qu'il soit ; nous renvoyons le lecteur, soucieux d'une plus grande rigueur, à un exposé des principes de la thermodynamique que nous avons publié ailleurs ⁽¹⁾.

Existe-t-il des systèmes qui présentent des modifications réversibles ? Nous répondrons à cette question par l'hypothèse suivante : *Il existe des systèmes pour lesquels toute suite continue d'états d'équilibre est une modification réversible.* Jusqu'à nouvel ordre, nous n'étudierons que ces systèmes-là.

Le système qui parcourt une modification réversible est, à chaque instant, en équilibre ; les équations d'équilibre [Chapitre 1, équations (6)] sont à chaque instant vérifiées ; le travail effectué par les actions extérieures durant une modification réversible qui fait passer le système de l'état initial 0 ($\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, \vartheta_0$) à l'état final 1 ($\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, \vartheta_1$) est représenté par l'intégrale curviligne :

$$\mathcal{E} = \int_0^1 (f_\alpha d\alpha + f_\beta d\beta + \dots + f_\lambda d\lambda + f_\vartheta d\vartheta).$$

D'après ce que nous avons vu dans l'Introduction (§ 1, lemme I) ce travail changera de signe, sans changer de valeur absolue, si l'on parcourt la modification réversible de l'état 1 à l'état 0.

Si nous désignons par $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, c$, les coefficients calorifiques du système en équilibre, la quantité de chaleur dégagée par le système dans la modification réversible qui le mène de l'état initial 0 à l'état final 1 aura pour expression :

$$Q = - \int_0^1 (R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \dots + R_\lambda d\lambda + cd\vartheta).$$

⁽¹⁾ *Commentaire aux Principes de la Thermodynamique* [Journal de Mathématiques, 3^e série, t. VIII (1892), t. IX (1893), t. X (1894)].

Cette quantité de chaleur changera de signe, sans changer de valeur absolue, si le système parcourt la modification réversible en ordre inverse, de l'état 1 à l'état 0.

Un cycle composé exclusivement de modifications réversibles est dit *cycle réversible*.

§ 3. — Définition du cycle de Carnot.

Considérons un système qui se transforme de telle sorte que ses diverses parties aient toujours, en même temps, la même température; ce système parcourt un cycle fermé et, durant le parcours de ce cycle, est assujéti aux conditions suivantes :

Il passe par deux températures privilégiées, \mathfrak{S}_0 , \mathfrak{S}_1 , cette dernière \mathfrak{S}_1 plus élevée que la première \mathfrak{S}_0 ; lorsqu'il est porté soit à la température \mathfrak{S}_0 , soit à la température \mathfrak{S}_1 , il peut céder ou emprunter une certaine quantité de chaleur aux corps extérieurs; lorsque sa température diffère de \mathfrak{S}_0 ou de \mathfrak{S}_1 , il ne peut ni céder, ni emprunter de chaleur aux corps qui l'environnent.

Les modifications subies par le système durant le parcours du cycle peuvent, dès lors, se classer en trois catégories :

- 1° *Modifications isothermiques* accomplies à la température \mathfrak{S}_0 ;
- 2° *Modifications isothermiques* accomplies à la température \mathfrak{S}_1 ;
- 3° *Modifications adiabatiques*.

Un tel cycle se nomme *cycle de Carnot*, décrit entre la *température limite inférieure* \mathfrak{S}_0 et la *température limite supérieure* \mathfrak{S}_1 .

Par ce nom de *températures limites* donné aux deux températures \mathfrak{S}_0 , \mathfrak{S}_1 , nous n'entendons nullement préjuger la question de savoir si le système passe, le long du parcours du cycle, par des températures inférieures à \mathfrak{S}_0 ou supérieures à \mathfrak{S}_1 .

Durant la modification isothermique accomplie à la température \mathfrak{S}_0 , le corps dégage une quantité de chaleur que nous désignerons par Q_0 .

Durant la modification isothermique accomplie à la température \mathfrak{S}_1 , le corps dégage une quantité de chaleur que nous désignerons par Q_1 .

Comme les modifications adiabatiques ne sont accompagnées d'aucun échange de chaleur, la quantité totale de chaleur dégagee pendant le parcours du cycle est égale à $(Q_0 + Q_1)$.

Si \mathfrak{E} désigne le travail accompli, durant le parcours du cycle, par les actions extérieures appliquées au système, on aura, en vertu de l'égalité (1),

$$(2) \quad \mathfrak{E} = E (Q_0 + Q_1).$$

On nomme *coefficient économique* du cycle de Carnot le rapport

$$(3) \quad \rho = \frac{Q_0 + Q_1}{Q_1}.$$

La raison de cette dénomination est la suivante :

Supposons que le système étudié soit une machine, empruntant une quantité de chaleur ($-Q_1$) à un foyer de température \mathfrak{S}_1 et produisant un travail ($-\mathfrak{e}$) ; ρ serait le rapport de la quantité de chaleur transformée en travail à la quantité de chaleur fournie à la machine par le foyer.

Nous n'étudierons, dans ce chapitre, que les *cycles de Carnot réversibles*.

§ 4. — Postulats de Clausius et de W. Thomson.

Nous admettrons que les cycles de Carnot réversibles vérifient deux postulats, dont le premier a été énoncé par Clausius, le second par W. Thomson ; ces postulats ne sont nullement des axiomes évidents et nécessaires ; ce sont des hypothèses physiques, découvertes par induction à partir d'expériences simples et grossières, formulées ensuite sous forme précise, puis vérifiées par la comparaison avec l'expérience des conséquences que l'on en tire en les combinant avec d'autres hypothèses analogues.

Voici ces postulats :

POSTULAT DE R. CLAUSIUS. — *Supposons qu'un système décrive un cycle de Carnot réversible entre les deux températures limites \mathfrak{S}_0 , \mathfrak{S}_1 ($\mathfrak{S}_1 > \mathfrak{S}_0$) et qu'il dégage, pendant qu'il est porté à la température \mathfrak{S}_0 , une quantité de chaleur NÉGATIVE Q_0 ; dans ce cas, le travail \mathfrak{e} effectué par les actions extérieures durant le parcours du cycle est assurément POSITIF.*

POSTULAT DE W. THOMSON. — *Imaginons un système qui décrit un cycle de Carnot réversible entre les deux températures limites \mathfrak{S}_0 , \mathfrak{S}_1 ($\mathfrak{S}_1 > \mathfrak{S}_0$) ; supposons que, durant le parcours du cycle, les forces extérieures effectuent un travail NÉGATIF \mathfrak{e} ; le système dégage assurément, pendant qu'il est porté à la température \mathfrak{S}_0 , une quantité de chaleur Q_0 qui est POSITIVE.*

Ces deux postulats vont nous permettre de distinguer les divers types de cycles de Carnot réversibles que l'on peut rencontrer :

1^o Considérons un cycle de Carnot réversible pour lequel \mathfrak{e} est positif ; pour un tel cycle, la quantité Q_0 ne peut être positive ou nulle ;

supposons, en effet, qu'il en soit ainsi et décrivons le cycle en sens inverse; les trois quantités $\bar{\epsilon}$, Q_0 , Q_1 , auront changé de signe sans changer de valeur absolue, et nous aurons un cycle de Carnot réversible où le travail $\bar{\epsilon}$ sera négatif, bien que la quantité Q_0 soit négative ou nulle, ce qui contredit le postulat de W. Thomson. Lors donc que le travail $\bar{\epsilon}$ est positif, la quantité de chaleur Q_0 est négative; l'égalité (2) nous montre que la quantité de chaleur Q_1 est assurément positive;

2° Considérons un cycle de Carnot réversible pour lequel $\bar{\epsilon}$ est négatif; pour un tel cycle, en vertu du postulat de W. Thomson, la quantité de chaleur Q_0 est positive; l'égalité (2) nous montre que la quantité de chaleur Q_1 est assurément négative.

3° Considérons un cycle de Carnot réversible pour lequel $\bar{\epsilon}$ est nul. Pour un tel cycle, la quantité de chaleur Q_0 ne peut être négative en vertu du postulat de R. Clausius; elle ne peut non plus être positive, car, en décrivant le cycle en sens inverse, nous obtiendrions un cycle de Carnot réversible pour lequel le travail $\bar{\epsilon}$ serait nul et la quantité de chaleur Q_0 négative, contrairement au postulat de Clausius; la quantité de chaleur Q_0 est donc égale à 0; l'égalité (2) nous apprend qu'il en est de même de la quantité de chaleur Q_1 .

Nous ne pouvons donc rencontrer que trois catégories de cycles de Carnot réversibles :

1 ^{re} catégorie :	$\bar{\epsilon} > 0,$	$Q_1 > 0,$	$Q_0 < 0,$
2 ^e catégorie :	$\bar{\epsilon} < 0,$	$Q_1 < 0,$	$Q_0 > 0,$
3 ^e catégorie :	$\bar{\epsilon} = 0,$	$Q_1 = 0,$	$Q_0 = 0.$

Pour les cycles de la troisième catégorie, l'égalité (3), qui définit le coefficient économique, n'a plus aucun sens. Les égalités (2) et (3), jointes aux résultats précédents, montrent que, pour tous les cycles de Carnot réversibles des deux premières catégories, le coefficient économique est positif.

Le coefficient économique peut s'écrire :

$$(4) \quad \rho = 1 + \frac{Q_0}{Q_1}.$$

Pour tous les cycles des deux premières catégories, le rapport $\frac{Q_0}{Q_1}$ est négatif; nous pouvons donc compléter la proposition précédente par celle qui suit : ce coefficient économique est toujours inférieur à 1.

§ 5. — *Le théorème de Carnot.*

Le théorème de Carnot s'énonce de la manière suivante :

Tous les cycles de la première et de la seconde catégorie, décrits entre les mêmes limites de température, ont même coefficient économique.

Considérons deux cycles de Carnot C, C', décrits entre les mêmes températures limites $\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}_1$ ($\mathfrak{S}_0 < \mathfrak{S}_1$). Pour le premier, les lettres \mathfrak{C}, Q_0, Q_1 , garderont le sens qu'elles ont dans ce qui précède ; pour le second, les quantités analogues seront désignées par $\mathfrak{C}', Q'_0, Q'_1$.

Nous aurons :

$$(2 \text{ bis}) \quad \begin{cases} \mathfrak{C} = E (Q_0 + Q_1), \\ \mathfrak{C}' = E (Q'_0 + Q'_1). \end{cases}$$

Les coefficients économiques de nos deux cycles seront :

$$(3 \text{ bis}) \quad \rho = \frac{Q_0 + Q_1}{Q_1}, \quad \rho' = \frac{Q'_0 + Q'_1}{Q'_1}.$$

Le rapport $\frac{\mathfrak{C}'}{\mathfrak{C}}$ a une valeur, positive ou négative, bien déterminée.

Commençons par supposer cette valeur *commensurable* ; nous aurons :

$$(5) \quad \frac{\mathfrak{C}'}{\mathfrak{C}} = \frac{n'}{n},$$

n' et n étant deux nombres entiers, positifs ou négatifs.

Décrivons n' fois de suite le cycle C, si le nombre n' est positif ; ou bien ($-n'$) fois le cycle C renversé, si le nombre n' est négatif ; ensuite, décrivons n fois le cycle C' renversé, si le nombre n est positif ; ou bien ($-n$) fois le cycle C', si le nombre n est négatif.

En cette opération complexe, ni le système qui décrit le cycle C, ni le système qui décrit le cycle C', ne dégagent ou n'absorbent de chaleur, à moins qu'ils n'aient soit la température \mathfrak{S}_0 , soit la température \mathfrak{S}_1 . Cette opération complexe est donc un nouveau cycle réversible de Carnot, cycle que nous nommerons Γ .

Le travail effectué par les actions extérieures durant le parcours du cycle Γ est, évidemment,

$$n'\mathfrak{C} - n\mathfrak{C}',$$

c'est-à-dire 0, en vertu de l'égalité (5). Le cycle Γ est donc un cycle de la troisième catégorie.

La quantité de chaleur dégagée à la température \mathfrak{S}_0 , durant le parcours du cycle Γ , est

$$n'Q_0 - nQ'_0.$$

La quantité de chaleur dégagée à la température \mathfrak{S}_1 est

$$n'Q_1 - nQ'_1.$$

Le cycle Γ étant de la troisième catégorie, ces deux quantités doivent être égales à 0 ; on a donc les égalités

$$\begin{aligned} n'Q_0 - nQ'_0 &= 0, \\ n'Q_1 - nQ'_1 &= 0, \end{aligned}$$

d'où l'on déduit :

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

ou bien, en vertu des égalités (3 bis),

$$\rho = \rho'.$$

Le théorème de Carnot est ainsi démontré pour le cas où le rapport $\frac{\mathfrak{C}'}{\mathfrak{C}}$ est commensurable.

Pour démontrer le théorème de Carnot dans le cas où le rapport $\frac{\mathfrak{C}'}{\mathfrak{C}}$ est incommensurable, nous nous appuierons sur le lemme suivant que l'on peut regarder comme évident :

LEMME. *Si l'on modifie un cycle de Carnot d'une manière continue de telle sorte qu'il demeure cycle de Carnot, le coefficient économique de ce cycle varie d'une manière continue.*

Ce lemme admis, supposons que le rapport $\frac{\mathfrak{C}'}{\mathfrak{C}}$ soit incommensurable et prouvons que, dans ce cas, ρ' ne peut différer de ρ .

Imaginons, en effet, que l'on ait

$$(6) \quad \rho' - \rho = \varepsilon,$$

ε étant une quantité différente de 0. Nous pouvons modifier le cycle C de telle sorte qu'il reste cycle de Carnot décrit entre les températures \mathfrak{S}_0 , \mathfrak{S}_1 ; nous pouvons imposer à cette modification continue des limites assez étroites pour que la variation subie par ρ' demeure inférieure en valeur absolue à ε ; cette restriction ne nous empêchera pas d'avoir

le rapport $\frac{\varrho'}{\varrho}$ à être commensurable ; or, lorsque cette dernière condition sera réalisée, ρ' sera devenu égal à ρ , ce qui est contradictoire avec l'égalité (6). La quantité ε ne peut donc différer de 0, et le théorème de Carnot est démontré sans restriction.

§ 6. — *La température absolue.*

Posons, en tout cycle réversible de Carnot,

$$(7) \quad \sigma = - \frac{Q_1}{Q_0}.$$

L'égalité (4) nous permet d'écrire :

$$(8) \quad \sigma = \frac{1}{1 - \rho}.$$

L'égalité (8), jointe au théorème de Carnot, nous permet d'énoncer la proposition suivante :

La quantité σ ne dépend pas du système qui décrit le cycle de Carnot ; elle ne dépend que des deux températures limites ϑ_0, ϑ_1 entre lesquelles le cycle est décrit.

Nous écrirons désormais $\sigma = \sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$, en convenant que, dans la parenthèse, la première température ϑ_0 est la limite inférieure du cycle, et la température ϑ_1 la limite supérieure ; le symbole $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ n'a donc de sens qu'autant que ϑ_0 est inférieur à ϑ_1 .

Supposons que l'on change le thermomètre destiné à apprécier les intensités de chaleur des divers corps ; les intensités de chaleur auxquelles le premier thermomètre faisait correspondre les nombres ϑ_0, ϑ_1 , sont marquées maintenant par les nombres θ_0, θ_1 ; la fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ est remplacée par la fonction $\varsigma(\theta_0, \theta_1)$; mais cette opération n'a pas altéré la valeur des quantités Q_0, Q_1 . On peut donc énoncer la proposition suivante :

Lorsqu'on change d'échelle thermométrique, la fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ est remplacée par une autre fonction $\varsigma(\theta_0, \theta_1)$; mais, si les deux températures ϑ_0, θ_0 correspondent à une même intensité de chaleur ; si les deux températures ϑ_1, θ_1 correspondent à une même intensité de chaleur, on a :

$$(9) \quad \varsigma(\theta_0, \theta_1) = \sigma(\vartheta_0, \vartheta_1).$$

⁷⁰ En d'autres termes, la valeur de la fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ ne dépend que

des intensités de chaleur marquées par les températures ϑ_0, ϑ_1 , et point de l'échelle thermométrique qui fait correspondre à ces intensités les nombres ϑ_0, ϑ_1 .

Étudions la fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$.

L'égalité (8), jointe au lemme énoncé au paragraphe précédent, permet d'énoncer la proposition suivante :

La fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ est une fonction continue des deux températures ϑ_0, ϑ_1 .

Le coefficient économique de tout cycle de Carnot de la première ou de la seconde catégorie est, comme nous l'avons vu au § 4, soumis aux inégalités

$$0 < \varrho < 1.$$

Dès lors, l'égalité (8) nous permet d'énoncer la proposition suivante :

La fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ est toujours supérieure à 1.

Soient $\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2$, trois températures rangées par ordre de grandeur croissante :

$$(10) \quad \vartheta_0 < \vartheta_1 < \vartheta_2.$$

Nous nous proposons de trouver une relation entre les trois fonctions

$$\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1), \quad \sigma(\vartheta_0, \vartheta_2), \quad \sigma(\vartheta_1, \vartheta_2).$$

Considérons un cycle de Carnot réversible, de la première ou de la seconde catégorie, décrit entre les températures limites ϑ_0, ϑ_2 . Ce cycle

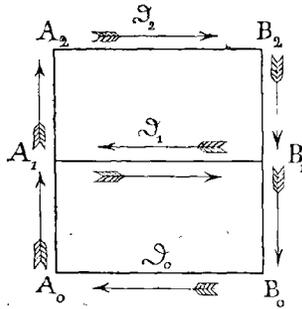


FIG. 5.

prend le système dans un état A_2 à la température ϑ_2 (fig. 5) ; par une transformation isothermique, accomplie à la température ϑ_2 , il l'amène à l'état B_2 ; puis, par une transformation adiabatique, à l'état B_0 , dont la température est ϑ_0 ; une nouvelle transformation isothermique, accom-

plie à la température ϑ_0 , l'amène à l'état A_0 ; enfin, une dernière transformation adiabatique le ramène en A_2 .

Soient Q_0, Q_2 , les quantités de chaleur dégagées par le système pendant qu'il subit les modifications isothermiques B_0A_0, A_2B_2 ; nous aurons :

$$(11) \quad \sigma(\vartheta_0, \vartheta_2) = - \frac{Q_2}{Q_0}.$$

En subissant la transformation B_2B_0 , le système passe au moins une fois par la température ϑ_1 , comprise entre les températures ϑ_0, ϑ_2 ; soit B_1 un état où il présente cette température ; de même, en subissant la transformation A_0A_2 , le corps passe au moins par un état A_1 où il présente la température ϑ_1 . Relions l'état A_1 à l'état B_1 par une suite continue d'états d'équilibre, tous relatifs à la température ϑ_1 ; d'après l'hypothèse indiquée au § 2, cette suite d'états d'équilibre sera une modification isothermique réversible accomplie à la température ϑ_1 . Soit Q_1 la quantité de chaleur que le système dégage lorsqu'il parcourt cette modification de A_1 en B_1 ; en la parcourant de B_1 en A_1 , il dégage une quantité de chaleur $(-Q_1)$.

Le cycle $A_1B_1B_0A_0A_1$ est un cycle de Carnot réversible décrit entre les températures limites ϑ_0, ϑ_1 ; les quantités de chaleur dégagées à ces deux températures sont respectivement Q_0, Q_1 ; on a donc :

$$(12) \quad \sigma(\vartheta_0, \vartheta_1) = - \frac{Q_1}{Q_0}.$$

Le cycle $A_2B_2B_1A_1A_2$ est un cycle de Carnot réversible décrit entre les températures limites ϑ_1, ϑ_2 ; les quantités de chaleur dégagées à ces deux températures sont respectivement $(-Q_1), Q_2$; on a donc :

$$(13) \quad \sigma(\vartheta_1, \vartheta_2) = - \frac{Q_2}{(-Q_1)} = \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Les égalités (11), (12), (13) donnent :

$$(14) \quad \sigma(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\sigma(\vartheta_0, \vartheta_2)}{\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)}.$$

C'est la *relation fondamentale* que nous voulions établir ; on remarquera qu'elle n'a de sens qu'autant que les températures $\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2$, vérifient les inégalités (10).

Cette égalité (14) peut s'écrire :

$$\sigma(\vartheta_0, \vartheta_2) = \sigma(\vartheta_0, \vartheta_1) \sigma(\vartheta_1, \vartheta_2).$$

Si l'on observe que les quantités $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_2)$, $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ sont toutes deux positives ; que la quantité $\sigma(\vartheta_1, \vartheta_2)$ est supérieure à 1, on voit que cette égalité entraîne l'inégalité

$$\sigma(\vartheta_0, \vartheta_2) > \sigma(\vartheta_0, \vartheta_1),$$

véritable, pourvu que les températures $\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2$, vérifient les inégalités (10). D'où la proposition suivante :

La fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ est une fonction croissante de la limite supérieure ϑ_1 .

On démontrerait de même que :

La fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ est une fonction décroissante de la limite inférieure ϑ_0 .

Imaginons un cycle de Carnot décrit entre les deux limites de température ϑ_0, ϑ_1 ; soit A_0B_0 la modification isothermique relative à la température ϑ_0 ; soit B_1A_1 la modification isothermique relative à la température ϑ_1 . Imaginons que la température ϑ_0 restant fixe, la température ϑ_1 décroisse et tende vers ϑ_0 ; supposons, en outre, ce qui est évidemment permis, que la modification B_1A_1 ait pour forme limite la modification A_0B_0 renversée. Q_1 aura pour valeur limite ($-Q_0$) et $\sigma = -\frac{Q_1}{Q_0}$ tendra vers 1. Donc :

La fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ tend vers 1 lorsque les deux températures ϑ_0, ϑ_1 , tendent à devenir égales entre elles.

La fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ n'a, jusqu'ici, de sens que si ϑ_0 est inférieur à ϑ_1 ; lorsque l'on a

$$\vartheta_0 \cong \vartheta_1,$$

le symbole $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ n'a encore aucun sens, et nous sommes libres de lui attribuer par convention le sens que nous voudrons ; voici les conventions que nous ferons :

1° Lorsque $\vartheta_0 = \vartheta_1$, on a :

$$15 \quad \sigma(\vartheta_0, \vartheta_1) = 1 ;$$

2° Lorsque l'on a $\vartheta_0 > \vartheta_1$, cas auquel $\sigma(\vartheta_1, \vartheta_0)$ a un sens, on a :

$$(16) \quad \sigma(\vartheta_0, \vartheta_1) = \frac{1}{\sigma(\vartheta_1, \vartheta_0)}.$$

Moyennant ces conventions et les propositions déjà démontrées, on peut énoncer les théorèmes suivants :

La fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ est toujours positive ;

Elle varie d'une manière continue avec ϑ_0 et avec ϑ_1 ;

Elle est une fonction croissante de la seconde température ϑ_1 écrite dans la parenthèse ;

Elle est une fonction décroissante de la première température ϑ_0 ;

Elle est supérieure à 1, égale à 1 ou inférieure à 1, selon que l'on a $\vartheta_0 < \vartheta_1$, $\vartheta_0 = \vartheta_1$ ou $\vartheta_0 > \vartheta_1$.

Enfin, on peut énoncer la proposition suivante :

L'égalité (14) est vraie quelles que soient les trois températures $\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2$.

Démontrons, par exemple, qu'elle demeure valable lorsque l'on a :

$$\vartheta_0 < \vartheta_2 < \vartheta_1.$$

On a, dans ce cas, en vertu de la démonstration qui a fourni l'égalité (14),

$$\sigma(\vartheta_2, \vartheta_1) = \frac{\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)}{\sigma(\vartheta_0, \vartheta_2)}.$$

En vertu de l'égalité (16), cette égalité redonne l'égalité (14).

Prenons, une fois pour toutes, un point fixe de température, la température de la glace fondante par exemple ; supposons que ϑ_0 soit la température de ce point fixe, ϑ une autre température quelconque, et posons :

$$(17) \quad F(\vartheta) = \lambda \sigma(\vartheta_0, \vartheta),$$

λ étant une constante positive quelconque ; nous aurons le droit d'employer cette notation, puisque la température ϑ est seule variable.

Étudions les propriétés de la fonction $F(\vartheta)$, propriétés qui découlent de celles de la fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta)$:

La fonction $F(\vartheta)$ a une forme qui dépend de l'échelle thermométrique adoptée pour repérer les intensités de chaleur ; mais la valeur de cette fonction ne dépend que de l'intensité de chaleur à laquelle correspond la température ϑ , et point du thermomètre qui fait correspondre cette intensité et cette température.

La fonction $F(\vartheta)$ est une fonction continue et croissante de ϑ .

Elle est essentiellement positive.

Elle est inférieure à λ pour les températures inférieures à celle de la glace fondante ; égale à λ , pour la température de la glace fondante ; supérieure à λ , pour les températures supérieures à la glace fondante.

Les deux premiers caractères nous montrent que, pour repérer une intensité de chaleur quelconque, on peut prendre la valeur T que prend la fonction $F(\vartheta)$, lorsqu'on y remplace ϑ par la valeur qui correspond à cette intensité de chaleur ; à chaque intensité de chaleur nous ferons

ainsi correspondre un nombre absolument indépendant du thermomètre qui a servi provisoirement à faire correspondre le nombre ϑ à cette intensité de chaleur ; la valeur T ne renfermera plus d'arbitraire que le coefficient positif λ , sur le choix duquel nous reviendrons tout à l'heure.

Le nombre T se nomme la *température absolue* qui correspond à l'intensité de chaleur considérée.

Toute intensité de chaleur réalisable correspond à une température absolue positive ; il serait donc contradictoire de supposer un corps amené à une température absolue égale à 0 ou inférieure à 0.

La forme de la fonction $F(\vartheta)$ dépend de l'échelle thermométrique sur laquelle est lue la température ϑ ; quelle forme prend cette fonction lorsqu'à cette échelle thermométrique on substitue l'échelle des températures absolues ? en d'autres termes, quelle est la forme de la fonction $F(T)$?

Soit une intensité de chaleur correspondant à la température absolue T ; par définition, T est la valeur prise pour cette intensité de chaleur par la fonction $F(\vartheta)$, quelle que soit l'échelle thermométrique sur laquelle est lue la température ϑ ; c'est donc, en particulier, la valeur prise, pour cette intensité de chaleur, par la fonction $F(T)$. On a donc constamment

$$F(T) = T.$$

Si l'intensité de chaleur de l'eau bouillante sous la pression atmosphérique est représentée, sur une échelle arbitraire, par la température ϑ_1 , la fonction $\sigma(\vartheta_0, \vartheta_1)$ aura une valeur σ_1 indépendante de l'échelle des températures dont on a fait usage ; la température absolue de l'eau bouillante aura pour valeur $T_1 = \lambda\sigma_1$, tandis que la température absolue de la glace fondante a pour valeur $T_0 = \lambda$; on peut donc s'arranger de telle sorte que l'échelle des températures absolues soit *centigrade*, c'est-à-dire que T_1 surpasse T_0 de cent unités ; il suffit de choisir λ au moyen de l'égalité :

$$\lambda = \frac{100}{\sigma_1 - 1}.$$

C'est la convention que l'on adopte.

Nous verrons plus loin que l'on a, en vertu de cette convention,

$$\lambda = \frac{1}{\alpha}, \quad T = \frac{1}{\alpha} + t,$$

α étant le coefficient de dilatation des *gaz parfaits* et t la température centigrade lue sur un thermomètre à gaz parfait. Ces résultats nous

permettront de déterminer *approximativement* les températures absolues au moyen d'un thermomètre construit avec un gaz approximativement parfait, l'hydrogène par exemple.

§ 7. — *Énoncé définitif du théorème de Carnot.*

En vertu de l'égalité (17), l'égalité (14) peut s'écrire :

$$\sigma(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{F(\vartheta_2)}{F(\vartheta_1)} = \frac{T_2}{T_1},$$

T_2 et T_1 étant les températures absolues qui correspondent aux mêmes intensités de chaleur que les températures, lues sur une échelle arbitraire, ϑ_1 , ϑ_2 .

L'égalité (7) peut alors s'écrire :

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

T_0 , T_1 étant les deux températures absolues limites entre lesquelles le cycle est décrit.

Cette égalité peut encore s'écrire :

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

Cette égalité n'est démontrée, jusqu'ici, que pour les cycles de Carnot des deux premières catégories; mais elle est évidemment vraie pour les cycles de la troisième catégorie, puisque l'on a, pour ces cycles,

$$Q_0 = 0, \quad Q_1 = 0.$$

Nous pouvons donc énoncer le *théorème de Carnot* sous la forme générale que voici :

Soit un cycle de Carnot réversible quelconque, décrit entre les deux températures absolues limites T_0 , T_1 ; soient Q_0 la quantité de chaleur dégagée pendant la modification isothermique accomplie à la température absolue T_0 , et Q_1 la quantité de chaleur dégagée pendant la modification isothermique accomplie à la température absolue T_1 ; on a l'égalité :

$$(18) \quad \frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

CHAPITRE IV

L'ENTROPIE ET LE POTENTIEL THERMODYNAMIQUE

§ 1. — *Hypothèse fondamentale.*

Nous avons supposé, dans ce qui précède, que les conditions d'équilibre d'un système étaient de la forme suivante :

1° Les corps qui environnent le système doivent avoir même température que lui ;

2° Les actions extérieures A, B, \dots, L, Θ , doivent satisfaire à des équations :

$$\begin{aligned} A &= f_{\alpha} (x, \beta, \dots, \lambda, T), \\ B &= f_{\beta} (x, \beta, \dots, \lambda, T), \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ L &= f_{\lambda} (x, \beta, \dots, \lambda, T), \\ \Theta &= f_{\tau} (x, \beta, \dots, \lambda, T), \end{aligned}$$

qui les déterminent sans ambiguïté lorsqu'on se donne les variables $x, \beta, \dots, \lambda, T$, qui caractérisent l'état du système.

Nous irons désormais un peu plus loin, et nous admettrons que, *quel que soit l'état réalisable $x, \beta, \dots, \lambda, T$, que l'on considère, les fonctions $f_{\alpha}, f_{\beta}, \dots, f_{\lambda}, f_{\tau}$, gardent des valeurs finies et déterminées, en sorte qu'il existe toujours des actions extérieures capables de maintenir le système en équilibre dans cet état.*

Cette hypothèse n'est pas admissible pour tous les systèmes qu'offre la nature ; nous excluons de nos recherches ceux pour lesquels elle est contradictoire.

L'hypothèse précédente entraîne un corollaire : *D'un état 0 du système étudié à un autre état 1, on peut toujours, d'une infinité de manières, passer par une modification réversible.*

En effet, on peut toujours relier l'état 0 à l'état 1 par une suite continue d'états intermédiaires; on peut ensuite, d'après l'hypothèse précédente, appliquer au système des forces extérieures qui transforment chacun de ces états en un état d'équilibre; on aura alors, de l'état 0 à l'état 1, une suite continue d'états d'équilibre, c'est-à-dire, en vertu de l'hypothèse faite au § 2 du chapitre III, une modification réversible.

§ 2. — *L'égalité de Clausius.*

Nous avons vu [Chapitre III, égalité (18)] que si un cycle de Carnot réversible est décrit entre les deux températures absolues limites T_1 , T_2 , et si Q_1 , Q_2 sont les quantités de chaleur dégagées à ces deux températures par le système qui parcourt le cycle, on a

$$(1) \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Clausius a montré que cette égalité pouvait être étendue à un cycle réversible quelconque.

Considérons un système qui parcourt un cycle réversible, et décomposons ce cycle en une suite de modifications élémentaires; tandis que le système subit une de ces modifications élémentaires, il dégage une quantité de chaleur dQ , et ses divers points sont portés à une température absolue T ; le quotient $\frac{dQ}{T}$ a reçu de Clausius le nom de *valeur de transformation* ou, simplement, de *transformation* relative à la modification considérée.

Moyennant cette définition, on peut, avec Clausius, énoncer la proposition suivante :

La somme des transformations relatives à un cycle réversible quelconque est égale à 0, en sorte que l'on a

$$(2) \quad \sum \frac{dQ}{T} = 0,$$

le signe \sum indiquant une sommation qui s'étend à toutes les modifications élémentaires en lesquelles le cycle a été décomposé.

L'hypothèse indiquée au paragraphe précédent permet de donner, de cette proposition, une démonstration rigoureuse; mais nous n'exposerons pas ici cette démonstration, qui est longue et pénible (1).

(1) *Commentaire aux Principes de la Thermodynamique*, 2^e partie, ch. III (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 4^e série, t. IX, p. 334, 1893).

Il est très facile de voir que l'égalité (2), appliquée à un cycle de Carnot réversible, redonne l'égalité (1); l'égalité (2) est donc bien une généralisation de l'égalité (1).

§ 3. — *Application de l'égalité précédente aux cycles isothermiques.*
Théorème de J. Moutier.

Considérons un cycle réversible durant le parcours duquel le système garde une température invariable, c'est-à-dire *un cycle isothermique réversible*; le facteur $\frac{1}{T}$ ayant la même valeur, différente de 0, pour tous les termes de la somme qui figure au premier membre de l'égalité (2), ce facteur peut être supprimé, et l'égalité (2) réduite à la forme

$$\sum dQ = 0$$

ou bien, en désignant par Q la quantité de chaleur dégagée par le système pendant le parcours entier du cycle,

$$(3) \quad Q = 0.$$

La quantité totale de chaleur dégagée par un système qui parcourt un cycle isothermique réversible est égale à 0.

D'autre part, si l'on désigne par \mathfrak{C} le travail effectué, durant le parcours du cycle, par les actions extérieures, on a [Chapitre III, égalité (1)]

$$\mathfrak{C} = -EQ.$$

L'égalité (3) peut donc aussi s'écrire :

$$(4) \quad \mathfrak{C} = 0.$$

Le travail total effectué par les forces extérieures durant le parcours d'un cycle isothermique réversible est égal à 0.

Ce théorème a été énoncé pour la première fois par J. Moutier (1).

Il prend une forme particulièrement élégante lorsqu'on l'applique à un système soumis à la seule action extérieure d'une pression normale et uniforme P .

Considérons un tel système dans un état donné E ; V est son volume,

(1) J. MOUTIER, *Bulletin de la Société philomathique*, séance du 11 août 1875.

P est la pression qu'il supporte; sur l'axe des abscisses d'un système de coordonnées rectangulaires, portons une longueur $OV = V$; sur l'axe des ordonnées, une longueur $OP = P$; soit M le point de coordonnées V, P (fig. 6); nous nommerons le point M le *point figuratif* de l'état E .

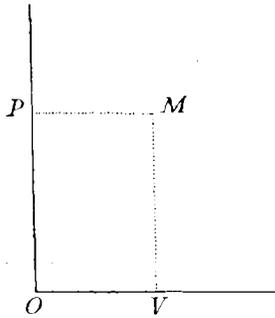


FIG. 6.

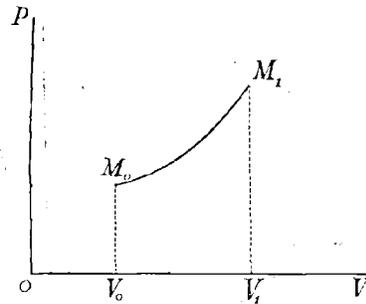


FIG. 7.

Supposons que le système subisse une modification qui le fasse passer de l'état 0 à l'état 1; le point figuratif décrit une certaine ligne M_0M_1 , figurative de la modification considérée (fig. 7).

D'après ce que nous avons vu (Introduction, § 4), le travail élémentaire accompli par la pression externe, durant une modification infiniment petite, est $d\bar{c} = -PdV$, et le travail total effectué par la pression extérieure durant la modification que représente la ligne M_0M_1 est :

$$\bar{c} = - \int_{M_0}^{M_1} PdV = - \text{aire } V_0M_0M_1V_1,$$

cette aire étant affectée de signe selon la règle indiquée dans les éléments du calcul intégral.

Supposons que le système considéré parcoure un cycle fermé; le point figuratif de l'état final coïncidera avec le point figuratif de l'état initial; la ligne figurative sera une ligne fermée C (fig. 8). Le travail effectué par la pression extérieure durant le parcours du cycle sera représenté par l'aire qu'entoure la courbe C , cette aire étant affectée du signe $+$ lorsque le point figuratif décrit la courbe C de droite à gauche, comme dans la figure 8, et du signe $-$ dans le cas contraire.

Si la courbe C , formée de plusieurs boucles (fig. 9), entoure plusieurs aires distinctes, le travail effectué par la pression extérieure durant le parcours du cycle sera représenté par l'excès de la somme

des aires A , A'' , dont le contour est décrit de droite à gauche, sur la somme des aires, telles que l'aire A' , dont le contour est décrit de gauche à droite.

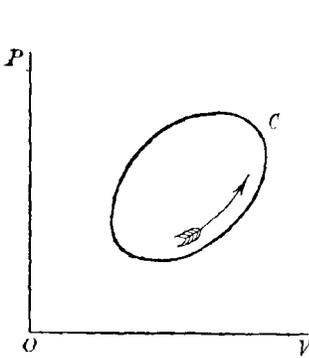


FIG. 8.

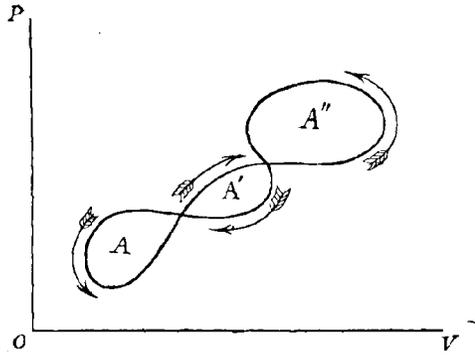


FIG. 9.

Ce mode de représentation du travail externe a été employé pour la première fois par Clapeyron ; il est souvent très commode.

Usons de ce mode de représentation pour exprimer le théorème de J. Moutier ; ce théorème s'énoncera ainsi :

Supposons qu'un système, qui ne subit pas d'autre action extérieure que celle d'une pression normale et uniforme, parcoure un cycle isother-

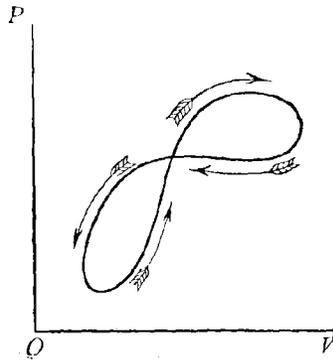


FIG. 10.

mique et réversible ; l'aire affectée de signe qu'embrasse la courbe figurative de ce cycle doit être égale à 0 ; si donc la courbe figurative ne se réduit pas à un segment de ligne M_0M_1 , parcouru successivement de M_0 en M_1 et de M_1 en M_0 , elle doit former au moins deux boucles (fig. 10)

parcourues en des sens différents par le point figuratif, et embrassant des aires égales.

J. Moutier et R. Clausius ont pris ce théorème très simple pour fondement d'élégantes démonstrations que nous rencontrerons plus loin.

§ 4. — L'entropie.

Durant le parcours d'un cycle réversible, le système est constamment en équilibre; si donc on désigne par $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, les variables qui, jointes à la température absolue T , définissent l'état du système; si l'on représente par $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, c$, les coefficients calorifiques du système en équilibre, on aura :

$$(5) \quad dQ = - (R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \dots + R_\lambda d\lambda + c dT).$$

Par conséquent, le théorème qu'exprime l'égalité (2) pourra s'énoncer ainsi :

Pour tout cycle fermé réversible, l'intégrale curviligne :

$$\int \left(\frac{R_\alpha}{T} d\alpha + \frac{R_\beta}{T} d\beta + \dots + \frac{R_\lambda}{T} d\lambda + \frac{c}{T} dT \right)$$

est égale à 0.

D'ailleurs, en vertu de l'hypothèse fondamentale indiquée au § 1, toute suite continue d'états du système peut être transformée en modification réversible; si donc nous prenons des ensembles de valeurs de $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, qui se succèdent d'une manière continue, de telle sorte que l'ensemble des valeurs finales soit identique à l'ensemble des valeurs initiales, l'intégrale curviligne :

$$\int \left(\frac{R_\alpha}{T} d\alpha + \frac{R_\beta}{T} d\beta + \dots + \frac{R_\lambda}{T} d\lambda + \frac{c}{T} dT \right)$$

sera égale à 0.

D'après ce que nous avons dit dans l'Introduction, § 1, *il est nécessaire et suffisant pour cela qu'il existe une fonction uniforme et continue $S(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ des variables qui définissent l'état du système, telle que l'on ait :*

$$(6) \quad \frac{R_\alpha}{T} d\alpha + \frac{R_\beta}{T} d\beta + \dots + \frac{R_\lambda}{T} d\lambda + \frac{c}{T} dT = dS.$$

Cette fonction $S(x, \beta, \dots, \lambda, T)$, qui est définie seulement à une constante près, a reçu de Clausius le nom d'*entropie* du système.

Les égalités (5) et (6) nous montrent que la quantité de chaleur dégagée dans une modification réversible élémentaire est liée à l'accroissement que l'entropie éprouve par l'effet de cette modification par la relation

$$(7) \quad \frac{dQ}{T} = -dS.$$

§ 5. — *Les cycles non réversibles; l'inégalité de Clausius.*

Peut-on modifier l'égalité (2) de manière à obtenir une proposition qui s'étende à tous les cycles fermés réalisables, partant non réversibles? Par des considérations que l'on ne peut regarder comme une démonstration, Clausius est parvenu à la proposition suivante :

La somme de toutes les transformations relatives à un cycle réalisable; non réversible, est forcément positive :

$$(8) \quad \sum \frac{dQ}{T} > 0.$$

Cette proposition demeure vraie pour un cycle formé en partie de modifications réversibles, en partie de modifications réalisables non réversibles.

Nous ne chercherons pas ici à démontrer cette proposition; nous la regarderons comme une hypothèse fondamentale que vérifie la comparaison de ses conséquences avec les faits d'expérience.

Il est facile de voir que l'inégalité (8) ne peut être vraie pour tout cycle réalisable, sans que l'égalité (2) le soit pour tout cycle réversible.

Considérons, en effet, le cycle réversible γ ; il est la forme limite d'une suite continue de cycles réalisables C, C', C'', \dots , tandis que le cycle γ décrit en sens contraire, que nous désignerons par γ_1 , est la forme limite d'une suite de cycles réalisables C_1, C'_1, C''_1, \dots .

D'après l'inégalité (8), les quantités $\sum_C \frac{dQ}{T}, \sum_{C'} \frac{dQ}{T}, \sum_{C''} \frac{dQ}{T}, \dots$ sont toutes positives; or, elles ont pour limite la quantité $\sum_{\gamma} \frac{dQ}{T}$; cette quantité est donc positive ou nulle.

De même, d'après l'inégalité (8), les quantités $\sum_{c_1} \frac{dQ}{T}$, $\sum_{c_1} \frac{dQ}{T}$, $\sum_{c_1} \frac{dQ}{T}$, ... sont toutes positives ; or, elles ont pour limite la quantité $\sum_{\gamma} \frac{dQ}{T}$; cette dernière quantité est donc positive ou nulle.

Mais on sait, d'autre part, que l'on a

$$\sum_{\gamma_1} \frac{dQ}{T} = - \sum_{\gamma} \frac{dQ}{T}.$$

On a donc

$$\sum_{\gamma} \frac{dQ}{T} = 0,$$

ce qui est l'égalité (2). L'inégalité de Clausius implique donc l'égalité de Clausius et, partant, le théorème de Carnot ; elle peut être regardée comme la forme la plus générale du second principe de la thermodynamique.

Appliquons l'inégalité de Clausius à un cycle *isothermique* réalisable. Nous pourrions faire sortir du signe \sum et supprimer le facteur constant et positif $\frac{1}{T}$; l'inégalité (8) deviendra alors, en désignant par $Q = \sum dQ$, la quantité totale de chaleur dégagée durant le parcours du cycle,

$$(9) \quad Q > 0.$$

Si un système parcourt un cycle réel, isothermique, le parcours de ce cycle est forcément accompagné d'un dégagement de chaleur.

L'inégalité (9) peut se mettre sous une autre forme.

Soit τ le travail effectué par les actions extérieures durant le parcours du cycle ; on sait que l'on a [Chapitre III, égalité (4)] :

$$\tau = EQ.$$

L'inégalité (9) peut donc s'écrire :

$$(10) \quad \tau > 0.$$

Lorsqu'un système parcourt un cycle isothermique réel, les actions extérieures appliquées au système effectuent un travail positif.

De cette proposition se déduisent diverses conséquences importantes :

Imaginons, en premier lieu, qu'un système ne soit soumis à aucune action extérieure ; ou bien encore que ce système ne puisse subir que des modifications n'entraînant aucun travail des actions extérieures ; ce dernier cas est réalisé, par exemple, par un système qui est soumis uniquement à une pression normale et uniforme et dont toutes les modifications se produisent en un vase clos de volume invariable ; un tel système ne peut parcourir un cycle isothermique réel.

Cette proposition est souvent employée, en Thermodynamique, pour obtenir de rapides démonstrations par l'absurde ; pour démontrer la fausseté d'une propriété attribuée à un système que sollicite seulement une pression normale et uniforme, on montre que cette propriété permettrait de faire parcourir au système un cycle isothermique non réversible à l'intérieur d'un espace clos ; nous trouverons des exemples de ce mode de démonstration.

L'inégalité (10) est susceptible d'une autre interprétation intéressante :

Un système qui subit une modification agit comme *moteur*, s'il oblige les forces extérieures à produire un travail négatif. Un *moteur continu* est un corps qui décrit un cycle fermé durant lequel les forces extérieures effectuent un travail total négatif ; en effet, à la fin de ce cycle, ce corps, ayant repris son état initial, est apte à recommencer une seconde modification semblable à la première, et à fournir de nouveau la même quantité de travail. L'inégalité (10) peut alors s'énoncer ainsi :

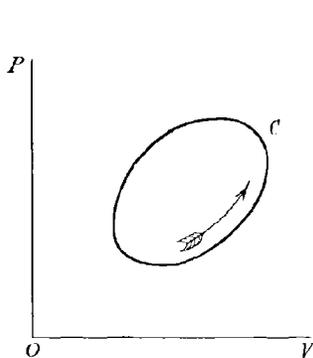


FIG. 11.

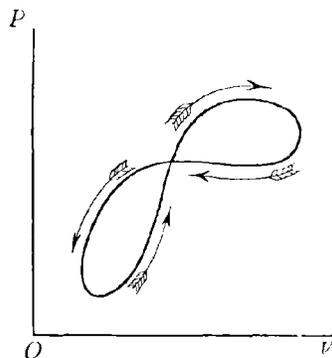


FIG. 12.

Un moteur continu ne peut être constitué par un corps ou par un système de corps dont la température demeure invariable. C'est donc seulement

par l'invention des machines à feu que les moteurs continus sont devenus possibles ; une machine à vapeur où l'eau de condensation alimenterait la chaudière serait un exemple d'un semblable moteur.

Appliquons l'inégalité (10) à un système, en supposant que les forces extérieures appliquées à ce système se réduisent à une pression normale et uniforme P. Adoptons le mode de représentation indiqué par Clapeyron. Nous pourrions énoncer le théorème suivant :

Si la ligne fermée qui représente un cycle isothermique réel est formée d'une seule boucle (fig. 11), le point figuratif décrit assurément cette boucle de droite à gauche. Si cette ligne est formée de plusieurs boucles (fig. 12), la somme des aires des boucles parcourues de droite à gauche surpasse la somme des aires des boucles décrites de gauche à droite.

Ces théorèmes ont été maintes fois employés par J. Moutier.

§ 5. — La transformation non compensée.

Considérons deux états 0 et 1 du système; supposons que de l'état 0 à l'état 1 on passe par une suite de modifications non réversibles; la somme des transformations qui correspondent à ces diverses modifications aura une certaine valeur $\sum_0^1 \frac{dQ}{T}$.

D'après l'hypothèse fondamentale indiquée au début de ce chapitre, si les vitesses du système dans les états 0 et 1 sont toutes nulles, on peut disposer des corps extérieurs de telle façon que ces états deviennent des états d'équilibre; on peut les relier par une modification réversible; supposons cette modification réversible parcourue par le système de l'état 1 à l'état 0; elle correspondra à une somme de transformations $\sum_{1r}^0 \frac{dQ}{T}$.

Supposons que l'on passe de l'état 0 à l'état 1 par la première modification, qui n'est pas réversible, et que l'on revienne de l'état 1 à l'état 0 par la seconde modification, qui est réversible; nous avons décrit un cycle et, d'après l'hypothèse formulée au paragraphe précédent, la somme des éléments de transformation relative à ce cycle doit être positive, ce qu'exprime l'égalité :

$$\sum_0^1 \frac{dQ}{T} + \sum_{1r}^0 \frac{dQ}{T} = P,$$

P étant une quantité essentiellement positive.

D'autre part, si l'on désigne par S_0 , S_1 , les valeurs de l'entropie du système dans l'état 0 et dans l'état 1, on a

$$\sum_{1r}^0 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_0,$$

Les deux égalités précédentes nous donnent :

$$(11) \quad \sum_0^1 \frac{dQ}{T} = S_0 - S_1 + P.$$

Cette égalité est applicable à toute modification réelle, non réversible, qui fait passer le système de l'état initial 0 à l'état final 1.

Pour l'établir, nous avons supposé que les diverses parties du système avaient des vitesses nulles aussi bien dans l'état 0 que dans l'état 1; par des considérations que nous ne voulons pas développer ici, on peut l'affranchir de cette restriction.

La somme des transformations qui correspondent à une modification non réversible se compose donc essentiellement de deux parties : la différence ($S_0 - S_1$) et la quantité P .

La première partie ($S_0 - S_1$) ne dépend que de l'état initial 0 et de l'état final 1 du système; elle garde la même valeur pour toutes les modifications réalisables qui font passer le système à l'état initial 0, à l'état final 1; elle change de signe sans changer de valeur absolue, lorsque l'on considère une modification réalisable ramenant le système de l'état 1 à l'état 0; Clausius la nomme la *partie compensée* de la transformation ou la *transformation compensée*.

À l'inverse de la quantité que nous venons de considérer, la quantité P dépend, non seulement de l'état initial 0 et de l'état final 1, mais encore de toutes les particularités de la modification qui a mené le système du premier état au second; en revanche, son signe est absolument déterminé; cette quantité est toujours positive; Clausius la nomme la *partie non compensée* de la transformation, ou la *transformation non compensée*.

§ 6. — Principe de l'accroissement de l'entropie.

Considérons un groupe de corps absolument isolé dans l'espace absolument vide; aucun corps extérieur n'exerce d'action sur lui; aucun corps extérieur ne lui emprunte ou ne lui cède de chaleur.

Donc, *durant une modification quelconque d'un système isolé, le travail \mathfrak{C} effectué par les actions extérieures et la quantité de chaleur Q dégagée par le système sont deux quantités égales à 0 :*

$$\mathfrak{C} = 0, \quad Q = 0.$$

Appliquons à un semblable système le principe de la conservation de l'énergie: d'après l'égalité (4) du chapitre 1, nous aurons, pour toute modification qui mène le système de l'état 0 à l'état 1,

$$(12) \quad EU_1 + \mathfrak{C}_1 = EU_0 + \mathfrak{C}_0.$$

Dans toute modification d'un système isolé, le produit de l'énergie interne U par l'équivalent mécanique de la chaleur E , augmenté de la force vive, forme une somme dont la valeur demeure invariable.

Supposons que le système ait, à chaque instant, la même température en tous ses points; le système ne pouvant ni absorber, ni dégager de chaleur, la transformation qui accompagne chacune de ses modifications est égale à 0; l'égalité (11), appliquée à un semblable système, prend donc la forme:

$$(13) \quad S_1 - S_0 + P = 0.$$

Si l'on se souvient que la quantité P est positive pour toute modification réalisable, on voit que l'on peut énoncer la proposition suivante:

Dans toute modification réalisable d'un système isolé, l'entropie du système augmente.

Les deux propositions essentielles que nous venons d'énoncer ont été découvertes par Clausius; Clausius les appliquait à l'Univers entier, qu'il assimilait à un système de corps, d'étendue limitée, isolé dans un espace absolument vide; il les énonçait alors sous cette forme demeurée célèbre:

L'énergie de l'Univers est constante;

L'entropie de l'Univers tend vers un maximum.

Nous ne discuterons pas ici l'application de ces propositions à l'Univers; cette discussion exige des considérations étrangères à la physique.

La seconde de ces propositions conduit à une conséquence bien importante:

Un système isolé ne peut subir une modification à la fin de laquelle les corps qui le composent se retrouvent dans le même état qu'au commencement.

En effet, à la fin d'une semblable modification, l'entropie du système aurait la même valeur qu'au commencement, ce qui est impossible.

Cette proposition peut être regardée comme une des formes les plus générales et les plus précises que l'on puisse donner au *principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel*. On sait que Sadi Carnot prenait ce dernier principe pour point de départ des recherches qui ont engendré la Thermodynamique.

Prenons un système dans un état initial 0, où ses divers points ont des vitesses nulles; supposons qu'à partir de cet état il subisse une certaine modification durant laquelle ses divers points ont, sans cesse, des vitesses nulles ou négligeables, et considérons le premier élément de cette modification; appliquons à cet élément de modification les égalités (12) et (13).

L'égalité (12) nous apprend que la différence $E(U_1 - U_0)$ est nulle, en sorte que l'on a, pour la modification élémentaire considérée,

$$(14) \quad dU = 0.$$

Quant à l'égalité (13), elle donne l'inégalité

$$(15) \quad dS > 0.$$

Ainsi aucune modification ne peut, sans impulsion initiale, faire sortir le système de l'état 0, à moins que le premier élément de cette modification ne vérifie à la fois les conditions (14) et (15).

De là, on déduit immédiatement la conséquence suivante :

Supposons qu'un système, entièrement isolé, se trouve dans un état initial 0, sans aucune vitesse initiale; à partir de cet état 0, imposons au système toutes les modifications virtuelles qui vérifient la condition :

$$(14) \quad dU = 0.$$

Si l'on a, pour toutes ces modifications virtuelles, la condition :

$$(16) \quad dS \leq 0,$$

le système est assurément en équilibre.

Cette méthode a été proposée et employée par M. Hortsman⁽¹⁾ pour découvrir les conditions d'équilibre de divers types de systèmes cli-

(1) HORTSMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXX, 20 nov. 1873.

miques. Elle a été appliquée depuis par divers auteurs, notamment par M. Max Planck.

Néanmoins, cette règle offre, dans l'application, quelques inconvénients; lorsqu'on en veut faire usage, il est nécessaire d'isoler par la pensée, non pas seulement les corps qui forment le système dont on cherche les conditions d'équilibre, mais encore tous les corps dont l'entropie peut être modifiée par les réactions produites au sein de ce système; or, l'énumération complète de tous les corps qui doivent être ainsi adjoints au système proposé pour former l'ensemble auquel s'appliquera le principe précédent peut, dans certains cas, présenter des difficultés, prêter à des omissions et, partant, conduire à des résultats erronés. Il est donc désirable que ce principe soit remplacé par un autre, dans lequel l'influence des corps extérieurs au système étudié figure d'une manière plus explicite.

§ 7. — *Le potentiel thermodynamique.*

Nous allons combler ce *desideratum*.

Considérons une *modification isothermique* et appliquons-lui l'égalité générale (11); le facteur constant $\frac{1}{T}$ peut sortir du signe \sum et l'égalité (11) peut s'écrire :

$$(17) \quad Q = T (S_0 - S_1) + TP,$$

Q désignant la quantité totale de chaleur dégagée dans la modification isothermique considérée.

Le premier membre de l'égalité (17) étant une quantité de chaleur, il en est de même de chacun des deux termes qui composent le second membre; il est naturel d'appeler le premier: $T (S_0 - S_1)$, la *quantité de chaleur compensée* dégagée dans la modification isothermique considérée, et le second: TP , la *quantité de chaleur non compensée* dégagée dans la même modification.

Chacune de ces deux quantités de chaleur possède le même caractère remarquable que la transformation qui lui correspond :

La quantité de chaleur compensée dégagée dans une modification isothermique ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, et point des états intermédiaires.

La quantité de chaleur non compensée est essentiellement positive, si la modification isothermique considérée est réalisable; elle est égale à 0, si la modification est réversible.

Multiplions les deux membres de l'égalité (17) par l'équivalent mécanique de la chaleur E ; cette égalité deviendra :

$$(18) \quad EQ = ET (S_0 - S_1) + ETP.$$

Le premier membre de cette égalité (18), produit d'une quantité de chaleur par l'équivalent mécanique de la chaleur, est une grandeur de la même espèce qu'un travail; il en est donc de même de chacun des deux termes qui composent le second membre; nous donnerons au premier :

$$(19) \quad \theta = ET (S_0 - S_1),$$

le nom de *travail compensé* accompli durant la modification isothermique considérée, et au second :

$$(20) \quad \tau = ETP,$$

le nom de *travail non compensé*.

Chacun de ces deux travaux présente naturellement les mêmes caractères que la quantité de chaleur à laquelle il est équivalent.

En particulier, on peut énoncer cette proposition fondamentale :

Toute modification isothermique réalisable engendre un travail non compensé positif.

Cette proposition va nous fournir le critérium auquel nous reconnaitrons qu'un système donné, pris dans un état donné, à une température donnée, est en équilibre.

Supposons que l'on examine toutes les modifications isothermiques infiniment petites qui seraient susceptibles, si elles se réalisaient, de faire sortir le système de l'état où il se trouve; calculons le travail non compensé engendré par chacune de ces modifications *virtuelles*; si toutes ces modifications correspondent à un travail non compensé nul ou négatif, aucune d'elles n'est réalisable; le système ne peut sortir de l'état où il se trouve; il y demeure forcément en équilibre. Ainsi se trouve établi ce théorème :

Un système, pris dans un état donné, à une température donnée, est en équilibre, si toutes les modifications isothermiques virtuelles de ce système correspondent à un travail non compensé nul ou négatif.

Dans les applications de ce théorème, nous aurons deux cas à distinguer :

Soient $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, les variables qui, jointes à la température \mathcal{S} , définissent l'état du système; une modification isothermique virtuelle de ce

système, à partir d'un certain état, correspondra à certaines valeurs dx , $d\beta$, ..., $d\lambda$, des variations imposées aux variables α , β , ..., λ .

Dans un grand nombre de cas, on obtiendra une nouvelle modification virtuelle du système en donnant aux variables α , β , ..., λ , des variations $-dx$, $-d\beta$, ..., $-d\lambda$. Dans ces cas, ces deux modifications virtuelles seront dites *inverses* l'une de l'autre et chacune d'elles sera dite *renversible* (1).

Mais, dans certains cas, une modification virtuelle d'un système peut n'être pas renversible; en voici un exemple :

Considérons un système qui peut contenir un liquide et sa vapeur ; parmi les variables qui définissent l'état d'un tel système, figure le rapport x de la masse du liquide à la masse de la vapeur ; prenons, en particulier, un état où le corps considéré est en entier à l'état de vapeur et où, par conséquent, le rapport x a la valeur 0 ; à partir de cet état, x peut augmenter, mais ne peut pas diminuer, dx peut être positif, mais ne peut être négatif ; toute modification virtuelle qui, partant de cet état, correspond à une valeur positive de dx , est une modification non renversible.

Si toutes les modifications isothermiques virtuelles dont le système est susceptible à partir de l'état considéré sont des modifications renversables, on peut, dans l'énoncé du théorème précédent, supprimer les deux derniers mots : ou négatif.

La justification de cette proposition résulte immédiatement de la remarque suivante :

Si une modification renversible entraîne un travail non compensé déterminé, la modification inverse entraîne un travail non compensé égal et de signe contraire ; si donc le premier travail était négatif, le second serait positif ; par conséquent, pour que les modifications renversables d'un système à partir d'un état donné ne puissent jamais entraîner un travail non compensé positif, il faut et il suffit que chacune d'elles corresponde à un travail non compensé égal à 0.

Dans le cas où le système sera susceptible d'éprouver des modifications virtuelles non renversables, les deux mots : ou négatif, doivent être maintenus dans l'énoncé du principe précédent.

Ce principe est analogue au principe des vitesses virtuelles ; le travail non compensé virtuel joue le rôle que jouait, dans l'ancienne Mécanique, le travail virtuel des forces appliquées au système.

Le travail non compensé τ , accompli dans une modification isother-

Il importe essentiellement de ne jamais confondre ce mot : *renversible* avec le mot *réversible* ; le sens de l'un n'a aucune relation avec le sens de l'autre.

mique qui fait passer le système de l'état 0 à l'état 1, est donné par l'égalité suivante, obtenue en comparant entre elles les égalités (18) et (20),

$$\tau = EQ - ET (S_0 - S_1).$$

Mais, d'autre part, on a, en vertu du principe de la conservation de l'énergie,

$$EQ = E (U_0 - U_1) + \mathfrak{e} + \mathfrak{e}_0 - \mathfrak{e}_1,$$

\mathfrak{e} étant le travail accompli par les forces extérieures appliquées au système. D'après ces deux égalités, le travail non compensé τ a pour valeur :

$$(21) \quad \tau = E (U_0 - TS_0) - E (U_1 - TS_1) + \mathfrak{e} + \mathfrak{e}_0 - \mathfrak{e}_1.$$

Cette égalité (21) donne lieu à plusieurs remarques importantes :

Elle nous montre, en premier lieu, que la condition d'équilibre à laquelle nous sommes parvenus fait intervenir d'une manière très explicite et très simple la considération des corps extérieurs au système; pour appliquer ce principe, il suffit de connaître l'expression du travail effectué par les forces que ces corps exercent sur le système, sans qu'il soit nécessaire de pénétrer d'une manière plus détaillée dans l'analyse des modifications que ces corps éprouvent. Par là, ce principe évite le reproche que l'on pouvait adresser au principe employé par M. Hortsman.

Cette égalité nous montre, en second lieu, que, pour calculer le travail non compensé qui accompagne une modification isothermique quelconque d'un système, il n'est pas nécessaire de connaître séparément l'énergie interne U et l'entropie S du système, mais seulement la fonction :

$$(22) \quad \mathfrak{F} = E (U - TS).$$

Moyennant l'introduction de cette fonction, que nous nommerons le *potentiel thermodynamique interne* du système, l'égalité (21) devient :

$$(23) \quad \tau = \mathfrak{F}_0 - \mathfrak{F}_1 + \mathfrak{e} + \mathfrak{e}_0 - \mathfrak{e}_1.$$

Si l'on considère, en particulier, une modification isothermique infiniment petite accompagnée d'un travail $d\mathfrak{e}$ des forces extérieures, le travail non compensé $d\tau$ qui accompagne cette modification a pour

valeur :

$$(24) \quad d\tau = -d\bar{\mathcal{F}} + d\bar{\mathcal{E}} - d\bar{\mathcal{A}}.$$

Si la variation de force vive, durant la modification, est nulle ou négligeable, l'équation (24) prend la forme :

$$(25) \quad d\tau = -d\bar{\mathcal{F}} + d\bar{\mathcal{E}}.$$

et la condition d'équilibre énoncée tout à l'heure prend la forme suivante :

Pour qu'un système pris dans un état donné, à une température donnée, soit en équilibre, il faut et il suffit que, pour toute modification isothermique virtuelle de ce système, on ait

$$(26) \quad d\bar{\mathcal{E}} - d\bar{\mathcal{F}} \leq 0,$$

c'est-à-dire que l'accroissement du potentiel thermodynamique interne soit égal ou supérieur au travail accompli par les forces extérieures.

Cette condition est exactement semblable à la condition d'équilibre que donnerait l'ancienne Mécanique pour un système soumis à des forces extérieures dont le travail élémentaire serait $d\bar{\mathcal{E}}$ et à des forces intérieures qui admettraient un potentiel $\bar{\mathcal{F}}$. Cette remarque justifie le nom de potentiel thermodynamique interne donné à la fonction $\bar{\mathcal{F}}$.

L'énergie interne U n'est déterminée qu'à une constante près C et l'entropie qu'à une constante près C' ; le potentiel thermodynamique interne d'un système donné, dans un état donné, n'est donc pas une fonction entièrement déterminée de l'état du système; l'expression de cette fonction renferme la quantité $E (C - C'T)$, où C et C' sont des constantes arbitraires :

Le potentiel thermodynamique interne n'est déterminé, en fonction de l'état du système, qu'à une fonction linéaire près de la température absolue, les coefficients de cette fonction étant des constantes arbitraires.

Si nous désignons par $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, les variables qui, jointes à la température T , définissent l'état du système, nous voyons que, nonobstant l'indétermination précédente, les quantités :

$$\frac{\partial \bar{\mathcal{F}}}{\partial \alpha}, \quad \frac{\partial \bar{\mathcal{F}}}{\partial \beta}, \quad \dots, \quad \frac{\partial \bar{\mathcal{F}}}{\partial \lambda}, \quad \frac{\partial^2 \bar{\mathcal{F}}}{\partial T^2},$$

et leurs dérivées partielles de tous les ordres par rapport aux varia-

bles $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, sont des fonctions entièrement déterminées de l'état du système.

Dans le cas où les forces extérieures appliquées au système admettent un potentiel Ω , ce qui, nous l'avons vu, est un cas particulier, l'égalité (23) devient :

$$(27) \quad \tau = (\mathcal{F}_0 + \Omega_0) - (\mathcal{F}_1 + \Omega_1) + \mathcal{C}_0 - \mathcal{C}_1.$$

Le travail non compensé accompli durant une modification isothermique est égal à la somme de la diminution que subit, par l'effet de cette modification, une fonction $(\mathcal{F} + \Omega)$ de l'état du système, et de la diminution que subit la force vive \mathcal{C} .

Cette fonction $(\mathcal{F} + \Omega)$ se nomme *potentiel thermodynamique total* du système.

Comme le potentiel thermodynamique interne, le potentiel thermodynamique total d'un système n'est déterminé qu'à une fonction linéaire près de la température absolue.

Voici un cas important où il existe, pour le système, un potentiel thermodynamique total :

Le travail externe élémentaire accompli dans une modification isothermique a pour expression :

$$d\bar{c} = A dx + B d\beta + \dots + L d\lambda.$$

Imaginons que l'état des corps extérieurs soit tellement lié à l'état du système considéré que les actions extérieures A, B, \dots, L , gardent, durant les modifications isothermiques qu'éprouve le système, des valeurs invariables. Nous pourrions alors écrire :

$$d\bar{c} = - d\Omega,$$

en posant :

$$(28) \quad \Omega = - (A\alpha + B\beta + \dots + L\lambda).$$

Les actions extérieures admettront alors pour potentiel la fonction Ω , et le système admettra pour potentiel thermodynamique total la fonction :

$$(29) \quad \Phi = \mathcal{F} - (A\alpha + B\beta + \dots + L\lambda).$$

Cette fonction est ce que nous nommerons le *potentiel thermodynamique sous les actions constantes* A, B, \dots, L .

Considérons, en particulier, un système qui n'est sollicité par aucune

autre action extérieure qu'une pression normale et uniforme P . Si nous désignons par V le volume de ce système, l'expression du travail externe élémentaire sera $d\bar{\epsilon} = -PdV$.

Si la pression P est maintenue constante, nous pourrions écrire $d\bar{\epsilon} = -d(PV)$; le système admettra alors un potentiel thermodynamique total :

$$(30) \quad \Phi = \bar{\mathcal{F}} + PV,$$

que nous nommerons son *potentiel thermodynamique sous la pression constante* P .

Dans le cas où le système admet un potentiel thermodynamique total, la condition d'équilibre (26) devient :

$$(31) \quad d\Phi \geq 0.$$

Il est nécessaire et suffisant, pour que le système soit en équilibre dans un état donné, à une température donnée, que toute modification virtuelle isothermique qui a cet état pour point de départ entraîne une variation nulle ou positive du potentiel thermodynamique total.

§ 8. — L'énergie utilisable.

La plupart des théorèmes précédents ont été établis, d'une manière un peu différente, dans un mémoire capital publié, en 1875, par M. J.-Willard Gibbs (1); M. Gibbs les a démontrés en partant du principe donné par M. Hortsman, qui a été exposé au § 6.

Quelques années plus tard (2), Helmholtz les redonnait sous une autre forme, que nous allons brièvement indiquer.

Reprenons l'égalité :

$$(23) \quad \tau = \bar{\mathcal{F}}_0 - \bar{\mathcal{F}}_1 + \bar{\mathcal{E}} + \bar{\mathcal{E}}_0 - \bar{\mathcal{E}}_1,$$

et transformons-la légèrement.

La modification considérée peut être employée à *produire du travail*, c'est-à-dire à obliger les forces extérieures à effectuer un travail *négligé* $\bar{\mathcal{E}}$; $\bar{\mathcal{E}}' = -\bar{\mathcal{E}}$ est alors le *travail produit*; elle peut encore être

(1) J.-W. GIBBS, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (Transactions of Connecticut Academy, t. III, p. 108 ; 1875).

(2) HELMHOLTZ, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge* (Sitzungsberichte der Berliner Akademie, 1882, p. 22).

employée à *accroître la force vive* d'une partie du système, comme dans l'arc où la détente de la corde lance la flèche. D'une manière générale, si l'on utilise la modification comme source de puissance motrice, son *effet utilisable* ε a pour valeur :

$$(32) \quad \varepsilon = \mathfrak{C}_1 - \mathfrak{C}_0 - \bar{\mathfrak{C}}.$$

En vertu de cette égalité (32), l'égalité (23) devient :

$$(33) \quad \varepsilon = \mathfrak{F}_0 - \mathfrak{F}_1 - \tau.$$

Si l'on se souvient que le travail non compensé τ , égal à 0 pour une modification isothermique réversible, est positif pour toute modification isothermique réalisable, on obtient sans peine la proposition suivante :

Si l'on envisage toutes les modifications isothermiques susceptibles de faire passer un système d'un état initial donné 0 à un état final également donné 1, on constate que l'effet utile de ces modifications est toujours inférieur à la chute du potentiel thermodynamique interne qui accompagne le passage de l'état 0 à l'état 1. L'effet utile tend vers cette limite supérieure lorsque la modification réalisable tend à devenir réversible.

Ce théorème paraît avoir été aperçu pour la première fois par Maxwell (1) ; dans les premières éditions de son livre, Maxwell avait donné à la fonction \mathfrak{F} le nom d'entropie ; dans la quatrième édition, il lui donna le nom d'*énergie utilisable* (*available energy*), qui avait été proposé par M. Gibbs (2). Helmholtz lui a donné le nom d'*énergie libre* (*freie Energie*).

Des théorèmes précédents, on déduit aisément la conséquence suivante : Prenons un système dans un état donné, à une température donnée, sans aucune vitesse initiale ; supposons que, dans toute modification isothermique virtuelle, à partir de l'état donné, les forces extérieures effectuent un travail inférieur ou au plus égal à l'accroissement que subit le potentiel thermodynamique ; si l'on néglige les variations de force vive, aucune de ces modifications ne sera réalisable, car elle produirait un effet utilisable au moins égal à la diminution d'énergie utilisable du système ; le système sera forcément en équilibre. On retrouve, de la sorte, la condition d'équilibre (26) ; c'est ainsi que Helmholtz y est parvenu.

(1) J.-CLERK MAXWELL, *Theory of heat*, p. 186 (Londres, 1871).

(2) J.-W. GIBBS, *A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces* (Transactions of Connecticut Academy, t. II, p. 400 ; 1873).

§ 9. — *Le principe du travail maximum.*

Reprenons l'égalité :

$$(17) \quad Q = T(S_0 - S_1) + TP,$$

qui est vraie pour toute modification isothermique réalisable, et appliquons-la à un système dont la force vive soit nulle aussi bien dans l'état 0 que dans l'état 1.

Pour un tel système, nous avons, en vertu des égalités (20) et (23),

$$ETP = \bar{F}_0 - \bar{F}_1 + \bar{\mathcal{E}}.$$

Supposons que ce système passe de l'état 0 à l'état 1 par une modification isothermique réversible; les forces extérieures, qui sont, à chaque instant, celles qui le maintiendraient en équilibre dans l'état où il se trouve à cet instant, effectuent un travail $\bar{\mathcal{E}}$; comme une modification réversible n'entraîne aucune transformation non compensée, on a :

$$0 = \bar{F}_0 - \bar{F}_1 + \bar{\mathcal{E}}'.$$

Les deux dernières égalités donnent :

$$(34) \quad TP = \frac{\bar{\mathcal{E}} - \bar{\mathcal{E}}'}{E}.$$

Supposons, tout d'abord, que le système passe de l'état 0 à l'état 1 en demeurant soumis à chaque instant à des actions extérieures peu différentes de celles qui le maintiendraient en équilibre; la différence $(\bar{\mathcal{E}} - \bar{\mathcal{E}}')$ sera fort petite, et la quantité de chaleur dégagée Q aura le signe de la différence $(S_0 - S_1)$, qui peut être positive ou négative. Donc, *une réaction très peu intense peut être accompagnée soit d'un dégagement, soit d'une absorption de chaleur.*

Supposons maintenant que l'état 0 et l'état 1 demeurant tous deux invariables, les actions extérieures s'écartent de plus en plus de celles qui maintiendraient le système en équilibre à chaque phase de la modification; on pourra faire prendre à la différence $(\bar{\mathcal{E}} - \bar{\mathcal{E}}')$ une valeur absolue aussi grande que l'on voudra; comme la quantité P est essentiellement positive, on pourra la rendre aussi grande que l'on voudra et faire, en particulier, que la quantité TP donne son signe à la quantité de chaleur Q ; d'où la conclusion suivante :

Une modification isothermique suffisamment intense sera toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur.

M. J. Thomsen⁽¹⁾ avait énoncé cette règle en 1854, mais en l'appliquant sans distinction à toute modification chimique réalisable; les réactions accomplies dans des conditions voisines de celles qui assureraient l'équilibre chimique lui infligent alors de nombreux démentis. Restreinte aux réactions suffisamment énergiques, cette règle rend de très grands services en Mécanique chimique.

(1) JULIUS THOMSEN, *Die Grundzüge eines thermochemischen Systems* (Poggendorff's Annalen, t. XCII, p. 34, 1854).

CHAPITRE V

LES ÉQUATIONS GÉNÉRALES DE LA THERMODYNAMIQUE

§1. — *Relations qui se déduisent des deux principes fondamentaux.*

Prenons une modification réversible infiniment petite ; le principe de la conservation de l'énergie s'exprime, pour une semblable modification, par l'égalité [Chapitre I, égalité (5)]

$$(1) \quad d\mathfrak{E} - EdQ = EdU.$$

Le principe de Carnot s'exprime par l'égalité [Chapitre IV, égalité (7)]

$$(2) \quad \frac{dQ}{T} = - dS.$$

Soient $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ les variables qui, jointes à la température absolue T , définissent l'état du système ; le travail élémentaire des actions extérieures aura pour expression :

$$(3) \quad d\mathfrak{E} = Ad\alpha + Bd\beta + \dots + Ld\lambda + \Theta dT.$$

Les équations d'équilibre du système seront :

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = f_{\alpha} (\alpha, \beta, \dots, \lambda, T), \\ B = f_{\beta} (\alpha, \beta, \dots, \lambda, T), \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ L = f_{\lambda} (\alpha, \beta, \dots, \lambda, T), \\ \Theta = f_T (\alpha, \beta, \dots, \lambda, T). \end{array} \right.$$

Pour qu'une modification soit une modification réversible, il faut et il suffit, d'après une hypothèse que nous avons faite au chapitre III, § 2, qu'elle soit une suite continue d'états d'équilibre ; il faut et il suffit, par conséquent, que les égalités (4) soient à chaque instant vérifiées ; dès lors,

l'expression du travail élémentaire accompli durant une modification réversible infiniment petite sera donnée par l'égalité (3), où A, B, \dots, L, Θ , ont les valeurs (4).

Soient $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, c$, les coefficients calorifiques du système en équilibre; nous aurons, par définition,

$$(5) \quad dQ = - (R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \dots + R_\lambda d\lambda + c dT).$$

Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

Pour que les états d'équilibre d'un système soient soumis au principe de la conservation de l'énergie et au principe de Carnot-Clausius, il faut et il suffit que les deux expressions :

$$\begin{aligned} \left(R_\alpha + \frac{A}{E} \right) d\alpha + \dots + \left(R_\lambda + \frac{L}{E} \right) d\lambda + \left(c + \frac{\Theta}{E} \right) dT, \\ \frac{R_\alpha}{T} d\alpha + \dots + \frac{R_\lambda}{T} d\lambda + \frac{c}{T} dT, \end{aligned}$$

où les quantités A, B, \dots, L, Θ , ont les valeurs que donnent les égalités (4), soient les différentielles totales de deux fonctions continues et uniformes des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$.

Cette méthode, propre à exprimer qu'un système en équilibre vérifie les deux principes fondamentaux de la Thermodynamique, est connue depuis longtemps. Dès 1854, dans le mémoire même (1) où il étendait le second principe de la Thermodynamique à tous les cycles fermés, Clausius faisait usage de cette méthode. En 1858, G. Kirchhoff (2) montrait la fécondité de ce principe par de magnifiques applications à l'étude des changements d'état. En 1863, Clausius (3) écrivait un mémoire spécialement destiné à montrer comment toutes les questions de Thermodynamique pouvaient s'établir par cette méthode unique.

La proposition précédente nous fournit, en vertu du théorème énoncé au § 4 (p. 7) de l'Introduction :

1° Des égalités de la forme :

$$(6) \quad \frac{\partial R_\alpha}{\partial \beta} - \frac{\partial R_\beta}{\partial \alpha} = - \frac{1}{E} \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} - \frac{\partial B}{\partial \alpha} \right);$$

(1) R. CLAUDIUS, *Sur une autre forme du second principe de la théorie mécanique de la chaleur* (Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur, 1^{re} édition, trad. Folie, t. I, p. 154).

(2) G. KIRCHHOFF, *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben* (Poggendorff's Annalen, t. CIII, 1858).

(3) R. CLAUDIUS, *Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur, qui sont commodes dans l'application* (Théorie mécanique de la chaleur, trad. Folie, 1^{re} édition, t. I, mémoire IX).

2° Des égalités de la forme :

$$(7) \quad \frac{\partial R_{\alpha}}{\partial T} - \frac{\partial c}{\partial \alpha} = - \frac{1}{E} \left(\frac{\partial A}{\partial T} - \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha} \right);$$

3° Des égalités de la forme :

$$(8) \quad \frac{\partial R_{\alpha}}{\partial \beta} - \frac{\partial R_{\beta}}{\partial \alpha} = 0;$$

4° Des égalités de la forme :

$$(9) \quad \frac{1}{T} \frac{\partial R_{\alpha}}{\partial T} - \frac{R_{\alpha}}{T^2} - \frac{1}{T} \frac{\partial c}{\partial \alpha} = 0.$$

Dans ces diverses égalités, les quantités A, B, ..., I, Θ , ont les valeurs (4).

Les égalités (6) et (8) nous donnent, en tenant compte des égalités (4), des égalités de la forme :

$$(10) \quad \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial \beta} = \frac{\partial f_{\beta}}{\partial \alpha},$$

qui entraînent la conséquence suivante : Il existe une fonction continue \mathcal{F} des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, telle que l'on ait :

$$f_{\alpha} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha}, \quad f_{\beta} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta}, \quad \dots, \quad f_{\lambda} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda}.$$

Nous retrouverons, au début du § 4 (Équations 29), cette proposition qui nous montre que l'on ne peut, sans contrevenir, en général, aux principes de la Thermodynamique, prendre arbitrairement les conditions d'équilibre d'un système.

§ 2. — *Étude calorimétrique d'un système dont on connaît les équations d'équilibre.*

Supposons que l'on connaisse les équations d'équilibre (4) d'un système, les équations précédentes, sans lesquelles ces conditions d'équilibre contrediraient aux principes de la Thermodynamique, étant supposées vérifiées; qu'on peut en déduire, avant toute autre étude expérimentale, au sujet des coefficients calorifiques $R_{\alpha}, R_{\beta}, \dots, R_{\lambda}, c$? sur quels points devront porter les recherches calorimétriques nécessaires?

1° En comparant les égalités (7) et (9), nous trouvons la première des égalités :

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{\alpha} = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial A}{\partial T} - \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha} \right), \\ R_{\beta} = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial B}{\partial T} - \frac{\partial \Theta}{\partial \beta} \right), \\ \dots \dots \dots \\ R_{\lambda} = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial L}{\partial T} - \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda} \right). \end{array} \right.$$

Les autres se démontrent d'une manière analogue.

Les coefficients calorifiques autres que la chaleur spécifique sont donc entièrement connus lorsque l'on connaît les équations d'équilibre du système.

2° En comparant l'égalité (7) à la première des égalités (11), on obtient la première des relations :

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c}{\partial \alpha} = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \alpha \partial T} \right), \\ \frac{\partial c}{\partial \beta} = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \beta \partial T} \right), \\ \dots \dots \dots \\ \frac{\partial c}{\partial \lambda} = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial^2 L}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \lambda \partial T} \right). \end{array} \right.$$

Les autres s'établissent d'une manière analogue.

Ainsi, lorsqu'on connaît les équations d'équilibre d'un système, on peut calculer les dérivées partielles de la capacité calorifique du système par rapport à toutes les variables qui définissent l'état de ce système, sauf la dérivée par rapport à la température ; la capacité calorifique est ainsi déterminée à une fonction près de la seule température.

Pour achever de connaître la capacité calorifique c , il faudrait connaître la valeur de cette quantité pour un système particulier de valeurs des variables α , β , ..., λ , et pour toutes les valeurs de T ; nous arrivons ainsi à la conclusion suivante :

Pour achever l'étude calorimétrique d'un système en équilibre dont on connaît les conditions d'équilibre, il est nécessaire et suffisant de déterminer expérimentalement les valeurs de la capacité calorifique c pour un système particulier de valeurs de α , β , ..., λ , et pour toute valeur de T .

Les égalités (11) et (12) prennent une forme plus simple lorsque les

variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, sont des *variables normales*. Dans ce cas, Θ est identiquement nul, et l'on a, au lieu des égalités (11) et (12), les égalités :

$$(11 \text{ bis}) \quad R_\alpha = -\frac{T}{E} \frac{\partial \Lambda}{\partial T}, \quad \dots, \quad R_\lambda = -\frac{T}{E} \frac{\partial L}{\partial T}.$$

$$(12 \text{ bis}) \quad \frac{\partial c}{\partial \alpha} = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Lambda}{\partial T^2}, \quad \dots, \quad \frac{\partial c}{\partial \lambda} = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 L}{\partial T^2}.$$

Appliquons ces équations au cas particulier d'un fluide homogène de masse M , défini par son volume spécifique v et sa température absolue T , cas particulier déjà étudié au chapitre I, § 3.

L'équation d'équilibre du système [Chapitre I, égalité (17)] étant donnée sous la forme :

$$(13) \quad P = \varphi(v, T),$$

on voit que la chaleur de dilatation $l(v, T)$ sera donnée par l'égalité :

$$(14) \quad l(v, T) = \frac{T}{E} \frac{\partial \varphi}{\partial T}.$$

Quant à la chaleur spécifique sous volume constant, $c(v, T)$, elle vérifie la relation :

$$(15) \quad \frac{\partial c(v, T)}{\partial v} = \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}.$$

On voit que, pour faire une étude calorimétrique complète d'un tel fluide, il suffit de déterminer expérimentalement les valeurs de la chaleur spécifique sous volume constant c pour une valeur particulière de v et pour toute valeur de T .

Les variables que nous venons de prendre sont des variables normales ; nous pouvons définir également l'état du fluide par les variables non normales P et T . L'équation d'équilibre sera l'équation (13), résolue par rapport à v :

$$(16) \quad v = \psi(P, T).$$

Le travail élémentaire aura pour expression :

$$d\bar{c} = -MP \frac{\partial \psi}{\partial P} dP - MP \frac{\partial \psi}{\partial T} dT.$$

En vertu des égalités (11) et (12), on aura, toute réduction faite,

$$(17) \quad h(P, T) = -\frac{T}{E} \frac{\partial \psi}{\partial T},$$

$$(18) \quad \frac{\partial C(P, T)}{\partial P} = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \psi}{\partial T^2}.$$

On voit que, lorsqu'on connaît l'équation de compressibilité et de dilatation d'un fluide, il suffit, pour que l'étude calorimétrique de ce fluide soit complètement faite, que l'on détermine expérimentalement les valeurs de la chaleur spécifique sous pression constante pour une valeur particulière de la pression et pour toute valeur de la température.

Nous allons montrer comment on peut parvenir à l'égalité fondamentale (14) par un raisonnement géométrique fondé sur la considération d'un cycle de Carnot; ce sera, pour nous, une première occasion de donner un exemple de cette sorte de raisonnements.

Prenons l'unité de masse du fluide, et faisons-lui parcourir un cycle de Carnot, infiniment petit, constitué de la manière suivante :

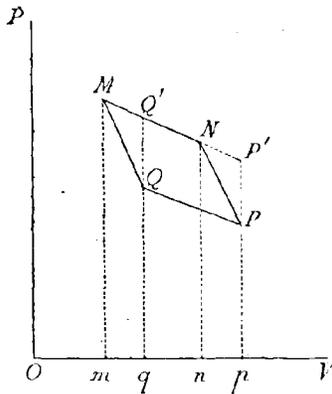


FIG. 13.

1° Une transformation isothermique, relative à la température absolue T , représentée par la ligne QP (fig. 13);

2° Une transformation adiabatique PN ;

3° Une transformation isothermique MN , relative à la température $(T + dT) = T'$;

4° Une transformation adiabatique MQ .

Soit Q la quantité de chaleur dégagée durant la modification QP ; soit Q' la quantité de chaleur dégagée durant la modification NM ; soit τ le

travail accompli par les forces extérieures ; nous aurons :

$$(19) \quad \frac{\mathfrak{C}}{EQ} = \frac{E(Q + Q')}{EQ} = 1 + \frac{Q'}{Q} = 1 - \frac{T'}{T} = -\frac{dT}{T}.$$

Soient v l'abscisse du point Q et $(v + dv)$ l'abscisse du point P. Le corps, passant, à température constante, du volume v au volume $(v + dv)$, dégage une quantité de chaleur :

$$(20) \quad Q = -l(v, T) dv.$$

Le travail \mathfrak{C} est mesuré par l'aire du cycle en grandeur et en signe, puisque nous avons supposé le contour du cycle décrit de droite à gauche.

Le cycle infiniment petit peut être assimilé à un parallélogramme ; ce parallélogramme a même aire que le parallélogramme $PP'QQ'$, P' , Q' étant les points où les ordonnées des points P, Q, rencontrent la ligne MN ; cette aire a donc pour valeur : $\overline{qp} \times \overline{QQ'}$.

Or, \overline{qp} est égal à dv ; d'autre part, $\overline{QQ'}$ est l'accroissement infiniment petit qu'éprouve la pression lorsque la température croît de dT , le volume spécifique v étant maintenu constant ; on a donc

$$\overline{QQ'} = \frac{\partial \varphi(v, T)}{\partial T} dT$$

et

$$(21) \quad \mathfrak{C} = \frac{\partial \varphi(v, T)}{\partial T} dT dv.$$

Les égalités (19), (20) et (21) redonnent l'égalité

$$(14) \quad l(v, T) = \frac{T}{E} \frac{\partial \varphi(v, T)}{\partial T}.$$

Cette égalité (14) étant retrouvée directement, on en déduit immédiatement l'égalité (15), en exprimant que la quantité :

$$-\frac{dQ}{T} = \frac{l(v, T)}{T} dv + \frac{c(v, T)}{T} dT$$

est une différentielle totale.

D'ailleurs, les égalités (14) et (15) étant établies, on en déduit aisément les égalités (17) et (18) par l'emploi des relations (21) du chapitre I.

§ 3. — *Équations d'équilibre d'un système dont l'étude calorimétrique est supposée faite.*

Supposons maintenant, à l'inverse de ce que nous avons supposé au paragraphe précédent, que nous ayons un système défini par la température absolue T et par n autres variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, et que l'étude calorimétrique du système pris dans un état d'équilibre ait été faite d'une manière complète. On connaît, en fonctions des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, les coefficients calorifiques $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, c$. Nous nous proposons de rechercher jusqu'à quel point on peut déterminer, en fonctions de $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, les valeurs des actions extérieures A, B, \dots, L, Θ , qui sont susceptibles de maintenir le système en équilibre.

Nous avons, pour effectuer cette détermination, les équations (6), (7), (8) et (9), et ces équations-là seulement.

Les équations (8) et (9) nous enseignent, en premier lieu, que les coefficients $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, c$, ne peuvent pas être donnés au hasard. D'après les égalités (8), il doit exister une fonction $\zeta(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, telle que l'on ait :

$$(22) \quad R_\alpha = \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha}, \quad R_\beta = \frac{\partial \zeta}{\partial \beta}, \quad \dots, \quad R_\lambda = \frac{\partial \zeta}{\partial \lambda}.$$

En outre, d'après les égalités (9), on devra avoir :

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} - T \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \alpha \partial T} = - T \frac{\partial c}{\partial \alpha}, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \frac{\partial \zeta}{\partial \lambda} - T \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \lambda \partial T} = - T \frac{\partial c}{\partial \lambda}. \end{array} \right.$$

Les égalités (22) et (23) montrent que la fonction $\zeta(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ est déterminée à une fonction près de la température absolue.

Supposons l'existence d'une telle fonction, vérifiant les égalités (22) et (23), hypothèse hors de laquelle le problème posé n'aurait aucun sens ; pour résoudre ce problème, nous avons, en premier lieu, les équations du type :

$$(40) \quad \frac{\partial A}{\partial \beta} - \frac{\partial B}{\partial \alpha} = 0,$$

qui résultent de la comparaison des égalités (6) et (8) ; en second lieu,

les équations :

$$(24) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} - \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha} = -\frac{E}{T} R_{\alpha}, \\ \dots \dots \dots \\ \frac{\partial L}{\partial T} - \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda} = -\frac{E}{T} R_{\lambda}. \end{cases}$$

On intègre de la manière la plus générale les équations (10), en posant :

$$(25) \quad A = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha}, \quad B = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta}, \quad \dots, \quad L = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda},$$

\mathcal{F} étant une fonction continue arbitraire des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$.
Moyennant les égalités (22) et (25), les égalités (24) deviennent :

$$(26) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} + \frac{E}{T} \mathcal{G} \right), \\ \frac{\partial \Theta}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} + \frac{E}{T} \mathcal{G} \right), \\ \dots \dots \dots \\ \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} + \frac{E}{T} \mathcal{G} \right). \end{cases}$$

Ces équations montrent que Θ ne diffère de $\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} + \frac{E}{T} \mathcal{G} \right)$ que par une fonction arbitraire de la température absolue T ; comme, d'ailleurs, la fonction \mathcal{G} n'est elle-même déterminée qu'à une fonction arbitraire près de la température absolue T , on peut toujours remplacer les égalités (26) par celle-ci :

$$(27) \quad \Theta = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} + \frac{E}{T} \mathcal{G}.$$

On voit que, lorsqu'on connaît d'une manière complète les coefficients calorifiques d'un système en équilibre, les équations d'équilibre de ce système sont loin d'être déterminées ; les expressions des actions extérieures susceptibles de maintenir ce système en équilibre dépendent encore de deux fonctions arbitraires, l'une de la seule température absolue, l'autre des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$.

§ 4. — *Étude d'un système dont on connaît le potentiel thermodynamique interne.*

Considérons un système défini par la température absolue T et par n autres variables *normales* $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Nous savons que l'expression du travail élémentaire des actions extérieures ne renfermera point de terme en dT et sera simplement de la forme :

$$(28) \quad d\bar{c} = A d\alpha + B d\beta + \dots + L d\lambda.$$

Supposons que l'on connaisse le potentiel thermodynamique interne de ce système ; ce sera une fonction *uniforme* $\bar{f}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$; cette fonction sera déterminée à une fonction linéaire près de la température absolue, les coefficients de cette fonction linéaire étant des constantes arbitrairement choisies.

Supposons le système dans un état tel que toutes les modifications virtuelles infiniment petites que l'on peut concevoir à partir de cet état soient des modifications renversables. Pour que le système soit en équilibre, il sera nécessaire et suffisant [Chapitre IV, égalité (25)] que l'on ait, pour toute modification isothermique,

$$d\bar{c} - d\bar{f} = 0.$$

En vertu de l'égalité (28), cette égalité peut s'écrire plus explicitement :

$$\left(A - \frac{\partial \bar{f}}{\partial \alpha} \right) d\alpha + \left(B - \frac{\partial \bar{f}}{\partial \beta} \right) d\beta + \dots + \left(L - \frac{\partial \bar{f}}{\partial \lambda} \right) d\lambda = 0.$$

Cette égalité devant avoir lieu quelles que soient les variations $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda$, entraîne les égalités :

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = \frac{\partial}{\partial \alpha} \bar{f}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T), \\ B = \frac{\partial}{\partial \beta} \bar{f}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T), \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ L = \frac{\partial}{\partial \lambda} \bar{f}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T). \end{array} \right.$$

Ces égalités, dans lesquelles les seconds nombres sont des fonctions de $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, connues sans aucune ambiguïté, sont les *équations d'équilibre du système*.

Si l'on compare les égalités (11) aux égalités (29), en observant que $\Theta = 0$, puisque, par hypothèse, les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, sont des variables normales, on trouve les égalités :

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_\alpha = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T}, \\ R_\beta = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T}, \\ \dots \dots \dots \\ R_\lambda = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T}, \end{array} \right.$$

qui font connaître sans aucune ambiguïté les coefficients calorifiques $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda$.

L'égalité qui définit \mathcal{F} [Chapitre IV, égalité (22)],

$$(31) \quad \mathcal{F} = E(U - TS),$$

donne :

$$(32) \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} = E \left(\frac{\partial U}{\partial T} - T \frac{\partial S}{\partial T} \right) - ES.$$

Mais on a, en général [Chapitre I, égalités (7)],

$$(33) \quad c = \frac{\partial U}{\partial T} - \frac{\Theta}{E}.$$

Dans le cas où les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, sont des variables normales, $\Theta = 0$, et l'on a :

$$(34) \quad \frac{\partial U}{\partial T} = c.$$

On a également [Chapitre IV, égalité (6)]

$$(35) \quad \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{c}{T}.$$

Moyennant les égalités (34) et (35), l'égalité (32) devient :

$$(36) \quad S = -\frac{1}{E} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}.$$

Moyennant l'égalité (36), l'égalité (31) donne :

$$(37) \quad U = \frac{1}{E} \left(\mathcal{F} - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right).$$

En combinant l'une ou l'autre des égalités (36) et (37) avec l'une ou l'autre des égalités (33) et (34), on trouve :

$$(38) \quad c = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \bar{\mathcal{F}}}{\partial T^2}.$$

En vertu de l'égalité (36) et de l'indétermination qui pèse sur la fonction $\bar{\mathcal{F}}$, l'entropie S n'est déterminée qu'à une constante arbitraire près; de même, l'égalité (37) ne détermine l'énergie interne U qu'à une autre constante arbitraire près; au contraire, l'égalité (38) détermine sans ambiguïté la capacité calorifique c . L'indétermination de l'entropie et de l'énergie interne sont, comme nous l'avons vu, des conséquences de la définition même de ces fonctions.

Les égalités (29), (30), (36), (37), (38), nous permettent d'énoncer la proposition suivante :

Lorsqu'on connaît le potentiel thermodynamique interne d'un système défini par des variables normales, on connaît par le fait même les équations d'équilibre, l'énergie interne, l'entropie et tous les coefficients calorifiques de ce système, en sorte que l'étude mécanique et calorimétrique du système en équilibre est entièrement faite.

Cette belle proposition est due à F. Massieu ⁽¹⁾; elle nous montre que la détermination du potentiel thermodynamique interne est le but vers lequel doit tendre l'étude de tout système.

Appliquons cette proposition à un fluide homogène de masse M , défini par son volume spécifique v et la température absolue T à laquelle il est porté. Nous pourrions attribuer à ce fluide un potentiel thermodynamique interne de la forme $M\bar{\mathcal{F}}(v, T)$. L'action extérieure est, dans ce cas ($-MP$), P étant la pression normale et uniforme que supporte le fluide. Les équations (29) nous montrent que la pression capable de maintenir le fluide en équilibre aura pour valeur :

$$(39) \quad P = -\frac{\partial \bar{\mathcal{F}}(v, T)}{\partial v}.$$

Telle sera l'équation de compressibilité et de dilatation du fluide. Les coefficients calorifiques $Ml(v, T)$, $Mc(v, T)$ du fluide seront donnés par

(1) F. MASSIEU, *Sur les fonctions caractéristiques* (Comptes rendus, t. LXIX, p. 858 et p. 1057; 1869); *Mémoires sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs* (Mémoires des Savants étrangers, t. XXII, 1876).

les égalités suivantes, conséquences des égalités (30) et (38),

$$(40) \quad l(v, T) = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \bar{\mathcal{F}}}{\partial v \partial T},$$

$$(41) \quad c(v, T) = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \bar{\mathcal{F}}}{\partial T^2}.$$

§ 5. — *Étude d'un système dont on connaît le potentiel thermodynamique sous actions constantes.*

Soient $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, les variables normales qui sont susceptibles, avec la température absolue T , de définir sans ambiguïté l'état d'un système; soient A, B, \dots, L , les actions extérieures capables de maintenir ce système en équilibre. Par un changement de variables que nous avons étudié au § 4 du chapitre I, nous pouvons définir l'état du système en équilibre au moyen des variables A, B, \dots, L, T ; les anciennes variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, s'exprimeront en fonctions des nouvelles, mais ces fonctions pourront n'être pas uniformes; de plus, les nouvelles variables ne seront pas, en général, des variables normales.

Prenons le *potentiel thermodynamique sous actions constantes* [Chapitre IV, égalité (29)]:

$$(42) \quad \Phi = \bar{\mathcal{F}} - (A\alpha + B\beta + \dots + L\lambda).$$

Si nous y remplaçons $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, par leurs expressions en fonctions de A, B, \dots, L, T , cette fonction Φ deviendra une certaine fonction de ces nouvelles variables, fonction que nous désignerons par $\mathcal{H}(A, B, \dots, L, T)$; cette fonction n'est pas forcément uniforme.

Nous supposons que l'on connaisse, pour un système donné, la fonction $\mathcal{H}(A, B, \dots, L, T)$, et nous allons rechercher les conséquences qu'entraîne cette connaissance.

D'après l'égalité (42) et la définition de la fonction \mathcal{H} , nous avons identiquement:

$$(42 \text{ bis}) \quad \mathcal{H} = \bar{\mathcal{F}} - A\alpha - B\beta - \dots - L\lambda,$$

$\alpha, \beta, \dots, \lambda$, étant remplacés au second membre par leurs expressions en fonctions de A, B, \dots, L, T . En différenciant les deux membres de cette

du présent chapitre, nous donne :

$$(51) \quad \gamma = -\frac{T}{E} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x \partial T} \frac{\partial x}{\partial T} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} \frac{\partial \lambda}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} \right).$$

Or, l'égalité (42 bis), différenciée deux fois de suite par rapport à T, donne :

$$(52) \quad \begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial T^2} &= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x \partial T} \frac{\partial x}{\partial T} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} \frac{\partial \lambda}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} \\ &+ \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} - \Lambda \right) \frac{\partial^2 x}{\partial T^2} + \dots + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - L \right) \frac{\partial^2 \lambda}{\partial T^2} \\ &+ \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x^2} \frac{\partial x}{\partial T} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x \partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x \partial T} \right) \frac{\partial x}{\partial T} \\ &+ \dots \\ &+ \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial x} \frac{\partial x}{\partial T} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2} \frac{\partial \lambda}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} \right) \frac{\partial \lambda}{\partial T}. \end{aligned}$$

Mais, en premier lieu, les équations (29) montrent que l'on a, pour un système en équilibre,

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} - \Lambda = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - L = 0.$$

Si l'on différencie ces équations par rapport à T, on trouve :

$$(53) \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x^2} \frac{\partial x}{\partial T} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x \partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x \partial T} = 0, \\ \dots \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial x} \frac{\partial x}{\partial T} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2} \frac{\partial \lambda}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} = 0. \end{cases}$$

Ces égalités, jointes aux égalités (51) et (52), donnent :

$$(54) \quad \gamma = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial T^2}.$$

L'égalité (42 bis), différenciée par rapport à T, donne :

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} - \Lambda \right) \frac{\partial x}{\partial T} + \dots + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - L \right) \frac{\partial \lambda}{\partial T}.$$

Le système étant en équilibre, cette égalité devient, en vertu des équations

tions (29),

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T},$$

en sorte que l'égalité (36) peut s'écrire :

$$(55) \quad S = - \frac{1}{E} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}.$$

L'égalité (42 bis) peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = E (U - TS) - A\alpha - B\beta - \dots - L\lambda.$$

En vertu des égalités (44) et (55), elle devient :

$$(56) \quad U = \frac{1}{E} \left(\mathcal{H} - A \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial A} - B \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial B} - \dots - L \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial L} - T \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right).$$

Les égalités (44), (50), (54), (55) et (56), conduisent à la conclusion suivante :

Un système porté à la température T et soumis aux actions constantes A, B, ..., L, est en équilibre; si l'on connaît, en fonction de A, B, ..., L, T, l'expression du potentiel thermodynamique $\mathcal{H}(A, B, \dots, L, T)$ sous les actions constantes A, B, ..., L, on peut calculer les valeurs prises par les variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda$; les coefficients calorifiques; enfin, l'entropie et l'énergie interne du système, en sorte que l'étude thermodynamique du système est complète.

Cette belle proposition est due encore à F. Massieu.

F. Massieu a donné le nom de *fonctions caractéristiques* aux deux fonctions :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T), \\ \mathcal{H}(A, B, \dots, L, T). \end{aligned}$$

Les propositions démontrées en ce paragraphe et au paragraphe précédent montrent que le but à atteindre dans l'étude thermodynamique d'un système est la formation de l'une ou de l'autre des fonctions caractéristiques de ce système.

Appliquons les théorèmes précédents à un fluide homogène de masse M, de température T, en équilibre sous une pression normale et uniforme P. Le potentiel thermodynamique sous pression constante d'un semblable fluide peut se mettre sous la forme :

$$(57) \quad \mathcal{H} = M\Phi(P, T).$$

Si v est le volume spécifique du fluide en équilibre, et si l'on observe que $(-MP)$ est l'action extérieure correspondant à la variable normale v , on voit sans peine que les égalités (44) nous donnent l'égalité suivante :

$$(58) \quad v = \frac{\partial \Phi (P, T)}{\partial P}.$$

Les égalités (50) et (54) nous donnent les égalités :

$$(59) \quad h (P, T) = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Phi (P, T)}{\partial P \partial T},$$

$$(60) \quad C (P, T) = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Phi (P, T)}{\partial T^2}.$$

L'entropie et l'énergie interne du système peuvent être désignées respectivement par $Ms (P, T)$, $Mu (P, T)$; elles sont données par les formules suivantes, auxquelles se réduisent, dans le cas actuel, les égalités (55) et (56) :

$$(61) \quad s (P, T) = -\frac{1}{E} \frac{\partial \Phi (P, T)}{\partial T},$$

$$(62) \quad u (P, T) = -\frac{1}{E} \left[\Phi (P, T) - T \frac{\partial \Phi (P, T)}{\partial T} - P \frac{\partial \Phi (P, T)}{\partial P} \right].$$

Ces diverses formules sont d'un si fréquent usage dans les applications que nous allons les démontrer directement.

La définition même du potentiel thermodynamique sous pression constante [Chapitre iv, égalité (30)] nous donne l'égalité :

$$(63) \quad \Phi (P, T) = E [u (P, T) - Ts (P, T)] + Pv (P, T).$$

En différentiant cette égalité (63) soit par rapport à T , soit par rapport à P , nous trouvons :

$$(64) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial T} = E \left(\frac{\partial u}{\partial T} - T \frac{\partial s}{\partial T} - s \right) + P \frac{\partial v}{\partial T},$$

$$(65) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial P} = E \left(\frac{\partial u}{\partial P} - T \frac{\partial s}{\partial P} \right) + v + P \frac{\partial v}{\partial P}.$$

D'autre part, les deux principes fondamentaux de la Thermodynamique s'expriment par les égalités :

$$\begin{aligned} EdQ &= -EMdu - MPdv, \\ EdQ &= -EMTds. \end{aligned}$$

Ces égalités entraînent l'identité :

$$Edu + Pdv = ETds,$$

qui équivaut aux égalités :

$$E \frac{\partial u}{\partial T} + P \frac{\partial v}{\partial T} = ET \frac{\partial s}{\partial T},$$

$$E \frac{\partial u}{\partial P} + P \frac{\partial v}{\partial P} = ET \frac{\partial s}{\partial P}.$$

Moyennant ces égalités, les égalités (64) et (65) deviennent :

$$(61 \text{ bis}) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial T} = -Es,$$

$$(58) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial P} = v,$$

Les égalités (63), (61 bis) et (58 bis) donnent :

$$(62 \text{ bis}) \quad \Phi - P \frac{\partial \Phi}{\partial U} - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} = Eu.$$

Eufin, en identifiant ces deux impressions de dQ :

$$\begin{aligned} dQ &= -MTds, \\ dQ &= -M(hdP + CdT), \end{aligned}$$

on trouve les égalités :

$$h = T \frac{\partial s}{\partial P}, \quad C = T \frac{\partial s}{\partial T},$$

que l'égalité (61 bis) transforme en :

$$(59 \text{ bis}) \quad h = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T},$$

$$(60 \text{ bis}) \quad C = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}.$$

On retrouve ainsi, par une démonstration directe, les égalités (58), (59), (60), (61) et (62).

CHAPITRE VI

ÉTUDE PARTICULIÈRE D'UN SYSTÈME SOUMIS A UNE PRESSION NORMALE ET UNIFORME

§ 1. — *Étude du système au moyen du potentiel thermodynamique sous pression constante.*

Considérons un système formé de plusieurs masses séparément homogènes; pour fixer les idées, nous supposons qu'il n'y en ait que deux, que nous désignerons par M_1, M_2 ; nous désignerons par v_1, v_2 leurs volumes spécifiques respectifs; nous supposons que l'état du système soit défini par sa température absolue T , et par un certain nombre d'autres variables normales, qui se composent, tout d'abord, des deux volumes spécifiques v_1, v_2 , puis d'autres variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$; les masses M_1, M_2 sont des fonctions des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Le volume du système a pour valeur :

$$(1) \quad V = M_1 v_1 + M_2 v_2.$$

Soit $\mathcal{F}(v_1, v_2, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ le potentiel thermodynamique interne de ce système. Les conditions d'équilibre de ce système, sous l'influence d'actions extérieures se réduisant à une pression normale et uniformes P seront données par les équations (29) du chapitre précédent.

Or, le travail élémentaire de la pression extérieure a pour valeur

$$d\mathcal{C} = - P dV$$

ou bien, en vertu de l'égalité (1),

$$d\mathcal{C} = - P (M_1 dv_1 + M_2 dv_2) - P v_1 \left(\frac{\partial M_1}{\partial \alpha} d\alpha + \dots + \frac{\partial M_1}{\partial \lambda} d\lambda \right) \\ - P v_2 \left(\frac{\partial M_2}{\partial \alpha} d\alpha + \dots + \frac{\partial M_2}{\partial \lambda} d\lambda \right).$$

lité (36) du chapitre v, on trouve l'égalité :

$$(7) \quad \frac{\partial}{\partial T} H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) = -Es(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T),$$

$s(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ étant ce que devient l'entropie $S(v_1, v_2, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$, lorsqu'on y remplace v_1, v_2 , par leurs valeurs (4).

Formons maintenant $\frac{\partial H}{\partial P}$. Nous trouvons de même :

$$\frac{\partial H}{\partial P} = \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial v_1} + M_1 P \right) \frac{\partial \Psi_1}{\partial P} + \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial v_2} + M_2 P \right) \frac{\partial \Psi_2}{\partial P} + V.$$

En vertu des égalités (2), cette égalité devient :

$$(8) \quad \frac{\partial}{\partial P} H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) = V(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T),$$

V étant le volume total qu'occupe sous la pression P , à la température T , un système dont l'état physique et chimique est marqué par les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$.

Soit $\mathcal{U}(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ ce que devient l'énergie interne :

$$U(v_1, v_2, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$$

lorsqu'on y remplace v_1, v_2 , par leurs valeurs (4). L'égalité $\bar{s} = E(U - TS)$, jointe à l'égalité (5), donne :

$$(9) \quad H = E(\mathcal{U} - T\bar{s}) + PV.$$

En vertu des égalités (7) et (8), cette égalité devient :

$$(10) \quad \begin{aligned} & H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) \\ & - T \frac{\partial}{\partial T} H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) \\ & - H \frac{\partial}{\partial P} H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) = E\mathcal{U}(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T). \end{aligned}$$

Considérons une modification infiniment petite du système durant laquelle les égalités (2) demeurent à chaque instant vérifiées ; cette modification, accompagnée d'un accroissement $d\mathfrak{z}$ de la force vive du système, dégage une quantité de chaleur dQ . On a :

$$\begin{aligned} EdQ + d\mathfrak{z} &= -Ed\mathcal{U} - PdV \\ &= -d(E\mathcal{U} + PV) + VdP. \end{aligned}$$

En vertu des égalités (8) et (10), cette égalité devient :

$$(11) \quad EdQ + d\mathfrak{E} = -d\left(H - T \frac{\partial H}{\partial T}\right) + \frac{\partial H}{\partial P} dP.$$

Supposons, en particulier, que $d\mathfrak{E}$ soit égal à 0 ; nous pourrions écrire alors [Chapitre I, égalité (44)] :

$$(12) \quad dQ = -(\rho_P dP + \rho_\alpha d\alpha + \dots + \rho_\lambda d\lambda + C dT).$$

Cette expression, comparée à l'égalité (11), nous donne :

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho_P = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}, \\ \rho_\alpha = \frac{1}{E} \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - T \frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} \right), \\ \dots \\ \rho_\lambda = \frac{1}{E} \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} - T \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial T} \right), \\ C = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}. \end{array} \right.$$

Les égalités (7), (8), (10), (11), (12), (13), ne supposent aucunement que les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, vérifient les conditions d'équilibre (3).

Formons maintenant l'expression de $\frac{\partial H}{\partial \alpha}, \frac{\partial H}{\partial \beta}, \dots, \frac{\partial H}{\partial \lambda}$.

En vertu de l'égalité (5), d'où se déduit la définition de H, on a :

$$\frac{\partial H}{\partial \alpha} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v_1} + M_1 P \right) \frac{\partial \Psi_1}{\partial \alpha} + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v_2} + M_2 P \right) \frac{\partial \Psi_2}{\partial \alpha} + P \left[\Psi_1 \frac{\partial M_1}{\partial \alpha} + \Psi_2 \frac{\partial M_2}{\partial \alpha} \right].$$

En vertu des égalités (2), toujours vérifiées, cette égalité devient la première des égalités :

$$\frac{\partial H}{\partial \alpha} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} + P \left(\Psi_1 \frac{\partial M_1}{\partial \alpha} + \Psi_2 \frac{\partial M_2}{\partial \alpha} \right),$$

$$\dots$$

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} + P \left(\Psi_1 \frac{\partial M_1}{\partial \lambda} + \Psi_2 \frac{\partial M_2}{\partial \lambda} \right).$$

Les autres se démontrent d'une manière analogue.

Ces égalités nous montrent que, lorsque les égalités (4) sont suppo-

sées vérifiées, les égalités (3) sont équivalentes aux égalités :

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) &= 0, \\ &\dots \\ \frac{\partial}{\partial \lambda} H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) &= 0. \end{aligned} \right.$$

En d'autres termes, *pour qu'un système où les égalités (1) sont déjà vérifiées soit en équilibre, il faut et il suffit que les égalités (14) soient en même temps vérifiées.*

Les valeurs des coefficients calorifiques relatifs aux variables $P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, s'obtiendront en tenant compte des égalités (14) dans les expressions générales (13); on aura ainsi :

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} \rho_P &= -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}, \\ \rho_\alpha &= -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T}, \\ &\dots \\ \rho_\lambda &= -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial T}, \\ C &= -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}. \end{aligned} \right.$$

On voit ainsi que la connaissance du potentiel thermodynamique sous pression constante, exprimé en fonction des variables $P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, entraîne la connaissance de toutes les propriétés du système étudié.

§ 2. — *Étude du système au moyen du potentiel thermodynamique sous volume constant.*

L'égalité (1) peut s'écrire plus explicitement, en vertu des égalités (4),

$$(16) \quad M_1(\alpha, \beta, \dots, \lambda) \Psi_1(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) + M_2(\alpha, \beta, \dots, \lambda) \Psi_2(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) = V.$$

Cette égalité (16) peut être regardée comme une équation en P que l'on peut supposer résolue sous la forme :

$$(17) \quad P = \varphi(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T).$$

Moyennant cette relation, on peut remplacer le système des variables :

$$P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T,$$

par le système des variables :

$$V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T.$$

L'énergie interne et l'entropie du système deviennent deux fonctions de ces nouvelles variables :

$$u(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T), \quad s(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T).$$

Le potentiel thermodynamique interne devient aussi une fonction de ces nouvelles variables : $F(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$, et l'on a :

$$(18) \quad F = E(u - Ts).$$

Si le volume du système est maintenu constant, le travail de la pression externe est nul, et la fonction F peut servir de potentiel thermodynamique total; d'où le nom de *potentiel thermodynamique sous volume constant* que nous lui donnerons dans le cas actuel.

En vertu de l'égalité (5), qui conduit à la définition de la fonction H , on a l'égalité :

$$(19) \quad F = H - PV,$$

P étant, au second membre, remplacé par son expression (17).

Étudions les propriétés de cette fonction F .

Nous aurons :

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial T} + \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V \right) \frac{\partial P}{\partial T}.$$

Mais les égalités (7) et (8) étant constamment vérifiées, l'égalité précédente devient :

$$(20) \quad \frac{\partial}{\partial T} F(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) = -Es(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T).$$

Les égalités (18) et (20) donnent :

$$(21) \quad F - T \frac{\partial F}{\partial T} = Eu(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T).$$

Nous aurons, en vertu de l'égalité (19),

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V \right) \frac{\partial \varphi}{\partial V} - P.$$

Mais, l'égalité (8) étant constamment vérifiée, cette dernière égalité se réduit à :

$$(22) \quad \frac{\partial}{\partial V} F(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) = -P.$$

Cette égalité n'est, sous une autre forme, que l'égalité (17); elle nous fait connaître la pression extérieure qui maintiendrait en équilibre sous le volume V , à la température T , un système dont l'état physique et chimique, *supposé invariable*, est défini par les quantités $\alpha, \beta, \dots, \lambda$.

Considérons maintenant une modification élémentaire quelconque du système; accompagnée d'un accroissement de force vive $d\mathfrak{a}$, cette modification dégage une quantité de chaleur dQ , et l'on a :

$$EdQ + d\mathfrak{a} = -Edu - PdV.$$

En vertu des égalités (21) et (22), cette égalité devient :

$$(23) \quad EdQ + d\mathfrak{a} = d \left(T \frac{\partial F}{\partial T} - F \right) + \frac{\partial F}{\partial V} dV.$$

Supposons, en particulier, que l'accroissement de force vive soit égal à 0. Nous aurons [Chapitre I, égalité (47)] :

$$dQ = - (r_V dV + r_\alpha d\alpha + \dots + r_\lambda d\lambda + c dT).$$

La comparaison de cette égalité avec l'égalité (23) donne :

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} r_V = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}, \\ r_\alpha = \frac{1}{E} \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha} - T \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha \partial T} \right), \\ \dots \\ r_\lambda = \frac{1}{E} \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} - T \frac{\partial^2 F}{\partial \lambda \partial T} \right), \\ c = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}. \end{array} \right.$$

Les égalités (20), (21), (22), (23) et (24), ne supposent nullement que les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, vérifient les conditions d'équilibre (3) ou (14).

Formons $\frac{\partial F}{\partial x}$.

L'égalité (19) nous donne :

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial H}{\partial x} + \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V \right) \frac{\partial P}{\partial x}.$$

Mais l'égalité (8) étant toujours vérifiée, cette égalité devient la première des égalités :

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \frac{\partial H}{\partial \alpha}, \quad \dots, \quad \frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{\partial H}{\partial \lambda}.$$

Les autres se démontrent d'une manière analogue. On voit alors que les conditions (3) ou (14), qui achèvent d'assurer l'équilibre du système, deviennent :

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial \alpha} F (V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) = 0, \\ \dots \\ \frac{\partial}{\partial \lambda} F (V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) = 0. \end{array} \right.$$

Lorsque ces conditions d'équilibre sont remplies, les égalités (24), qui donnent les coefficients calorifiques, prennent la forme plus simple :

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} r_V = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}, \\ r_\alpha = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha \partial T}, \\ \dots \\ r_\lambda = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 F}{\partial \lambda \partial T}, \\ c = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}. \end{array} \right.$$

La connaissance de la fonction $F (V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ permet donc, elle aussi, une étude thermodynamique complète du système.

Les formules données dans ce chapitre sont d'un continuel usage dans l'étude des changements d'état physique ou de constitution chimique.

CHAPITRE VII

LES GAZ PARFAITS

§ 1. — *Remarque préliminaire.*

Contrairement à l'usage que nous avons constamment suivi à partir du chapitre iv, et que nous suivrons, d'ailleurs, dans le reste de ce volume, nous allons, dans les premiers paragraphes du présent chapitre, nous servir non pas de la température absolue T , mais de la température ϑ lue sur un thermomètre quelconque.

Or, les formules établies dans les chapitres v et vi l'ont été en faisant usage de l'échelle thermométrique absolue; nous ne pouvons donc, pour le moment du moins, employer aucune de ces formules, à moins d'en justifier l'emploi par une démonstration spéciale.

ϑ étant la température lue sur le thermomètre dont nous faisons usage, soit $F(\vartheta)$ la valeur correspondante de la température absolue.

Considérons un fluide homogène, dont la masse est égale à l'unité; son état est supposé entièrement défini par son volume spécifique v et sa température ϑ . L'énergie interne et l'entropie de ce fluide sont deux fonctions $U(v, \vartheta)$, $S(v, \vartheta)$, des variables v et ϑ . Son potentiel thermodynamique interne est également une fonction $\mathcal{F}(v, \vartheta)$ des variables v et ϑ , et l'on a :

$$(1) \quad \mathcal{F}(v, \vartheta) = E [U(v, \vartheta) - F(\vartheta) S(v, \vartheta)].$$

Pour que le fluide soit en équilibre à la température ϑ , il faut et il suffit que l'on ait, en toute modification isothermique,

$$d\mathcal{F} - d\mathcal{E} = 0,$$

$d\mathcal{E}$ étant le travail des actions extérieures. Les actions extérieures se réduisent à une pression normale et uniforme P , dont le travail élémentaire est $d\mathcal{E} = -Pdv$; l'égalité précédente peut donc se mettre sous

la forme :

$$(2) \quad \frac{\partial \mathcal{F}(v, \vartheta)}{\partial v} = -P.$$

Telle est l'équation d'équilibre du système.

D'autre part, l'égalité (1) donne :

$$\frac{\partial \mathcal{F}(v, \vartheta)}{\partial \vartheta} = E \left[\frac{\partial U(v, \vartheta)}{\partial \vartheta} - F(\vartheta) \frac{\partial S(v, \vartheta)}{\partial \vartheta} - F'(\vartheta) S(v, \vartheta) \right].$$

Mais les définitions de l'énergie interne et de l'entropie donnent les deux identités :

$$E dQ = -E \frac{\partial U(v, \vartheta)}{\partial \vartheta} d\vartheta - \left[E \frac{\partial U(v, \vartheta)}{\partial v} + P \right] dv,$$

$$\frac{dQ}{F(\vartheta)} = - \frac{\partial S(v, \vartheta)}{\partial \vartheta} d\vartheta - \frac{\partial S(v, \vartheta)}{\partial v} dv,$$

dQ étant la quantité de chaleur dégagée dans une modification réversible quelconque ; de ces deux identités, on déduit la troisième identité :

$$\frac{\partial U(v, \vartheta)}{\partial \vartheta} - F(\vartheta) \frac{\partial S(v, \vartheta)}{\partial \vartheta} = 0,$$

en sorte que l'égalité précédemment obtenue se réduit à :

$$(3) \quad \frac{\partial \mathcal{F}(v, \vartheta)}{\partial \vartheta} = -EF'(\vartheta) S(v, \vartheta).$$

Des égalités (1) et (3), on déduit l'égalité :

$$(4) \quad EU(v, \vartheta) = \mathcal{F}(v, \vartheta) - \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} \frac{\partial \mathcal{F}(v, \vartheta)}{\partial \vartheta}.$$

Les égalités (2), (3), (4), sont ainsi démontrées, quelle que soit l'échelle de température employée ; il est, d'ailleurs, facile de voir que, dans le cas où la température employée serait la température absolue, ces égalités seraient identiques aux égalités (39), (36) et (37), du chapitre v.

§ 2. — La loi de Boyle-Mariotte.

On sait que certains fluides gazeux, pris entre certaines limites de

température et de volume spécifique, sont *approximativement* soumis à la loi suivante :

Si, à une température ϑ , on multiplie le volume spécifique v du gaz par la valeur de la pression extérieure P qui le maintient en équilibre, on obtient un produit qui, pour un gaz de nature donnée, ne dépend que de la température.

Cette loi, dite loi de Boyle-Mariotte, s'exprime par l'égalité :

$$(5) \quad Pv = f(\vartheta),$$

où $f(\vartheta)$ est une fonction caractéristique de la nature du gaz.

Il n'existe aucun gaz qui soit, en toute rigueur, soumis à cette loi, pas plus qu'il n'existe de corps solide absolument invariable ; mais, de même qu'en Mécanique on étudie les lois du mouvement des solides invariables, afin d'obtenir une image approchée des particularités qu'offre le mouvement des solides réels, de même, en Thermodynamique, on étudie les conséquences que l'on obtient en appliquant les principes fondamentaux à des fluides fictifs, obéissant en toute rigueur à la loi de Mariotte, afin d'obtenir par là une image plus ou moins approchée des propriétés des gaz réels.

On ne fait, du reste, que suivre en cela la méthode générale de la Physique ; la théorie ne peut appliquer ses raisonnements et ses formules à des êtres concrets, mais seulement à des êtres de raison, définis *more geometrico*, qui lui fournissent une image plus ou moins approchée de la réalité concrète.

Cherchons ce que la Thermodynamique nous enseigne au sujet d'un gaz qui suit la loi de Mariotte, et, dans ce but, formons le potentiel thermodynamique interne d'un tel gaz.

Les égalités (2) et (5) nous montrent que, pour qu'un gaz obéisse à la loi de Mariotte, il faut et il suffit que son potentiel thermodynamique interne $\mathfrak{F}(v, \vartheta)$ vérifie l'égalité :

$$(6) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}(v, \vartheta)}{\partial v} = -\frac{f(\vartheta)}{v},$$

$f(\vartheta)$ étant une fonction dont la forme dépend de la nature du gaz. Cette égalité (6) peut s'intégrer et donne :

$$(7) \quad \mathfrak{F}(v, \vartheta) = -f(\vartheta) \log v + g(\vartheta),$$

\log désignant un logarithme népérien et $g(\vartheta)$ une fonction de la température dont la forme peut dépendre de la nature du gaz.

Toute conséquence de l'égalité (7) est une conséquence de la loi de Mariotte jointe aux deux principes fondamentaux de la Thermodynamique et réciproquement.

Voici, d'ailleurs, deux théorèmes qui sont des conséquences de la loi de Mariotte seule, non combinée avec les principes de la Thermodynamique :

Soient :

ϑ_0 la température normale, par exemple celle de la glace fondante ;
 $\alpha (P, \vartheta)$, le coefficient de dilatation du gaz sous la pression constante P , à la température ϑ .

Si la température croît de $d\vartheta$, la pression demeurant constante, le volume spécifique du fluide croît de dv , et l'on a :

$$dv = v (P, \vartheta_0) \alpha (P, \vartheta) d\vartheta.$$

En vertu de l'égalité (5), on a, dans ce cas,

$$dv = \frac{f'(\vartheta)}{P} d\vartheta.$$

On a donc :

$$\alpha (P, \vartheta) = \frac{f'(\vartheta)}{Pv (P, \vartheta_0)}$$

ou bien, en vertu de l'égalité (5),

$$(8) \quad \alpha (P, \vartheta) = \frac{f'(\vartheta)}{f(\vartheta_0)}.$$

Le coefficient de dilatation sous pression constante d'un gaz qui suit la loi de Mariotte ne dépend pas de cette pression et ne dépend que de la température seule.

Soit $\beta (v, \vartheta)$ le coefficient de dilatation du gaz sous le volume spécifique constant v , à la température ϑ .

Soit $P (v, \vartheta)$ la pression qui maintient le gaz en équilibre sous le volume spécifique v , à la température ϑ .

Si la température augmente de $d\vartheta$, le volume spécifique v demeurant invariable, la pression croît de dP , et l'on a :

$$dP = P (v, \vartheta_0) \beta (v, \vartheta) d\vartheta.$$

D'autre part, l'égalité (5) donne :

$$dP = \frac{f'(\vartheta)}{v} d\vartheta.$$

On a donc :

$$\beta(v, \vartheta) = \frac{f'(\vartheta)}{P(v, \vartheta_0)v},$$

ou bien, en vertu de l'égalité (5),

$$(9) \quad \beta(v, \vartheta) = \frac{f'(\vartheta)}{f'(\vartheta_0)}.$$

Le coefficient de dilatation sous volume spécifique constant d'un gaz qui suit la loi de Mariotte ne dépend pas de ce volume spécifique, mais seulement de la température.

A une même température, les deux coefficients de dilatation ont la même valeur.

Ce dernier théorème nous apprend qu'en parlant du coefficient de dilatation d'un gaz qui suit la loi de Mariotte, il nous sera inutile d'indiquer si nous entendons le coefficient de dilatation sous pression constante ou le coefficient de dilatation sous volume spécifique constant.

§ 3. — Loi de Gay-Lussac.

Gay-Lussac a fait l'observation suivante, que Regnault, puis Joule, ont reprise avec plus de précision :

Deux récipients R et R', l'un de volume V, l'autre de volume V', plongent dans un calorimètre; la température est ϑ ; le récipient R renferme une masse M d'un certain gaz; le récipient R' est vide.

On met en communication les deux récipients. A la fin de la modification qui se produit alors, l'ensemble des deux récipients R et R', dont le volume est $W = V + V'$, est rempli par le gaz. La température du calorimètre et du gaz est revenue à la valeur ϑ .

Cette observation nous prouve que la détente subie par le gaz est accompagnée d'un dégagement total de chaleur égal à 0.

Or, la force vive du gaz est égale à 0 au commencement et à la fin de la modification.

Les actions extérieures au système n'effectuent aucun travail, puisque les parois des deux récipients demeurent rigides.

Le dégagement total de chaleur se réduit donc à la diminution de l'énergie interne du système formé par le gaz et les récipients; cette énergie doit avoir la même valeur au commencement et à la fin de la modification.

Au commencement de la modification, le gaz avait le volume spécifique $v = \frac{V}{M}$; à la fin, il a le volume spécifique $v' = \frac{V + V'}{M}$; son énergie interne a augmenté de :

$$M [U(v', \vartheta) - U(v, \vartheta)].$$

Les récipients n'ont subi aucune modification; leur énergie interne n'a pas varié; pour qu'il en soit de même de l'énergie interne de tout le système, il faut et il suffit que l'on ait :

$$U(v', \vartheta) = U(v, \vartheta),$$

quels que soient v et v' .

L'énergie interne de l'unité de masse du gaz considéré ne dépend pas du volume spécifique de ce gaz; c'est une fonction de la température seule :

$$(10) \quad U = u(\vartheta).$$

La forme de la fonction $u(\vartheta)$ peut varier avec la nature du gaz.

Telle est la loi qui peut se conclure de l'observation de Gay-Lussac.

Aucun gaz ne suit cette loi en toute rigueur.

Il en est qui la suivent approximativement lorsque leur température et leur volume spécifique demeurent compris entre certaines limites. Ces mêmes gaz, entre ces mêmes limites, suivent la loi de Boyle-Mariotte.

On est alors amené à étudier des *gaz fictifs qui suivraient à la fois en toute rigueur la loi de Mariotte et la loi de Gay-Lussac*; de tels gaz fictifs se nomment *gaz parfaits*. Les propriétés abstraites des gaz parfaits fournissent, entre certaines limites, une représentation schématique et approchée des propriétés de certains gaz réels.

Pour qu'un gaz suive la loi de Mariotte, il faut et il suffit que son potentiel thermodynamique interne soit de la forme (7); en vertu de l'égalité (4), son énergie interne sera donnée par l'égalité :

$$EU(v, \vartheta) = g(\vartheta) - \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} g'(\vartheta) - \left[f(\vartheta) - \frac{F(\vartheta)}{F'(\vartheta)} f'(\vartheta) \right] \log v.$$

Pour que le gaz suive la loi de Gay-Lussac, il faut et il suffit que cette énergie interne soit une fonction de la température seule; pour cela, il

faut et il suffit que l'on ait :

$$\frac{f'(\vartheta)}{f(\vartheta)} = \frac{F'(\vartheta)}{F(\vartheta)}.$$

Cette égalité s'intègre aisément et donne :

$$(11) \quad f(\vartheta) = \mathfrak{R}F(\vartheta),$$

\mathfrak{R} étant une constante qui dépend de la nature du gaz étudié.

On peut donc dire, si l'on veut, que les gaz parfaits sont caractérisés par l'ensemble des deux égalités (8) et (11), ou bien encore que *les gaz parfaits sont ceux dont l'équation d'équilibre est de la forme :*

$$(12) \quad Pv = \mathfrak{R}F(\vartheta),$$

$F(\vartheta)$ étant la température absolue et \mathfrak{R} une constante positive dont la valeur change d'un gaz à l'autre.

On peut préciser davantage la loi selon laquelle la constante \mathfrak{R} dépend de la nature du gaz.

Soient :

ϑ_0 la température normale, par exemple la température de la glace fondante ;

P_0 , la pression normale, par exemple la pression de l'atmosphère ;

σ , le volume spécifique du gaz sous la pression P_0 , à la température ϑ_0 .

L'égalité (12) nous donnera :

$$P_0\sigma = \mathfrak{R}F(\vartheta_0).$$

Si nous désignons par R la quantité $\frac{P_0}{F(\vartheta_0)}$, qui est indépendante de la nature du gaz, nous aurons :

$$(13) \quad \mathfrak{R} = R\sigma.$$

Les égalités (8), (9) et (11) donnent :

$$(14) \quad \alpha(P, \vartheta) = \beta(v, \vartheta) = \frac{F'(\vartheta)}{F(\vartheta_0)}.$$

Le coefficient de dilatation d'un gaz parfait α , à une température donnée, une valeur indépendante de la nature de ce gaz.

C'est la loi de Dalton, retrouvée par Gay-Lussac.

§ 4. — *Emploi des gaz parfaits dans la détermination des températures absolues.*

ϑ est, jusqu'ici, la température lue sur un thermomètre quelconque ; supposons maintenant que ϑ soit la température centigrade lue sur un thermomètre à volume constant construit avec un gaz parfait. Soient P_0, P_1, P , les pressions de ce gaz aux températures $0^\circ, 100^\circ, \vartheta$. Nous aurons, par définition :

$$\frac{\vartheta}{100} = \frac{P - P_0}{P_1 - P_0}.$$

Si l'on se souvient que le volume spécifique du gaz est invariable, l'égalité (12) nous donne :

$$\frac{P - P_0}{P_1 - P_0} = \frac{F(\vartheta) - F(0)}{F(100) - F(0)}.$$

Mais la convention établie au chapitre III nous apprend que la température absolue de l'eau bouillante doit excéder de 100° la température absolue de la glace fondante ; on a donc :

$$F(100) - F(0) = 100;$$

et les égalités précédentes nous donnent :

$$(13) \quad F(\vartheta) = F(0) + \vartheta.$$

La température absolue excède d'une quantité constante, $F(0)$, la température centigrade lue sur un thermomètre à volume constant construit avec un gaz parfait.

Nous démontrerions de même que *la température absolue surpasse de la quantité constante $F(0)$ la température centigrade lue sur un thermomètre à pression constante construit avec un gaz parfait.*

Ces deux propositions démontrent, par contre-coup, que *deux thermomètres, l'un à volume constant, l'autre à pression constante, construits avec des gaz parfaits, marchent d'accord.*

L'égalité (13) nous donne :

$$\frac{F'(\vartheta)}{F'(0)} = \frac{1}{F'(0)}.$$

L'égalité (11) nous donne :

$$\frac{f'(\vartheta)}{f(0)} = \frac{F'(\vartheta)}{F(0)}.$$

Ces égalités, jointes aux égalités (8) et (9), nous donnent :

$$\alpha(\vartheta) = \beta(\vartheta) - \frac{1}{F(0)}.$$

Lorsque l'on prend pour température la température centigrade lue sur un thermomètre à gaz parfait, les deux coefficients de dilatation des gaz parfaits ont une commune valeur, α , indépendante de la température; la température absolue de la glace fondante est l'inverse de cette valeur :

$$(16) \quad F(0) = \frac{1}{\alpha}.$$

Nous avons annoncé ce résultat au chapitre III, § 6.

L'expérience, faite par Regnault sur des gaz voisins de l'état parfait, a montré que $F(0)$ avait une valeur voisine de 273. Si donc on désigne, suivant l'usage, par T la température absolue et par ϑ la température centigrade lue sur un thermomètre construit avec un gaz voisin de l'état parfait, on aura sensiblement :

$$T = 273 + \vartheta.$$

Nous ferons, de nouveau, exclusivement usage de la température absolue.

§ 6. — Chaleurs spécifiques d'un gaz parfait.

Les égalités (12) et (13) nous montrent que l'équation d'équilibre d'un gaz parfait peut se mettre sous la forme :

$$(17) \quad p = \frac{R\sigma T}{v}.$$

Les équations (14 et 15) du chapitre VI deviennent, moyennant cette égalité (17),

$$(18) \quad u(v, T) = \frac{R\sigma T}{E v} = \frac{p}{E},$$

$$(19) \quad \frac{\partial c(v, T)}{\partial v} = 0.$$

La seconde égalité équivaut au théorème suivant : *La chaleur spécifique sous volume constant d'un gaz parfait ne dépend pas du volume qu'occupe ce gaz, mais seulement de la température absolue.*

Cette conclusion peut encore s'obtenir d'une autre manière.

On a, d'une manière générale,

$$c(v, T) = \frac{\partial U(v, T)}{\partial T}.$$

En vertu de l'égalité (10), le second membre ne dépend que de la température T ; il en est donc de même du premier.

Les égalités (21) et (22) du chapitre 1, jointes aux égalités (17) et (18) nous donnent, pour tout gaz parfait,

$$(20) \quad h(P, T) = -\frac{R\sigma T}{EP},$$

$$(21) \quad C - c = \frac{R\sigma}{E}.$$

Cette seconde égalité [ÉGALITÉ DE ROBERT MAYER] exprime le théorème suivant :

L'excès, pour un gaz parfait donné, de la chaleur spécifique sous pression constante sur la chaleur spécifique sous volume constant, est une constante. D'un gaz à l'autre la valeur de cette constante change; elle est proportionnelle, pour chaque gaz, au volume spécifique de ce gaz dans les conditions normales de température et de pression.

Posons :

$$\gamma = \frac{C}{c}.$$

L'égalité (21) peut s'écrire :

$$(22) \quad E = \frac{R\sigma\gamma}{C(\gamma - 1)}.$$

Elle ramène la détermination de E à la détermination expérimentale, pour un gaz voisin de l'état parfait, des trois quantités σ , γ et C ; cette relation est celle qui a fourni à R. Mayer la première évaluation de l'équivalent mécanique de la chaleur.

L'égalité (21) conduit encore à la conséquence suivante :

Comme la chaleur spécifique sous volume constant, la chaleur spécifique sous pression constante d'un gaz parfait est une fonction de la seule température; elle ne dépend pas de la pression constante que le gaz supporte.

Les propositions que nous venons d'obtenir sont un exemple du théorème général énoncé au § 2 du chapitre v : lorsqu'on connaît les équations d'équilibre d'un système, pour achever de déterminer les coefficients calorifiques de ce système, il suffit de déterminer expérimentalement de quelle manière la température influe sur la capacité calorifique du système.

§ 6. — *Hypothèse de Clausius.*

Clausius a émis, dans son premier mémoire sur la Théorie mécanique de la chaleur, l'idée de restreindre la notion de gaz parfait et d'appeler *gaz parfait* un gaz qui suit non seulement la loi de Boyle-Mariotte et la loi de Gay-Lussac, mais encore la loi suivante :

La chaleur spécifique sous volume constant du gaz considéré est indépendante de la température.

Cette proposition entraîne, d'ailleurs, en vertu de l'égalité (21), la conséquence suivante :

La chaleur spécifique sous pression constante du gaz considéré est indépendante de la température.

La définition du mot *gaz parfait*, étant une définition *de nom*, est absolument arbitraire ; on peut donc restreindre cette définition comme nous venons de l'indiquer ; mais une question se pose alors : Un gaz, voisin de l'état parfait défini au § 3, est-il encore voisin de l'état parfait plus restreint considéré par Clausius ? En d'autres termes : Les chaleurs spécifiques des gaz qui s'écartent peu de la loi de Boyle-Mariotte et de la loi de Gay-Lussac sont-elles sensiblement indépendantes de la température ?

Regnault a mesuré les chaleurs spécifiques moyennes des divers gaz sous la pression de l'atmosphère entre diverses limites de température.

L'air a donné les nombres suivants :

Entre — 30° C et + 10° C	0,23771
0° et 40°	0,23741
0° et 200°	0,23731

La chaleur spécifique moyenne de l'hydrogène, sous la pression de l'atmosphère, est la même entre 0° et 200° qu'entre — 30° et + 10°.

Ainsi, on peut conclure des expériences de Regnault qu'entre — 30° et 200°, les gaz qui suivent sensiblement la loi de Boyle-Mariotte et la loi de Gay-Lussac suivent sensiblement la loi proposée par Clausius.

L'acide carbonique, au contraire, qui s'écarte d'une manière notable des deux premières lois, s'écarte aussi d'une manière notable de la troisième ; Regnault a trouvé que la chaleur spécifique moyenne de ce gaz, sous la pression de l'atmosphère, avait les valeurs suivantes :

Entre — 30° C et + 10°	0,18427
10° et 100°	0,20246
10° et 210°	0,21692

Récemment, M. Witkowski ⁽¹⁾ a déterminé la chaleur spécifique de l'air atmosphérique, sous la pression constante de l'atmosphère, aux températures inférieures à 0° ; il a trouvé les valeurs suivantes pour la chaleur spécifique moyenne :

Entre + 20° et + 98° C	C = 0,2372
— 77° + 16°	0,2374
— 102° + 17°	0,2372
— 170° + 18°	0,2427

M. Witkowski regarde le dernier nombre comme entaché d'une cause d'erreur qui le rend trop fort. On voit donc que, d'après ces expériences et celles de Regnault, la chaleur spécifique de l'air sous pression constante présente une constance remarquable de — 170° à + 200°.

Les gaz qui suivent sensiblement les lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac gardent-ils des chaleurs spécifiques sensiblement indépendantes de la température lorsqu'on donne à celle-ci des valeurs notablement plus élevées que celles qui limitent les observations de Regnault ? MM. Mallard et Le Châtelier ⁽²⁾ l'ont nié ; mais les expériences sur lesquelles ils ont fondé cette conclusion, expériences qui consistent à déterminer la pression développée par une combinaison explosive effectuée en vase clos, supposent essentiellement que le composé formé ne subit aucune dissociation à la température produite par l'explosion ; elles supposent, par exemple, que la dissociation de l'acide carbonique ne commence qu'à 1.800° C., que la vapeur d'eau ne présente aucune dissociation appréciable jusqu'à la température de 3.350° C. ; or, ces hypothèses sont en contradiction avec les expériences diverses de H. Sainte-Claire-Deville ; la conclusion de MM. Mallard et Le Châtelier doit donc être regardée comme douteuse.

(1) WITKOWSKI, *Propriétés thermodynamiques de l'air atmosphérique* (Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie ; année 1895, p. 290).

(2) MALLARD et LE CHÂTELIER, *Journal de Physique*, 2^e série, t. I, p. 173 (1882) ; *Annales des Mines*, 8^e série, t. IV, p. 274 (1883).

Nous pouvons, au moins d'une manière provisoire, admettre que les gaz qui s'écartent peu de l'état parfait défini par les deux lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac, s'écartent également peu de l'état parfait plus restreint dont on obtient la définition en joignant aux deux lois précédentes la loi de Clausius.

C'est dans ce sens restreint que nous prendrons, dorénavant, les mots : *gaz parfait*.

§ 7. — *Potentiels thermodynamiques d'un gaz parfait.*

D'après ce que nous avons dit au chapitre v, § 3, l'étude thermodynamique d'un fluide est complète lorsqu'on connaît :

- 1° L'équation de compressibilité et de dilatation de ce fluide ;
- 2° L'influence de la température sur la chaleur spécifique sous volume constant de ce fluide.

L'étude thermodynamique des gaz parfaits est donc complète; les lois qui leur servent de définition suffisent à en faire connaître toutes les propriétés mécaniques et thermiques; pour nous en assurer, il suffira de prouver que ces lois suffisent à former l'expression des deux fonctions caractéristiques d'un gaz parfait.

Si l'on admet seulement les lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac, le potentiel thermodynamique interne de l'unité de masse du gaz a pour valeur, en vertu des égalités (7), (11) et (13),

$$(23) \quad \mathfrak{F}(v, T) = -R\sigma T \log v + g(T).$$

Le potentiel thermodynamique sous la pression constante P a pour valeur :

$$\Phi(P, T) = \mathfrak{F} + Pv,$$

égalité dans laquelle v doit être remplacé par son expression déduite de l'égalité (17); celle-ci donne, d'ailleurs,

$$\log v = \log R\sigma T - \log P;$$

en sorte que l'on a :

$$(24) \quad \Phi(P, T) = R\sigma T \log P + R\sigma T(1 - \log R\sigma T) + g(T).$$

Les expressions de ces deux fonctions renferment une fonction inconnue de la température, $g(T)$; cette fonction va être déterminée si nous adoptons la loi de Clausius.

L'égalité (41) du chapitre v, jointe à l'égalité (23) du présent chapitre, nous donne :

$$(25) \quad c = -\frac{T}{E} \frac{d^2 g(T)}{dT^2}.$$

Si la chaleur spécifique sous volume constant, c , est indépendante de la température, cette égalité nous donne :

$$g(T) = -EcT \log T + \alpha T + \beta,$$

α et β étant deux constantes.

En vertu de cette détermination de $g(T)$, l'égalité (23) devient :

$$(26) \quad \mathfrak{F}(v, T) = -R\sigma T \log v - EcT \log T + \alpha T + \beta,$$

Si l'on tient compte des égalités (21) et (23) et si l'on pose :

$$\alpha' = \alpha + R\sigma(1 - \log R\sigma),$$

l'égalité (24) devient :

$$(27) \quad \Phi(P, T) = R\sigma T \log P - EcT \log T + \alpha' T + \beta,$$

α' étant une constante.

Les deux fonctions $\mathfrak{F}(v, T)$, $\Phi(P, T)$ sont donc déterminées, du moins aux quantités près

$$\begin{aligned} \alpha T + \beta, \\ \alpha' T + \beta, \end{aligned}$$

indétermination qui est une conséquence nécessaire de leur définition.

§ 8. — Valeur numérique de la constante R.

La constante R est le quotient de la pression atmosphérique par la température absolue de la glace fondante.

Dans le système métrique, la pression atmosphérique est évaluée en grammes (forces) par mètre carré; on a donc :

$$R = \frac{10.333.000}{273} = 37.849,80.$$

Dans le *système C. G. S.*, la pression atmosphérique est évaluée en dynes par centimètre carré; on a donc :

$$R = 3.713,07.$$

§ 9. — *Détente adiabatique des gaz parfaits.*

Appliquons aux gaz parfaits le théorème de Reech [Chapitre 1, égalité (31)].

En vertu de l'égalité (17), nous aurons :

$$\left(\frac{dP}{dv}\right)_T = -\frac{R\sigma T}{v^2} = -\frac{P}{v}.$$

Le théorème de Reech donne donc :

$$\left(\frac{dP}{dv}\right)_Q = -\frac{C}{c} \frac{P}{v}.$$

Si l'on admet l'hypothèse de Clausius, selon laquelle les deux chaleurs spécifiques C et c d'un gaz parfait sont des constantes, cette égalité s'intègre immédiatement et donne :

$$(28) \quad Pv^{\frac{c}{C}} = C^{te}.$$

Telle est la loi qui relie la pression au volume spécifique d'un gaz, lorsque ce dernier se détend dans une enceinte imperméable à la chaleur. Laplace et Poisson étaient parvenus à cette relation par des considérations qui sont aujourd'hui entièrement abandonnées.

On peut, au moyen de cette relation et de l'égalité (17), trouver les relations qui existent, durant une détente adiabatique, soit entre la température et le volume spécifique, soit entre la pression et la température; ces relations sont :

$$(29) \quad Tv^{\frac{c}{C}-1} = C^{te},$$

$$(30) \quad \frac{T^{\frac{c}{C}}}{P^{\frac{c}{C}-1}} = C^{te}.$$

CHAPITRE VIII

STABILITÉ ET DÉPLACEMENT ISOTHERMIQUE DE L'ÉQUILIBRE

§ 1. — *Stabilité de l'équilibre d'un système maintenu à température constante.*

Considérons un système porté à la température absolue T ; supposons ce système soumis à des actions extérieures qui admettent un potentiel Ω ; le système dont \mathcal{F} est le potentiel thermodynamique interne admet alors un potentiel thermodynamique total :

$$\Phi = \mathcal{F} + \Omega.$$

Supposons la température du système uniforme et *maintenue invariable* ; dans ces conditions, on peut démontrer ⁽¹⁾ que *tout état du système qui correspond à une valeur minima parmi les valeurs que peut prendre le potentiel thermodynamique total à la température considérée, est un état d'équilibre stable*. On ne peut pas démontrer que, réciproquement, tout état d'équilibre stable du système correspond à un minimum du potentiel thermodynamique ; mais nous admettrons l'exactitude de cette réciproque.

Cette proposition est la généralisation d'un théorème de Mécanique bien connu, dont Lejeune-Dirichlet a donné la démonstration (Introduction, § 10).

Supposons l'état du système défini par les variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Les conditions nécessaires et suffisantes pour que le système soit en équilibre stable à la température T seront alors les suivantes, du moins en général :

⁽¹⁾ *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*, 3^e partie (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4^e série, t. X, p. 263).

1° Les conditions d'équilibre

$$(1) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = 0,$$

sont vérifiées ;

2° La forme quadratique des variables a, b, \dots, l :

$$(2) \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2} a^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda^2} l^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu \partial \nu} mn,$$

doit être positive pour tout système de valeurs des variables a, b, \dots, l , pourvu cependant que ces variables ne soient pas toutes égales à 0. Dans l'expression (2), μ, ν , sont deux des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, distinctes l'une de l'autre ; m, n ; sont celles des variables a, b, \dots, l , qui correspondent aux variables μ, ν ; le signe \sum indique une sommation qui s'étend à toutes les expressions distinctes de la forme $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu \partial \nu} mn$.

§ 2. — Le déplacement isothermique de l'équilibre.

Supposons qu'un système soit en équilibre *stable* à la température invariable T , lorsqu'il est soumis aux actions extérieures *constantes* A, B, \dots, L ; les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, sont supposées variables normales. Le système admet alors, pour potentiel thermodynamique total, la fonction de $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$:

$$(3) \quad \Phi(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T) = \bar{\mathcal{F}}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T) - (A\alpha + B\beta + \dots + L\lambda).$$

Appliquons à ce système les propositions énoncées au paragraphe précédent ; nous trouverons que les conditions d'équilibre (1) deviennent ici :

$$(4) \quad A = \frac{\partial \bar{\mathcal{F}}}{\partial \alpha}, \quad B = \frac{\partial \bar{\mathcal{F}}}{\partial \beta}, \quad \dots, \quad L = \frac{\partial \bar{\mathcal{F}}}{\partial \lambda}.$$

En écrivant que la forme (2) est positive, nous trouvons l'inégalité :

$$(5) \quad \frac{\partial^2 \bar{\mathcal{F}}}{\partial \alpha^2} a^2 + \frac{\partial^2 \bar{\mathcal{F}}}{\partial \beta^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 \bar{\mathcal{F}}}{\partial \lambda^2} l^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \bar{\mathcal{F}}}{\partial \mu \partial \nu} mn > 0.$$

Supposons que l'on prenne le même système, à la même tempéra-

ture T, mais soumis à des actions extérieures A + dA, B + dB, ..., L + dL, voisines des précédentes; il prendra un nouvel état d'équilibre, voisin du précédent; dans ce nouvel état d'équilibre, les variables normales auront des valeurs $\alpha + d\alpha$, $\beta + d\beta$, ..., $\lambda + d\lambda$. Les égalités (4), différenciées, nous donnent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \alpha^2} d\alpha + \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \alpha \partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \alpha \partial \lambda} d\lambda &= dA, \\ \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \beta \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \beta^2} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \beta \partial \lambda} d\lambda &= dB, \\ \dots &\dots \\ \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \lambda \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \lambda \partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \lambda^2} d\lambda &= dL. \end{aligned}$$

Multiplions la première de ces égalités par d α , la deuxième par d β , ..., la dernière par d λ , et ajoutons membre à membre les résultats obtenus; nous trouvons l'égalité :

$$\begin{aligned} (6) \quad dA d\alpha + dB d\beta + \dots + dL d\lambda \\ = \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 + \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \beta^2} (d\beta)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \mu \partial \nu} d\mu d\nu. \end{aligned}$$

L'inégalité (5) doit avoir lieu quelles que soient les variables a, b, ..., l; elle doit avoir lieu, en particulier, si l'on fait :

$$a = d\alpha, \quad b = d\beta, \quad \dots, \quad l = d\lambda.$$

Le second membre de l'égalité (6) est donc positif, et l'on a :

$$(7) \quad dA d\alpha + dB d\beta + \dots + dL d\lambda > 0.$$

Afin d'énoncer clairement ce résultat, quelques définitions sont nécessaires :

Nous nommerons dA, dB, ..., dL, les actions perturbatrices exercées sur le système; l'ensemble des quantités d α , d β , ..., d λ , se nommera la perturbation correspondante; l'expression :

$$dA d\alpha + dB d\beta + \dots + dL d\lambda$$

sera le travail perturbateur. L'inégalité (7) pourra alors se traduire par l'énoncé suivant :

Un système, soumis à certaines actions extérieures, est en équilibre à une température donnée; si ces actions extérieures sont maintenues cons-

tantes, l'équilibre est supposé stable ; à ces actions extérieures, on adjoint certaines actions perturbatrices infiniment petites ; l'équilibre primitif est troublé, et un nouvel état d'équilibre s'établit ; le passage de l'ancien état d'équilibre au nouveau est accompagné d'un travail perturbateur qui est toujours positif.

Telle est la loi du déplacement isothermique de l'équilibre.

Appliquons-la à deux exemples très simples :

1° Un système n'est sollicité par aucune autre action extérieure qu'une pression normale et uniforme P . Supposons que l'on fasse croître cette pression de dP , en maintenant constante la température ; un nouvel état d'équilibre s'établit ; la modification produite est accompagnée d'un accroissement de volume dV ; le travail perturbateur est $-dP \cdot dV$; il doit être positif ; dV est donc de signe contraire à dP ; d'où le théorème suivant :

Considérons un système dont l'équilibre, sous l'action d'une pression extérieure, est stable lorsque cette pression est maintenue constante ; tout accroissement de pression produit dans l'état d'équilibre un changement qu'accompagne une diminution de volume.

Ainsi, un fluide homogène dont l'équilibre est stable sous une pression constante doit avoir un volume spécifique d'autant plus faible que la pression qu'il supporte est plus élevée, la température étant d'ailleurs invariable.

2° Un fil de longueur l est sollicité par une seule action extérieure : un poids tenseur Π ; le travail élémentaire est Πdl . On suppose le fil parvenu à un état d'équilibre qui demeure stable, si le poids tenseur est maintenu constant. Sans faire varier la température, on fait croître le poids tenseur de $d\Pi$; le fil prend un nouvel état d'équilibre ; en passant du premier état au second, la longueur croît de dl ; le travail perturbateur effectué, $d\Pi \cdot dl$, devant être positif, dl a le signe de $d\Pi$; d'où le théorème suivant :

A température constante, la longueur d'un fil tendu est d'autant plus grande que le poids tenseur est lui-même plus grand.

De la loi du déplacement isothermique de l'équilibre, on peut déduire une conséquence qui nous sera utile par la suite.

Prenons pour variables propres à définir l'état du système les variables A, B, \dots, L, T . Le potentiel thermodynamique sous actions constantes A, B, \dots, L , deviendra une fonction :

$$\mathfrak{E}(A, B, \dots, L, T)$$

dont nous avons étudié les propriétés au chapitre v, § 5. Les valeurs

de $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, qui conviennent à l'état d'équilibre du système seront données par les égalités [Chapitre v, égalités (44)]

$$(8) \quad \alpha = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A}, \quad \beta = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial B}, \quad \dots, \quad \lambda = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}.$$

Conservons aux symboles :

$$\begin{array}{cccc} dA, & dB, & \dots, & dL, \\ d\alpha, & d\beta, & \dots, & d\lambda, \end{array}$$

le même sens que dans ce qui précède ; en différentiant les égalités (8), nous trouverons les égalités :

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} d\alpha = -\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial A^2} dA + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial A \partial B} dB + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial A \partial L} dL \right), \\ d\beta = -\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B \partial A} dA + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B^2} dB + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B \partial L} dL \right), \\ \dots \dots \dots \\ d\lambda = -\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial L \partial A} dA + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial L \partial B} dB + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial L^2} dL \right). \end{array} \right.$$

Multiplions les deux membres de la première égalité (9) par dA , les deux membres de la seconde par dB , ..., les deux membres de la dernière par dL , et ajoutons membre à membre les résultats obtenus ; nous trouvons l'expression suivante du travail perturbateur :

$$(10) \quad dA d\alpha + dB d\beta + \dots + dL d\lambda \\ = - \left[\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial A^2} (dA)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B^2} (dB)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial L^2} (dL)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial M \partial N} dM dN \right].$$

Cette expression nous sera utile plus tard.

Pour le moment, nous remarquerons que si la fonction

$$\bar{\mathcal{F}}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T) = (A\alpha + B\beta + \dots + L\lambda),$$

où A, B, \dots, L, T , sont traités comme des constantes, a une valeur minimum, le premier membre de l'égalité (10) est positif d'après la loi du déplacement isothermique de l'équilibre ; on a donc, dans ce cas,

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial A^2} (dA)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial B^2} (dB)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial L^2} (dL)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial^2 \mathcal{F}} dM dN < 0.$$

Mais dA , dB , ..., dL , sont des infiniment petits arbitraires; on peut donc poser :

$$dA = adi, \quad dB = bdi, \quad \dots, \quad dL = ldi,$$

di étant un infiniment petit arbitraire, et a , b , ..., l , des quantités finies quelconques. L'inégalité précédente nous apprend alors que, quels que soient a , b , ..., l , on doit avoir :

$$(11) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial A^2} a^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial B^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial L^2} l^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial M \partial N} mn < 0.$$

Cette inégalité, jointe aux égalités (8), nous permet d'énoncer la proposition suivante :

Si la fonction :

$$\mathcal{F}(x, \beta, \dots, \lambda, T) = (Ax + B\beta + \dots + L\lambda),$$

où A, B, \dots, L, T , sont traités comme des constantes, est minimum, la fonction :

$$\mathcal{H}(A, B, \dots, L, T) + (Ax + B\beta + \dots + L\lambda),$$

où $x, \beta, \dots, \lambda, T$, sont traités comme des constantes, est maximum.

La réciproque de cette proposition se démontre sans peine en suivant en ordre inverse la démonstration de la proposition directe.

Par là, nous obtenons un nouveau moyen d'exprimer qu'un système porté à la température constante T et soumis aux actions constantes A, B, \dots, L , est en équilibre stable lorsque les variables normales ont les valeurs x, β, \dots, λ ; il faut et il suffit, pour qu'il en soit ainsi, que la fonction :

$$(12) \quad \mathcal{H}(A, B, \dots, L, T) + (Ax + B\beta + \dots + L\lambda),$$

où $x, \beta, \dots, \lambda, T$, sont traités comme des constantes, soit maximum.

§ 3. — Le déplacement de l'équilibre par variation de pression.

Considérons un système entièrement homogène, ou formé de plusieurs masses séparément homogènes, deux par exemple, M_1, M_2 ; comme nous l'avons fait au chapitre I, § 7, et au chapitre VI, § 4, supposons l'état de ce système défini par la température T et par un certain nombre de variables normales qui sont, en premier lieu, les volumes

spécifiques v_1, v_2 des masses 1 et 2, et, en second lieu, certaines variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, qui déterminent les grandeurs des masses M_1, M_2 et leur état physique et chimique. Le système est soumis à la pression normale et uniforme P .

Conservant les notations du chapitre vi, § 1, nous supposons que l'on ait constamment [Chapitre vi, égalités (4)] :

$$(13) \quad \begin{cases} v_1 = \Psi_1(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T), \\ v_2 = \Psi_2(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T). \end{cases}$$

Le potentiel thermodynamique sous pression constante du système peut alors s'exprimer [Chapitre vi, égalité (6)] en fonction des variables $P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T$; soit $\Pi(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ cette fonction.

L'équilibre du système étant stable sous la pression constante P , le potentiel thermodynamique sous pression constante doit être minimum, si l'on y regarde P et T comme des constantes, $v_1, v_2, \alpha, \beta, \dots, \lambda$, comme des variables indépendantes; il demeurera évidemment minimum si l'on y regarde P et T comme des constantes, $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, comme des variables indépendantes, v_1, v_2 , comme des variables *dépendantes*, vérifiant sans cesse les égalités (13). Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

Lorsqu'un système est en équilibre stable à la température constante T , sous la pression constante P , la fonction $\Pi(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$, où P et T sont traités comme des constantes, a une valeur minima.

Ce théorème équivaut aux conditions suivantes :

1° On a les égalités :

$$(14) \quad \frac{\partial \Pi}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial \Pi}{\partial \beta} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial \Pi}{\partial \lambda} = 0.$$

Ce sont les égalités (14) du chapitre vi.

2° On a l'inégalité :

$$(15) \quad \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \alpha^2} a^2 + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \beta^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \lambda^2} l^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \alpha \partial \nu} mn > 0,$$

quelles que soient les valeurs, dont une au moins diffère de 0, que l'on donne aux lettres a, b, \dots, l .

Imaginons que, sans changer la température T , on remplace la pression constante P par la pression constante $(P + dP)$; un nouvel état d'équilibre s'établit, correspondant aux valeurs :

$$\alpha + d\alpha, \quad \beta + d\beta, \quad \dots, \quad \lambda + d\lambda,$$

Cette inégalité entraîne le théorème suivant :

Un système, formé d'une ou de plusieurs masses homogènes, est en équilibre stable à une température fixe T, sous l'action d'une pression constante P; sans changer la température, on remplace cette pression par la pression (P + dP); le système passe à un nouvel état d'équilibre voisin du premier; le passage d'un état d'équilibre à l'autre est accompagné de certains changements de valeur des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, qui fixent l'état physique et chimique du système; imaginons que, sous la pression constante P, à la température fixe T, on impose aux variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, les mêmes variations, CHACUNE DES MASSES QUI COMPOSENT LE SYSTÈME AYANT, A CHAQUE INSTANT, LE VOLUME SPÉCIFIQUE QUE DONNERAIT SON ÉQUATION DE COMPRESSIBILITÉ POUR LES VALEURS P ET T DE LA PRESSION ET DE LA TEMPÉRATURE; cette modification serait accompagnée d'un accroissement de volume δV ; δV est de signe contraire à dP.

Ainsi, à température constante, un accroissement de pression provoque un changement d'état qui, accompli sous pression constante, entraînerait une diminution de volume; une diminution de pression provoque un changement d'état qui, accompli sous pression constante, entraînerait un accroissement de volume.

Ce théorème ressemble beaucoup, en apparence, au théorème que l'on obtient lorsque l'on applique à un système soumis seulement à une pression uniforme le principe général établi au paragraphe précédent; il en est, cependant, essentiellement distinct; il importe d'insister sur cette distinction.

Lorsque nous élevons la pression de dP, la température demeurant invariable, le volume V (P, $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$) du système augmente de

$$(21) \quad dV = \frac{\partial V}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial V}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial V}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial V}{\partial P} dP.$$

Le principe établi au paragraphe précédent s'exprime par l'inégalité

$$(22) \quad dPdV < 0.$$

Le présent théorème s'exprime par l'inégalité

$$(23) \quad dP\delta V < 0,$$

où l'on a :

$$(24) \quad \delta V = \frac{\partial V}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial V}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial V}{\partial \lambda} d\lambda.$$

Nous avons supposé le système en équilibre stable sous la pression constante P , à la température T ; la stabilité de l'équilibre ne peut être détruite, si nous imposons au système de nouvelles liaisons, si, par exemple, nous asujettissons les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, à demeurer constantes; le potentiel thermodynamique sous pression constante,

$$\Phi = \mathcal{F}(v_1, v_2, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T) + P(M_1 v_1 + M_2 v_2),$$

où les seules variables sont v_1, v_2 , doit être minimum, en sorte que l'on doit avoir :

$$(25) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1^2} (u_1)^2 + 2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial v_2} u_1 u_2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2^2} (u_2)^2 > 0,$$

quelles que soient les valeurs mises à la place de u_1, u_2 .

Mais l'égalité :

$$V = M_1 v_1 + M_2 v_2,$$

jointe aux égalités (13), donne :

$$(26) \quad \frac{\partial V}{\partial P} = M_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial P} + M_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial P}.$$

D'ailleurs, les égalités [Chapitre vi, égalités (2)] :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_1} = -M_1 P, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_2} = -M_2 P$$

sont identiquement vérifiées si l'on y remplace v_1, v_2 par leurs valeurs (13); les dérivées partielles par rapport à une variable quelconque P de deux fonctions identiques étant encore identiques, on déduit des égalités précédentes, jointes aux égalités (13), les identités :

$$(27) \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1^2} \frac{\partial \Psi_1}{\partial P} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial v_2} \frac{\partial \Psi_2}{\partial P} = -M_1, \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial v_1} \frac{\partial \Psi_1}{\partial P} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2^2} \frac{\partial \Psi_2}{\partial P} = -M_2. \end{cases}$$

Les égalités (26) et (27) donnent sans peine :

$$\frac{\partial V}{\partial P} = - \left[\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1^2} \left(\frac{\partial \Psi_1}{\partial P} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial v_2} \frac{\partial \Psi_1}{\partial P} \frac{\partial \Psi_2}{\partial P} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2^2} \left(\frac{\partial \Psi_2}{\partial P} \right)^2 \right].$$

Mais l'inégalité (25), vérifiée quels que soient u_1, u_2 , est vérifiée en

particulier si l'on fait :

$$u_1 = \frac{\partial \Psi_1}{\partial P}, \quad u_2 = \frac{\partial \Psi_2}{\partial P}.$$

L'égalité précédente donne donc l'inégalité :

$$\frac{\partial V}{\partial P} < 0.$$

Cette inégalité, jointe aux égalités (21) et (24), montre que l'inégalité (23) a pour conséquence l'inégalité (22), mais que la réciproque de cette proposition n'est point exacte ; le théorème que nous venons de démontrer nous renseigne donc plus complètement, au sujet de la modification produite au sein du système par une variation de pression, que le théorème démontré au paragraphe précédent.

On s'en rendra mieux compte par l'exemple suivant :

Considérons un récipient renfermant de l'oxygène, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau ; ce récipient est porté à une température fixe, la température de 1.500° C. par exemple ; le système, soumis à une pression extérieure P, occupe un certain volume V et a une certaine composition, marquée par le rapport x entre la masse de vapeur d'eau qu'il renferme et la masse de vapeur d'eau qu'il renfermerait si la combinaison était aussi complète que possible ; le volume V, le rapport x , la température T, suffisent à fixer l'état du système.

L'équilibre étant établi sous la pression P, à la température T, faisons croître la pression de dP , la température demeurant constante.

Le premier des deux théorèmes que nous avons établis nous apprend que le volume V va diminuer ; mais ce théorème ne nous apprend rien sur la variation de x ; quel que soit le sens de cette variation, on voit sans peine que le théorème en question pourrait être vérifié.

Supposons, par exemple, que x ait diminué, c'est-à-dire qu'une certaine quantité d'eau se soit dissociée ; si cette quantité d'eau dissociée est assez petite, il peut se faire que le volume du système ait diminué, en dépit de cette dissociation, par l'effet de la compressibilité des gaz considérés. Il en est de même, *a fortiori*, si x est demeuré constant ou a augmenté.

Le premier de nos deux théorèmes ne nous renseigne donc pas sur le sens de l'action chimique produite dans le système.

Il n'en est pas de même du second.

Celui-ci nous apprend que, par suite de l'accroissement de la pression exercée sur le système, le rapport x a dû subir une variation telle

que la même variation, produite au sein d'un système maintenu sous pression constante, en ferait décroître le volume. Or, sous pression constante, à température constante, le volume d'un système qui renferme de la vapeur d'eau, de l'oxygène, de l'hydrogène, augmente lorsqu'une partie de la vapeur d'eau se dissocie, et diminue lorsqu'une partie de l'oxygène se combine à l'hydrogène. Donc un accroissement de pression, à température constante, provoque la formation d'une nouvelle quantité de vapeur d'eau; au contraire, une diminution de pression, à température constante, provoque une dissociation partielle de la vapeur d'eau.

Cet exemple montre bien l'extrême importance qu'offre, pour la Mécanique chimique, le théorème que nous venons d'établir; il paraîtra donc désirable d'en donner quelques vérifications expérimentales.

Prenons un système renfermant un sel et une dissolution de ce sel dans l'eau; l'équilibre est établi, à une température donnée, sous une pression donnée lorsque la concentration de la dissolution a une valeur donnée; la dissolution est alors *saturée*.

Supposons que, sous pression constante, à température constante, on dissolve une petite quantité de sel dans la dissolution presque saturée; il peut arriver que ce phénomène soit accompagné d'une diminution de volume du système, d'une *contraction*; il peut se faire, au contraire, que ce phénomène détermine une *dilatation* du système. L'alun et le sulfate de sodium à 10 molécules d'eau sont dans le premier cas; le chlorure d'ammonium est dans le second.

Si donc on comprime fortement, dans un piézomètre, une dissolution saturée d'alun ou de sulfate de sodium à 10 molécules d'eau, en présence de cristaux de ce sel, la dissolution dissoudra une nouvelle quantité de sel; elle demeurera limpide pendant la compression; détendue avec précaution, et ramenée à la pression ordinaire, elle présentera les propriétés d'une solution sursaturée; les cristaux restant en excès montreront des faces rongées.

Si l'on comprime une dissolution saturée de chlorure d'ammonium, en présence de cristaux de ce sel, la dissolution, devenue sursaturée, déposera sur les cristaux une partie du sel qu'elle contenait.

La dissolution du chlorure de sodium dans une solution presque saturée est accompagnée d'une diminution de volume tant que la pression est inférieure à 1.530 atmosphères environ; au delà, la même modification entraîne une augmentation de volume; donc, tant que la pression est inférieure à 1.530 atmosphères, un accroissement de pression entraîne un accroissement de la solubilité du chlorure de sodium; l'inverse a lieu lorsque la pression surpasse 1.530 atmosphères.

Tous ces résultats de la théorie ont été vérifiés expérimentalement par M. F. Braun⁽¹⁾.

La loi du déplacement de l'équilibre par la pression offre un cas particulier intéressant; c'est celui où le *changement d'état physique ou chimique dont le système peut être le siège n'est accompagné d'aucun changement de volume, lorsqu'il est accompli à température constante et sous pression constante*; dans ce cas, les variables qui fixent, à une température donnée, l'état physique ou chimique du système en équilibre, gardent des valeurs indépendantes de la pression extérieure exercée sur le système.

Dans ce cas, en effet, on a, par hypothèse,

$$\frac{\partial V}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial V}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial V}{\partial \lambda} d\lambda = 0.$$

L'égalité (49) nous montre alors que l'on a, quel que soit dP ,

$$\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 + \frac{\partial^2 H}{\partial \beta^2} (d\beta)^2 + \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 H}{\partial \mu \partial \nu} d\mu d\nu = 0.$$

D'après l'inégalité (15), cette dernière égalité exige que l'on ait :

$$d\alpha = 0, \quad d\beta = 0, \quad \dots, \quad d\lambda = 0,$$

ce qui démontre le théorème énoncé.

La formation de l'acide iodhydrique gazeux aux dépens de l'hydrogène et de la vapeur d'iode (à des températures inférieures à 800°), la formation de l'acide sélénhydrique gazeux aux dépens de l'hydrogène et du sélénium liquide, sont des opérations chimiques qui, accomplies à température constante, sous pression constante, n'entraînent que de très faibles variations de volume; prenons un système où peut se produire une de ces actions et maintenons-le à température constante; la constitution chimique que présentera ce système en équilibre sera à peu près indépendante de la pression qu'il supporte; c'est ce qu'ont vérifié, pour l'acide iodhydrique, les expériences de M. G. Lemoine⁽²⁾; pour l'acide sélénhydrique, les expériences de M. Ditte⁽³⁾ et de M. Pélabon⁽⁴⁾. Citons une des expériences de M. Pélabon. Un tube, renfermant du sélénium et de l'hydrogène, est fermé à froid sous une pression dont

(1) F. BRAUN, *Wiedemann's Annalen*, t. XXX, p. 250; 1887.

(2) G. LEMOINE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XII, p. 143; 1877.

(3) DITTE, *Annales de l'École normale supérieure*, 2^e série, t. I, p. 293; 1872.

(4) H. PÉLABON, *Comptes Rendus*, t. CXIX, p. 73; 1894.

la valeur, exprimée en millimètres de mercure, est inscrite ci-dessous sous la rubrique σ ; le tube est chauffé à 620° ; l'équilibre étant établi, on trouve les valeurs suivantes pour le rapport ρ entre la pression de l'acide sélénhydrique que contient le tube et la pression totale du mélange gazeux :

$\sigma = 520$ mm	$\rho = 0,405$
1.270	0,4112
1.520	0,42
3.160	0,423

Ces diverses expériences ne laissent aucun doute sur l'exactitude de la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de pression.

§ 4. — *Le déplacement de l'équilibre par variation de volume.*

Malgré la grande généralité du théorème précédent, il existe une importante catégorie de changements d'état physique ou de constitution chimique auxquels il n'est point applicable. L'énoncé et la démonstration de ce théorème supposent, en effet, que l'on prenne un système en équilibre stable à la température T , sous la pression P ; que, sans changer la température, on fasse varier la pression de dP , et que le système se fixe alors en un nouvel état d'équilibre infiniment voisin du premier. Or, il existe des changements d'état : la vaporisation, la fusion, certaines formes de dissociation ou de modification allotropique, qui sont tels qu'un système susceptible d'éprouver l'un d'eux ne peut être en équilibre, à une température donnée, que sous une pression bien déterminée. A de tels systèmes, on ne peut appliquer le théorème auquel est consacré le paragraphe précédent.

Fort heureusement, on peut démontrer un théorème analogue auquel n'échappent plus les divers systèmes que nous venons d'énumérer.

Prenons un système formé d'une ou plusieurs masses homogènes, deux par exemple, et supposons ce système entièrement défini par les variables :

$$v_1, \quad v_2, \quad \alpha, \quad \beta, \quad \dots, \quad \lambda, \quad T.$$

Soit P la pression extérieure, normale et uniforme, qui agit sur le système; si l'on suppose les égalités (13) constamment vérifiées, on pourra définir l'état de ce système au moyen des variables :

$$P, \quad \alpha, \quad \beta, \quad \dots, \quad \lambda, \quad T.$$

Mais on a alors l'égalité :

$$(18) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)}{\partial P} = V.$$

Si l'on résout cette égalité par rapport à P, elle permet d'exprimer P en fonction des variables :

$$V, \quad \alpha, \quad \beta, \quad \dots, \quad \lambda, \quad T.$$

On peut donc définir l'état du système au moyen de ces mêmes variables, comme nous l'avons indiqué au chapitre vi, § 2.

Moyennant ce choix de variables, le potentiel thermodynamique interne du système devient une fonction F (V, α , β , ..., λ , T).

Supposons que le système, maintenu à la température constante T, sous le volume invariable V, soit en équilibre stable; son potentiel thermodynamique interne joue, dans ce cas, le rôle de potentiel thermodynamique total; il doit donc être minimum, sous les deux conditions :

$$V = \text{const.} \quad T = \text{const.}$$

Il sera *a fortiori* minimum si l'on joint à ces conditions les conditions exprimées par les égalités (13), lesquelles rendent le potentiel thermodynamique interne identique à la fonction F (V, α , β , ..., λ , T); on peut donc énoncer la proposition suivante comme conséquence des hypothèses faites :

La fonction F (V, α , β , ..., λ , T), où V et T sont traités comme des constantes et α , β , ..., λ , comme des variables indépendantes, est un minimum.

En vertu de cette proposition, on doit avoir :

1° Les égalités :

$$(28) \quad \frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \beta} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial F}{\partial \lambda} = 0;$$

Ce sont les conditions d'équilibre (25) du chapitre vi.

2° L'inégalité :

$$(29) \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2} a^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial \beta^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} l^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 F}{\partial \mu \partial \nu} mn > 0,$$

vérifiée quelles que soient les valeurs données aux lettres a, b, \dots, l .

En vertu de cette égalité (33), l'inégalité (32) devient :

$$(34) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial P}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial P}{\partial \lambda} d\lambda \right) dV > 0.$$

Supposons que, sous un volume constant, le système éprouve le changement d'état physique et chimique que caractérisent les variations $d\alpha$, $d\beta, \dots, d\lambda$ des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$; la pression éprouverait un accroissement

$$\delta P = \frac{\partial P}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial P}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial P}{\partial \lambda} d\lambda,$$

et l'inégalité (34) nous apprend que la quantité δP est de même signe que dV ; d'où le théorème suivant :

Un système, formé d'une ou de plusieurs masses homogènes, est en équilibre stable à une température fixe T, sous un volume constant V ; sans changer la température, on remplace ce volume par le volume (V + dV) ; le système passe à un nouvel état d'équilibre infiniment voisin du premier ; le passage d'un état d'équilibre à l'autre est accompagné de certains changements de valeur des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, qui fixent l'état physique et chimique du système ; imaginons que, sous le volume constant V, à la température fixe T, on impose aux variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, les mêmes variations, CHACUNE DES MASSES QUI COMPOSENT LE SYSTÈME AYANT, A CHAQUE INSTANT, LE VOLUME SPÉCIFIQUE QUE DONNERAIT SON ÉQUATION DE COMPRESSIBILITÉ POUR LES VALEURS QU'ONT LA PRESSION ET LA TEMPÉRATURE A CET INSTANT ; cette modification serait accompagnée d'un accroissement de pression δP ; δP est de même signe que dV .

Ainsi, à température constante, un accroissement de volume produit une modification qui, accomplie sous volume constant, serait accompagnée d'un accroissement de pression ; une diminution de volume produit une modification qui, accomplie sous volume constant, serait accompagnée d'une diminution de pression.

Les conséquences auxquelles conduisait le théorème énoncé au paragraphe précédent, on peut également les déduire du théorème que nous venons de démontrer ; il suffit, pour cela, de remarquer que si un système peut être en équilibre stable, à la même température T, sous les deux pressions P et (P + dP), le passage du premier état d'équilibre au second est accompagné d'une variation dV de volume du système, variation de signe contraire à dP , comme nous l'apprend le théorème démontré au § 2 ; de sorte que la modification provoquée, à température fixe, par une augmentation de pression, est identique à celle que pro-

vouerait une certaine diminution de volume, et que la modification provoquée par une diminution de pression est identique à celle que provoquerait une certaine augmentation de volume.

Mais ce théorème s'applique à certains systèmes qui échappaient aux prises de la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de pression ; tels sont les systèmes dont l'équilibre, à chaque température, ne peut être assuré que par une pression de valeur parfaitement déterminée ; citons, comme exemples, le système que forme un liquide et sa vapeur, le système que forme un solide et le liquide qu'il engendre par fusion.

Considérons un liquide en équilibre stable avec la vapeur qu'il engendre, dans une enceinte de volume V , à la température T . Augmentons le volume de l'enceinte ; au sein du système se produira un certain changement d'état ; ce même changement d'état, accompli à température constante et sous volume constant, aurait accru la pression du système sur les parois de l'enceinte qui le renferme ; c'est donc une vaporisation. De même, si nous avons diminué le volume de l'enceinte, nous aurions provoqué un changement d'état qui, accompli sous volume constant, diminuerait la pression, c'est-à-dire une condensation.

En raisonnant de même sur un système composé d'un solide et du liquide qu'engendre sa fusion, nous obtenons sans peine le résultat suivant :

Tout accroissement de volume du système provoque une fusion si le liquide est moins dense que le solide, et une congélation si le liquide est plus dense que le solide ; au contraire, toute diminution de volume imposée au système provoque une congélation si le liquide est moins dense que le solide, et une fusion si le liquide est plus dense que le solide.

Nous retrouverons ces théorèmes lorsque nous étudierons le phénomène de la fusion et nous exposerons les nombreuses vérifications expérimentales qui en ont été faites. Il importait de marquer, dès maintenant, comment ces théorèmes se rattachaient aux principes généraux de la Thermodynamique.

Les théorèmes démontrés dans les deux derniers paragraphes ont été indiqués d'une manière très sommaire, et sans aucune démonstration, par M. Le Châtelier ⁽¹⁾.

(1) H. LE CHÂTELIER, *Comptes Rendus*, t. XCIX, p. 786 ; 1884.

§ 5. — *Sens d'une modification non réversible.*

Du théorème du déplacement de l'équilibre, énoncé et démontré au § 1, on peut rapprocher le théorème que nous allons établir :

Considérons un système défini par sa température T et un certain nombre de variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Ce système est soumis à des actions extérieures autres que celles qui le maintiennent en équilibre ; soient A, B, \dots, L , ces actions.

Supposons que ce système éprouve une modification, isothermique ou non, réelle, infiniment petite et que la variation de la force vive soit négligeable pendant la modification ; la transformation non compensée, accomplie durant la modification, aura pour valeur $d\tau$.

On aura [Chapitre IV, égalité (11)] :

$$d\tau = \frac{dQ}{T} + dS.$$

On a d'ailleurs, en négligeant la variation de force vive du système,

$$EdQ = -EdU + Ad\alpha + Bd\beta + \dots + Ld\lambda.$$

Ces deux égalités donnent :

$$ETd\tau = -EdU + ETdS + Ad\alpha + Bd\beta + \dots + Ld\lambda$$

ou, en désignant par

$$\mathcal{F} = E(U - TS),$$

le potentiel thermodynamique interne du système,

$$ETd\tau = Ad\alpha + Bd\beta + \dots + Ld\lambda - d\mathcal{F} + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} dT.$$

Soient A', B', \dots, L' , les actions extérieures qui maintiendraient le système en équilibre, à la température T , dans l'état caractérisé par les valeurs $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, des variables normales. Nous aurons, en remarquant qu'une modification réversible n'entraîne aucune transformation non compensée,

$$0 = A'd\alpha + B'd\beta + \dots + L'd\lambda - d\mathcal{F} + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} dT.$$

Si l'on tient compte de ces deux égalités, et si l'on remarque que toute modification réelle est accompagnée d'une transformation non compensée positive, on trouve l'inégalité :

$$(A - A') dx + (B - B') d\beta + \dots + (L - L') d\lambda > 0.$$

Nommons *actions excédantes* les actions :

$$(A - A'), \quad (B - B'), \quad \dots, \quad (L - L'),$$

et nous pourrions énoncer la proposition suivante :

Lorsqu'un système n'est pas en équilibre, toute modification élémentaire, réalisable, isothermique ou non, est accompagnée d'un travail positif des actions excédantes.

On peut démontrer un théorème analogue pour un système formé d'une ou de plusieurs masses homogènes dont chacune a, à chaque instant, la densité que son équation de compressibilité fait correspondre à la pression et à la température qui règnent dans le système à cet instant.

Supposons que les propriétés du système soient fixées lorsqu'on connaît sa température, les volumes spécifiques des diverses masses homogènes qui le composent, et certaines variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, qui font connaître son état physique et chimique; le système est soumis à une pression extérieure P . Les égalités (13) étant vérifiées à chaque instant, on peut définir l'état du système au moyen des variables $P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, et exprimer, en particulier, au moyen de ces variables, son potentiel thermodynamique sous pression constante $H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$.

Une modification élémentaire, réalisable, isothermique, sans variation de force vive, sera accompagnée d'une transformation non compensée $d\omega$, et l'on aura, comme on le voit aisément,

$$ETd\omega = \frac{\partial H}{\partial P} dP + \frac{\partial H}{\partial \alpha} d\alpha + \dots + \frac{\partial H}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial H}{\partial T} dT - VdP + ESdT.$$

Mais les égalités (4) et (8) du chapitre VII sont, à chaque instant, vérifiées, ce qui réduit l'égalité précédente à :

$$ETd\omega = \frac{\partial H}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial H}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial H}{\partial \lambda} d\lambda.$$

Supposons maintenant (cela n'a pas toujours lieu) qu'on puisse maintenir le système en équilibre à la température T , dans l'état que

caractérisent les valeurs $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, des variables normales, en lui appliquant une pression convenablement choisie P' ; le volume total du système en équilibre aurait une valeur V' , généralement différente de V .

Posons, pour abrégé,

$$H' = H (P', \alpha, \beta, \dots, \lambda, T).$$

En vertu des conditions d'équilibre (14), nous aurons :

$$\frac{\partial H'}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial H'}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial H'}{\partial \lambda} d\lambda = 0,$$

et, par conséquent,

$$ETd\omega = \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \frac{\partial H'}{\partial \alpha} \right) d\alpha + \left(\frac{\partial H}{\partial \beta} - \frac{\partial H'}{\partial \beta} \right) d\beta + \dots + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} - \frac{\partial H'}{\partial \lambda} \right) d\lambda.$$

Cette quantité $d\omega$ doit être positive, en sorte que nous pouvons écrire l'inégalité :

$$(35) \quad \int_{P'}^P \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial p} d\alpha + \frac{\partial^2 H}{\partial \beta \partial p} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial p} d\lambda \right) dp > 0$$

Dans cette intégration, les quantités :

$$\alpha, \quad \beta, \quad \dots, \quad \lambda, \quad T, \quad d\alpha, \quad d\beta, \quad \dots, \quad d\lambda$$

sont traitées comme des constantes; la quantité p varie seule de P' à P .

La modification caractérisée par les changements $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda$, des variables normales, accomplie sous la pression constante p , à la température constante T , serait accompagnée d'un changement de volume du système; en vertu de l'inégalité (8) du chapitre VII, ce changement de volume a pour valeur :

$$\delta V = \frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial p} d\alpha + \frac{\partial^2 H}{\partial \beta \partial p} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial p} d\lambda.$$

Supposons que cette quantité δV garde un signe invariable pour toutes les valeurs de la pression p comprises entre P et P' (¹); l'inéga-

(¹) Cette restriction n'est pas toujours vérifiée; au § 3, nous avons rencontré un phénomène, la précipitation du chlorure de sodium hors de sa solution aqueuse, pour lequel δV est positif lorsque la pression p est inférieure à 4.530 atmosphères et négatif lorsque la pression p surpasse cette limite.

lité (35) nous apprend que ce signe est forcément celui de $(P - P')$; d'où le théorème suivant :

Un système est porté à une température T et soumis à une pression extérieure uniforme P qui ne le maintient pas en équilibre dans l'état physique et chimique où il se trouve; il éprouve une modification isothermique ou non, réalisable, infiniment petite; supposons qu'on puisse maintenir le système en équilibre à la même température et dans le même état en lui appliquant une pression P' , supérieure à P ; le changement d'état considéré sera de telle espèce qu'accompli à température constante et sous pression constante, il ferait croître le volume du système; toutefois, cette conclusion ne s'impose que si ce changement d'état provoque toujours, dans le système, un changement de volume de même sens, quelle que soit la pression constante, comprise entre P et P' , sous laquelle il s'accomplisse.

*Si la pression P' était inférieure à P , il faudrait, dans la proposition précédente, remplacer les mots : *accroissement de volume* par les mots : *diminution de volume*.*

Appliquons cette proposition à un système qui renferme un liquide surmonté de sa vapeur; nous voyons que, sous une pression inférieure à la tension de vapeur saturée, nous ne pouvons observer d'autre modification élémentaire réalisable qu'une vaporisation; sous une pression supérieure à la tension de vapeur saturée, nous ne pouvons observer d'autre modification élémentaire réalisable qu'une condensation.

Ce dernier théorème a été démontré par M. G. Robin (1).

En raisonnant sur la fonction $F(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ comme nous avons raisonné sur la fonction $H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$, nous parviendrons au théorème suivant :

Un système, porté à la température T et soumis à une pression normale et uniforme P , occupe un volume V ; les masses homogènes qui le composent ont, chacune, le volume spécifique qui convient à la pression P et à la température T , mais les autres variables qui fixent son état physique et chimique n'ont pas leurs valeurs d'équilibre. Supposons que ces variables aient les valeurs qui conviendraient à l'équilibre du même système, à la même température T , sous un volume V' différent de V . Si V est inférieur à V' , les seuls changements d'état réalisables que le système puisse éprouver sont tels qu'accomplis à température constante et sous volume constant, ils feraient décroître la pression que le système exerce sur les parois de l'enceinte qui le contient; l'inverse a lieu, si V est supérieur à V' .

(1), G. ROBIN, *Bulletin de la Société philomathique*, 7^e série, t. IV, p. 24; 1879.

CHAPITRE IX

THÉORÈMES SUR LES CAPACITÉS CALORIFIQUES

§ 1. — *Relation entre la capacité calorifique sous actions constantes et la capacité calorifique normale.*

Soit un système défini par la température absolue T et par des variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Ce système, soumis aux actions extérieures A, B, \dots, L , est en équilibre. Soit c la capacité calorifique relative aux variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, ou *capacité normale*. Si l'on suppose le système constamment en équilibre sous les actions A, B, \dots, L , on peut définir son état au moyen des variables inverses A, B, \dots, L, T . A ce nouveau choix de variables correspond une capacité calorifique γ , la *capacité calorifique sous actions constantes*.

Nous avons vu [Chapitre v, égalité (54)] que l'on avait :

$$(1) \quad \gamma = - \frac{T}{E} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} \frac{\partial \alpha}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T} \frac{\partial \beta}{\partial T} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right) - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2},$$

$\frac{\partial \alpha}{\partial T}, \frac{\partial \beta}{\partial T}, \dots, \frac{\partial \lambda}{\partial T}$, vérifiant les égalités suivantes, que l'on obtient en différentiant les égalités (53) du chapitre v,

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} \frac{\partial \alpha}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} = 0, \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial T} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T} = 0, \\ \dots \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2} \frac{\partial \lambda}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} = 0. \end{array} \right.$$

Multiplions respectivement ces égalités par $\frac{\partial \alpha}{\partial T}, \frac{\partial \beta}{\partial T}, \dots, \frac{\partial \lambda}{\partial T}$, et ajou-

tons membre à membre les résultats obtenus ; nous trouvons :

$$(3) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} \frac{\partial \alpha}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T} \frac{\partial \beta}{\partial T} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \\ + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta^2} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu \partial \nu} \frac{\partial \mu}{\partial T} \frac{\partial \nu}{\partial T} = 0.$$

D'autre part, nous avons [Chapitre v, égalité (38)] :

$$(4) \quad c = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}.$$

En vertu des égalités (3) et (4), l'égalité (1) devient :

$$(5) \quad \frac{E}{T} (\gamma - c) = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta^2} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)^2 \\ + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu \partial \nu} \frac{\partial \mu}{\partial T} \frac{\partial \nu}{\partial T}.$$

Supposons que le système soit en équilibre stable lorsque les actions extérieures sont maintenues constantes ; l'inégalité (5) du chapitre viii sera vérifiée, quelles que soient les valeurs des lettres a , b , ..., l ; elle sera en particulier vérifiée, si l'on fait :

$$a = \frac{\partial \alpha}{\partial T}, \quad b = \frac{\partial \beta}{\partial T}, \quad \dots, \quad l = \frac{\partial \lambda}{\partial T}.$$

L'égalité (5) nous donnera alors l'inégalité :

$$(6) \quad \gamma - c > 0.$$

Si un système est en équilibre stable lorsqu'on maintient invariables les actions extérieures qu'il supporte, la capacité calorifique normale de ce système est moindre que sa capacité calorifique sous actions constantes.

En particulier, un fluide homogène, soumis à une pression normale et uniforme, a une chaleur spécifique sous volume constant moindre que sa chaleur spécifique sous pression constante.

§ 2. — *Relation générale entre la capacité calorifique sous pression constante et la capacité calorifique sous volume constant.*

La dernière proposition énoncée peut aussi être regardée comme un cas particulier de la proposition qui va être établie au présent paragraphe.

Un système est formé d'une ou plusieurs masses homogènes, deux par exemple, que désignent les indices 1 et 2; le système est porté à la température T et soumis à une pression normale et uniforme P ; les volumes spécifiques v_1, v_2 , des masses 1 et 2 sont liés à la pression P et à la température T par les équations de compressibilité de ces masses; quant aux variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, qui, jointes à T, v_1, v_2 , fixent l'état du système, elles ont des valeurs quelconques qui ne sont pas forcément celles qui conviennent à l'équilibre du système.

Soient, pour un semblable système, C la capacité calorifique sous pression constante, et c la capacité calorifique sous volume constant, On a [Chapitre VI, égalité (13)]

$$(7) \quad C = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T),$$

et aussi [Chapitre VI, égalité (24)]

$$(8) \quad c = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2}{\partial T^2} F(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T).$$

Mais on a :

$$H = F + PV,$$

d'où :

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial T} + \left(\frac{\partial F}{\partial V} + P \right) \frac{\partial V}{\partial T}.$$

L'égalité [Chapitre VI, égalité (22)]

$$(9) \quad \frac{\partial F}{\partial V} + P = 0,$$

transforme la précédente égalité en :

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial T},$$

qui, différentiée, donne :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \frac{\partial V}{\partial T}.$$

D'ailleurs, l'égalité (9), différentiée, donne :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} + \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \frac{\partial V}{\partial T} = 0.$$

Ces deux égalités, jointes aux égalités (7) et (8), donnent :

$$(10) \quad \frac{E}{T} (C - c) = \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)^2.$$

Admettons que le système soit en équilibre stable lorsqu'on maintient invariables les valeurs de la pression P , de la température T et des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, qui fixent son état physique et chimique, en ne laissant la liberté de varier qu'aux volumes spécifiques des masses qui le composent; nous aurons [Chapitre VIII, § 3]

$$\frac{\partial V}{\partial P} < 0.$$

Or, l'égalité (9) nous donne :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \frac{\partial V}{\partial P} + 1 = 0.$$

L'égalité (10) devient alors :

$$(11) \quad C - c = - \frac{T}{E} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)^2}{\frac{\partial V}{\partial P}},$$

et nous donne l'égalité :

$$C - c > 0.$$

Si un système est soumis à une pression normale et uniforme et si les volumes spécifiques des masses qui le composent sont tels que le système soit en équilibre stable lorsque l'on maintient invariables la température, la pression et les variables qui fixent son état physique et chimique, quelles que soient, d'ailleurs, les valeurs de ces dernières; ce système a une capacité calorifique sous pression constante plus grande que sa capacité calorifique sous volume constant.

CHAPITRE X

STABILITÉ ET DÉPLACEMENT ISENTROPIQUE DE L'ÉQUILIBRE

§ 1. — *Stabilité isentropique de l'équilibre.*

On nomme, d'après M. Gibbs, *modification isentropique* une modification durant laquelle l'entropie du système demeure invariable.

Considérons une modification réversible; si T est la température absolue du système qui subit cette modification; si dQ est la quantité de chaleur qu'il dégage, l'accroissement de l'entropie par l'effet de cette modification a pour valeur, par définition,

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

On voit donc que, pour une modification réversible, les deux égalités:

$$dS = 0, \quad dQ = 0,$$

sont équivalentes. *Toute modification réversible qui est isentropique est adiabatique, et réciproquement.*

Supposons que le système étudié soit défini par sa température absolue T et par des variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Imaginons que les actions extérieures admettent un potentiel Ω . En général, si :

$$A d\alpha + B d\beta + \dots + L d\lambda + \Theta dT$$

est l'expression du travail élémentaire des actions extérieures, on a, par définition même du potentiel Ω , des actions extérieures,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \alpha} = -A, \quad \dots, \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = -L, \quad \frac{\partial \Omega}{\partial T} = -\Theta.$$

Les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, étant supposées normales, Θ est identiquement nul, et le potentiel Ω ne dépend pas de la température T .

Nous avons vu que, pour écrire qu'une modification réversible était isentropique, il suffisait d'écrire l'égalité :

$$(1) \quad dQ = 0.$$

Mais, pour toute modification réversible, on a

$$EdQ = -EdU + d\bar{c}.$$

Dans le cas où les actions extérieures admettent un potentiel Ω , cette égalité devient :

$$EdQ = -d(EU + \Omega):$$

et l'égalité (1) prend la forme :

$$(2) \quad d(EU + \Omega) = 0.$$

Ainsi, toute modification isentropique réversible vérifie l'égalité (2).

On peut compléter cette proposition en démontrant (1) le théorème suivant, qui a été énoncé par M. Gibbs :

L'équilibre d'un système est assurément stable pour toutes les modifications isentropiques qu'on peut lui imposer, si la quantité $(EU + \Omega)$ a une valeur minima parmi toutes celles qu'elle peut prendre sans que l'entropie S change de valeur.

On peut dire que si la fonction $(\bar{F} + \Omega)$ est le potentiel thermodynamique à température constante, la fonction $(EU + \Omega)$ joue le rôle de potentiel thermodynamique à entropie constante.

§ 2. — Postulat de Helmholtz.

Pour pousser plus loin l'étude des modifications isentropiques, il nous faut invoquer un postulat fondamental, non réductible aux autres hypothèses sur lesquelles repose la Thermodynamique; ce postulat est le suivant :

POSTULAT DE HELMHOLTZ. — *Lorsqu'un système est défini par des variables normales, la capacité calorifique de ce système est positive.*

(1) *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*, 3^e partie (*Journal de Mathématiques*, 4^e série, t. X, p. 272).

Les égalités (34), (35) et (38) du chapitre v :

$$c = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad c = T \frac{\partial S}{\partial T}, \quad c = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2},$$

permettent d'exprimer ce postulat sous l'une des quatre formes :

$$(3) \quad c > 0, \quad \frac{\partial U}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial S}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} < 0.$$

Il faut bien observer que ce postulat suppose le système défini par des *variables normales* ; il pourrait cesser d'être conforme à l'expérience, si le système n'était pas défini par des variables normales ; c'est ainsi que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau *sous tension de vapeur saturée* peut être négative, comme nous le verrons plus tard [Livre IV, chapitre v, § 2] ; mais elle se rapporte à un système de variables non normales. Cette remarque suffit à prouver que le postulat précédent, pour naturel qu'il paraisse, n'est ni évident, ni nécessaire.

Une foule de physiciens ont admis implicitement ce postulat ; seul, à notre connaissance, H. von Helmholtz ⁽¹⁾ l'a énoncé explicitement, sans le regarder toutefois, comme une hypothèse distincte.

§ 3. — *La stabilité isothermique d'un système entraîne la stabilité isentropique.*

Le postulat de Helmholtz va nous servir à démontrer la proposition suivante :

La stabilité isothermique de l'équilibre d'un système entraîne la stabilité isentropique du même équilibre.

Cette proposition peut encore s'énoncer de la manière suivante :

Si un système est en équilibre et si cet équilibre est stable lorsqu'on suppose la température du système astreinte à ne pas varier, cet équilibre est stable a fortiori lorsqu'on suppose le système enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur.

Si le système est en équilibre stable pour les modifications isothermiques, on sait [Chapitre VIII, § 1] que l'on a :

1° Les équations d'équilibre :

$$(4) \quad \frac{\partial (\mathcal{F} + \Omega)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial (\mathcal{F} + \Omega)}{\partial \beta} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial (\mathcal{F} + \Omega)}{\partial \lambda} = 0.$$

(1) H. VON HELMHOLTZ, *Sitzungsberichte der Berliner Akademie*, 1882, 1^{er} semestre, p. 12 et p. 19.

2° L'inégalité :

$$(5) \quad \frac{\partial^2 (\mathcal{F} + \Omega)}{\partial \alpha^2} a^2 + \frac{\partial^2 (\mathcal{F} + \Omega)}{\partial \beta^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 (\mathcal{F} + \Omega)}{\partial \lambda^2} l^2 \\ + 2 \sum \frac{\partial^2 (\mathcal{F} + \Omega)}{\partial \mu \partial \nu} mn > 0,$$

quelles que soient les valeurs mises à la place de a, b, \dots, l .

Supposons, en particulier, que $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda, dT$, soient les variations des variables normales durant une modification isentropique ; l'inégalité (5) nous donnera l'inégalité :

$$(6) \quad \frac{\partial^2 (\mathcal{F} + \Omega)}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 + \frac{\partial^2 (\mathcal{F} + \Omega)}{\partial \beta^2} (d\beta)^2 + \dots + \frac{\partial^2 (\mathcal{F} + \Omega)}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 \\ + 2 \sum \frac{\partial^2 (\mathcal{F} + \Omega)}{\partial \mu \partial \nu} d\mu d\nu > 0.$$

Mais on a identiquement :

$$\mathcal{F} = E (U - TS),$$

en sorte que l'inégalité (6) peut s'écrire :

$$(7) \quad \frac{\partial^2 (EU + \Omega)}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 + \frac{\partial^2 (EU + \Omega)}{\partial \beta^2} (d\beta)^2 + \dots + \frac{\partial^2 (EU + \Omega)}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 \\ + 2 \sum \frac{\partial^2 (EU + \Omega)}{\partial \mu \partial \nu} d\mu d\nu \\ - ET \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 - ET \frac{\partial^2 S}{\partial \beta^2} (d\beta)^2 - \dots - ET \frac{\partial^2 S}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 \\ - 2ET \sum \frac{\partial^2 S}{\partial \mu \partial \nu} d\mu d\nu > 0.$$

La modification considérée étant isentropique, on a, pour tout élément de cette transformation,

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial S}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial S}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial S}{\partial T} dT = 0$$

et, par conséquent,

$$(8) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial \beta^2} (d\beta)^2 + \dots + \frac{\partial^2 S}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 S}{\partial \mu \partial \nu} d\mu d\nu \\ + \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha \partial T} d\alpha dT + \frac{\partial^2 S}{\partial \beta \partial T} d\beta dT + \dots + \frac{\partial^2 S}{\partial \lambda \partial T} d\lambda dT + \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} (dT)^2 \\ + \frac{\partial S}{\partial \alpha} d^2 \alpha + \frac{\partial S}{\partial \beta} d^2 \beta + \dots + \frac{\partial S}{\partial \lambda} d^2 \lambda + \frac{\partial S}{\partial T} d^2 T = 0.$$

Mais : 1° Si, dans les égalités (4), on remplace \mathcal{F} par $E(U - TS)$, on trouve :

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} ET \frac{\partial S}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} (EU + \Omega), \\ ET \frac{\partial S}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} (EU + \Omega), \\ \dots \dots \dots \\ ET \frac{\partial S}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} (EU + \Omega); \end{array} \right.$$

2° L'identité :

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T},$$

que donnent les égalités (34) et (35) du chapitre v, jointe à l'identité :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial T} = 0,$$

rappelée au § 1, donne l'identité :

$$(10) \quad ET \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (EU + \Omega).$$

3° En différentiant cette identité (10), on trouve les nouvelles identités :

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} ET \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha \partial T} = \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial T} (EU + \Omega), \\ ET \frac{\partial^2 S}{\partial \beta \partial T} = \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial T} (EU + \Omega), \\ \dots \dots \dots \\ ET \frac{\partial^2 S}{\partial \lambda \partial T} = \frac{\partial^2}{\partial \lambda \partial T} (EU + \Omega); \end{array} \right.$$

$$(12) \quad ET \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} + E \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial^2}{\partial T^2} (EU + \Omega).$$

En vertu des égalités (9), (10), (11) et (12), l'égalité (8) devient :

$$(13) \quad - ET \left[\frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial \beta^2} (d\beta)^2 + \dots + \frac{\partial^2 S}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 S}{\partial \mu \partial \nu} d\mu d\nu \right] \\ = \frac{\partial^2 (EU + \Omega)}{\partial \alpha \partial T} d\alpha dT + \frac{\partial^2 (EU + \Omega)}{\partial \beta \partial T} d\beta dT + \dots + \frac{\partial^2 (EU + \Omega)}{\partial \lambda \partial T} d\lambda dT \\ + \frac{\partial^2 (EU + \Omega)}{\partial T^2} (dT)^2 \\ + \frac{\partial (EU + \Omega)}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial (EU + \Omega)}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial (EU + \Omega)}{\partial \lambda} d\lambda \\ + \frac{\partial (EU + \Omega)}{\partial T} dT - E \frac{\partial S}{\partial T} (dT)^2.$$

Cette égalité (13) permet de transformer l'inégalité (7); la variation seconde de la quantité $(EU + \Omega)$, pour une modification quelconque, a la valeur suivante :

$$\begin{aligned}
 (14) \quad d^2(EU + \Omega) &= \frac{\partial^2(EU + \Omega)}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 + \dots + \frac{\partial^2(EU + \Omega)}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2(EU + \Omega)}{\partial \mu \partial \nu} d\mu d\nu \\
 &+ \frac{\partial^2(EU + \Omega)}{\partial \alpha \partial T} d\alpha dT + \dots + \frac{\partial^2(EU + \Omega)}{\partial \lambda \partial T} d\lambda dT + \frac{\partial^2(EU + \Omega)}{\partial T^2} (dT)^2 \\
 &+ \frac{\partial(EU + \Omega)}{\partial \alpha} d^2\alpha + \dots + \frac{\partial(EU + \Omega)}{\partial \lambda} d^2\lambda + \frac{\partial(EU + \Omega)}{\partial T} d^2T.
 \end{aligned}$$

Si donc l'équilibre du système est stable lorsque sa température est maintenue constante, l'inégalité (7), jointe aux égalités (13) et (14), nous montre que la quantité $d^2(EU + \Omega)$ relative à une modification isentropique vérifie l'inégalité :

$$(15) \quad d^2(EU + \Omega) - E \frac{\partial S}{\partial T} (dT)^2 > 0.$$

En vertu de l'une des inégalités (3), cette inégalité (15) exige que l'on ait l'inégalité :

$$d^2(EU + \Omega) > 0,$$

qui caractérise la stabilité isentropique de l'équilibre; le théorème énoncé est donc démontré.

La réciproque de ce théorème n'est pas obligatoire; un système pourrait être en équilibre stable pour toutes les modifications isentropiques, sans que cet équilibre soit stable pour toutes les modifications isothermiques.

§ 4. — *Le déplacement isentropique de l'équilibre* (1).

Imaginons un système défini par des variables normales, porté à la température T et en équilibre sous les actions extérieures A, B, \dots, L . Supposons ces actions extérieures maintenues constantes, en sorte qu'elles admettent le potentiel :

$$\Omega = - (A\alpha + B\beta + \dots + L\lambda).$$

(1) Au sujet des propositions démontrées en ce paragraphe et dans les paragraphes suivants, consulter : PHILIPPS, *Notes sur divers points de la Thermodynamique*, (Annales de l'École normale supérieure, 2^e série, t. III, p. 3, 1873).

Nous admettons que l'équilibre du système soit stable lorsqu'on maintient la température T constante; il sera stable *a fortiori* si le système est maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur. Nous aurons [Chapitre VIII, inégalité (5)]:

$$(16) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} a^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2} l^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu \partial \nu} mn > 0,$$

quelles que soient les valeurs attribuées aux lettres a, b, \dots, l .

Supposons que l'on remplace les actions extérieures A, B, ..., L, par les actions (A + dA), (B + dB) ..., (L + dL), le système étant toujours maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur; il subit une modification isentropique réversible, et nous admettons que cette action l'amène à un nouvel état d'équilibre où les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, ont les nouvelles valeurs, infiniment voisines des précédentes,

$$(\alpha + d\alpha), (\beta + d\beta), \dots, (\lambda + d\lambda), (T + dT).$$

Le système est, à chaque instant, en équilibre durant la modification considérée; on a donc, à chaque instant, les égalités (4), qui peuvent s'écrire:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - A = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} - B = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - L = 0.$$

Ces égalités doivent être vérifiées aussi bien que dans l'état d'équilibre initial que dans l'état d'équilibre final, en sorte que l'on peut écrire:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} dT - dA &= 0, \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta^2} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T} dT - dB &= 0, \\ \dots &\dots \dots \\ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2} d\lambda + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} dT - dL &= 0. \end{aligned}$$

De ces égalités, on déduit sans peine la suivante:

$$\begin{aligned} (17) \quad & dA d\alpha + dB d\beta + \dots + dL d\lambda \\ &= \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} d\lambda \right) dT \\ &+ \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta^2} (d\beta)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu \partial \nu} d\mu d\nu. \end{aligned}$$

Mais on a [Chapitre v, égalité (36)]

$$S = -\frac{1}{E} \frac{\partial \bar{f}}{\partial T},$$

en sorte qu'en exprimant que la modification considérée est isentropique, nous trouvons l'égalité :

$$\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial x \partial T} dx + \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \beta \partial T} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \lambda \partial T} d\lambda + \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial T^2} dT = 0.$$

Cette égalité, jointe à l'égalité [Chapitre v, égalité (38)]

$$c = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial T^2},$$

transforme l'égalité (16) en :

$$(18) \quad d\Lambda dx + dB d\beta + \dots + dL d\lambda \\ = \frac{Ec}{T} (dT)^2 + \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial x^2} (dx)^2 + \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \beta^2} (d\beta)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \mu \partial \nu} d\mu d\nu.$$

L'inégalité (16) a lieu quelles que soient les valeurs de a, b, \dots, l ; elle a lieu, en particulier, si l'on fait :

$$a = dx, \quad b = d\beta, \quad \dots, \quad l = d\lambda.$$

Le postulat de Helmholtz nous apprend d'ailleurs que c est positif.

L'égalité (18) entraîne donc l'inégalité :

$$(19) \quad d\Lambda dx + dB d\beta + \dots + dL d\lambda > 0.$$

Cette inégalité équivaut au théorème suivant : - .

Un système est en équilibre; cet équilibre est supposé stable, si l'on maintient constantes les actions extérieures et la température; aux actions extérieures on adjoint certaines actions perturbatrices; on suppose que, par une modification isentropique, le système parvienne à un nouvel état d'équilibre, infiniment voisin du premier; le travail perturbateur accompli dans le passage du premier état d'équilibre au second est toujours positif.

Prenons, par exemple, un système soumis à une pression normale et uniforme P , en équilibre sous le volume V , dans une enceinte imperméable à la chaleur. On fait croître la pression de dP ; par une modi-

fication isentropique, le système parvient à un nouvel état d'équilibre; le volume croit de dV ; le travail perturbateur est $-dP.dV$; ce travail doit être positif; les deux quantités dP et dV doivent être de signes contraires. Ainsi, si l'on augmente la pression supportée par un système contenu dans une enceinte imperméable à la chaleur, on produit une diminution de volume du système, et inversement.

Revenons au cas général auquel se rapporte l'égalité (18).

Supposons que l'on veuille produire la même perturbation $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda$, non plus par une modification adiabatique, mais par une modification isothermique; il faudra, pour cela, adjoindre aux actions extérieures des actions perturbatrices $\delta A, \delta B, \dots, \delta L$; on a [Chapitre VIII, égalité (6)] :

$$\begin{aligned} \delta A d\alpha + \delta B d\beta + \dots + \delta L d\lambda \\ = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta^2} (d\beta)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu \partial \nu} d\mu d\nu. \end{aligned}$$

Cette égalité, comparée à l'égalité (18), donne :

$$\begin{aligned} (20) \quad dA d\alpha + dB d\beta + \dots + dL d\lambda \\ - (\delta A d\alpha + \delta B d\beta + \dots + \delta L d\lambda) = \frac{Ec}{T} (dT)^2. \end{aligned}$$

Cette égalité, jointe au postulat de Helmholtz, donne la proposition suivante:

Pour imposer une même perturbation aux variables normales qui définissent l'état du système, il faut un plus grand travail perturbateur lorsque le système est maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur que lorsque la température du système est maintenue invariable.

Appliquons ce théorème à un système qui n'est soumis à aucune action autre qu'une pression normale et uniforme P. L'égalité (20) deviendra:

$$\delta P dV - dP dV = \frac{Ec}{T} (dT)^2.$$

Mais on aura :

$$\begin{aligned} dP &= \left(\frac{dP}{dV} \right)_Q dV, \\ \delta P &= \left(\frac{dP}{dV} \right)_T dV. \end{aligned}$$

L'égalité précédente devient donc :

$$(21) \quad \left[\left(\frac{dP}{dV} \right)_T - \left(\frac{dP}{dV} \right)_Q \right] (dV)^2 = \frac{Ec}{T} (dT)^2.$$

$-\left(\frac{dP}{dV}\right)_T$ est le *coefficient de détente isothermique* ; $-\left(\frac{dP}{dV}\right)_Q$ est le *coefficient de détente adiabatique* ; le premier de ces coefficients est positif en vertu de la loi du déplacement isothermique de l'équilibre ; le second est également positif en vertu de la loi du déplacement isentropique de l'équilibre ; le *coefficient de détente adiabatique est plus grand que le coefficient de détente isothermique*.

§ 5. — *Généralisation du théorème de Reech.*

Considérons un système dont l'équilibre est stable à la température T , sous les actions extérieures constantes A, B, \dots, L .

1^o Les variables qui définissent l'état de ce système vérifient les conditions d'équilibre [Chapitre VIII, égalité (8)] :

$$(22) \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial A} + \alpha = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial B} + \beta = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial L} + \lambda = 0.$$

2^o On a l'inégalité [Chapitre VIII, inégalité (11)] :

$$(23) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial A^2} a^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial L^2} l^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M \partial N} mn < 0,$$

quelles que soient les valeurs mises à la place des lettres a, b, \dots, l .

Imaginons que l'on remplace les actions extérieures A, B, \dots, L , par les actions $(A + dA), (B + dB), \dots, (L + dL)$, en maintenant le système dans une enceinte imperméable à la chaleur ; par une modification isentropique durant laquelle les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$, varient de $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda, dT$, le système parvient à un nouvel état d'équilibre.

Les égalités (22) doivent être vérifiées aussi bien dans l'état initial que dans l'état final ; différenciées, elles donnent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial A^2} dA + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial A \partial B} dB + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial A \partial L} dL + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial A \partial T} dT + d\alpha &= 0, \\ \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B \partial A} dA + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B^2} dB + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B \partial L} dL + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B \partial T} dT + d\beta &= 0, \\ \dots &\dots \\ \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial L \partial A} dA + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial L \partial B} dB + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial L^2} dL + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial L \partial T} dT + d\lambda &= 0. \end{aligned}$$

Multiplicons respectivement ces égalités par dA, dB, \dots, dL , et ajoutons

cons membre à membre les résultats obtenus; nous trouvons :

$$(24) \quad dA d\alpha + dB d\beta + \dots + dL d\lambda \\ + \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial A \partial T} dA + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B \partial T} dB + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial L \partial T} dL \right) dT \\ + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial A^2} (dA)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B^2} (dB)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial L^2} (dL)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M \partial N} dM dN = 0.$$

Mais on a [Chapitre v, égalité (33)] :

$$S = - \frac{1}{E} \frac{\partial \Pi}{\partial T}.$$

La modification considérée devant être isentropique, on aura :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial A \partial T} dA + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B \partial T} dB + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial L \partial T} dL + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial T^2} dT = 0.$$

On a d'ailleurs, en désignant par γ la capacité calorifique du système sous les actions constantes A, B, ..., L [Chapitre v, égalité (54)],

$$\gamma = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial T^2}.$$

Moyennant ces deux dernières égalités, l'égalité (24) devient :

$$(25) \quad dA d\alpha + dB d\beta + \dots + dL d\lambda = - \frac{E \gamma}{T} (dT)^2 \\ - \left[\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial A^2} (dA)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B^2} (dB)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial L^2} (dL)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M \partial N} dM dN \right].$$

Supposons que l'on fasse agir les mêmes forces perturbatrices, dA, dB, \dots, dL , sur le même système, ce système n'étant plus enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur, mais étant maintenu à température constante; il se produira dans le système un déplacement isothermique d'équilibre correspondant à une perturbation $\delta\alpha, \delta\beta, \dots, \delta\lambda$. Nous aurons [Chapitre viii, égalité (10)] :

$$dA \delta\alpha + dB \delta\beta + \dots + dL \delta\lambda \\ = - \left[\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial A^2} (dA)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B^2} (dB)^2 + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial L^2} (dL)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M \partial N} dM dN \right]$$

Cette égalité, comparée à l'égalité (25), donne :

$$(26) \quad dA\delta x + dB\delta\beta + \dots + dL\delta\lambda \\ - (dAdx + dBd\beta + \dots + dLd\lambda) = \frac{E\gamma}{T} (dT)^2.$$

Nous avons vu au chapitre précédent [Chapitre IX, inégalité (6)] que γ surpassait c ; cette dernière quantité étant positive, il en est *a fortiori* de même de γ ; dès lors, l'égalité (26) entraîne la conséquence suivante :

Les mêmes actions perturbatrices appliquées à un système qui était en équilibre stable lorsque la température et les actions extérieures étaient maintenues constantes, produisent un travail perturbateur plus grand si le système est maintenu à température invariable que s'il est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur.

Ce théorème est corrélatif de celui qui a été démontré à la fin du paragraphe précédent.

Les égalités (26) et (20), divisées membre à membre, donnent :

$$(27) \quad \frac{\gamma}{c} = \frac{(dA\delta x + dB\delta\beta + \dots + dL\delta\lambda) - (dAdx + dBd\beta + \dots + dLd\lambda)}{(dA\delta x + dB\delta\beta + \dots + dL\delta\lambda) - (\delta A\delta x + \delta B\delta\beta + \dots + \delta L\delta\lambda)}$$

Cette remarquable relation est une généralisation du théorème de Reech.

Pour le reconnaître, appliquons-la à un système de volume V , soumis à une pression normale et uniforme P ; elle deviendra :

$$(28) \quad \frac{c}{\gamma} = \frac{dPdV - dP\delta V}{\delta PdV - dPdV}$$

Mais nous avons évidemment :

$$dP = \left(\frac{dP}{dV}\right)_Q dV, \\ dP = \left(\frac{dP}{dV}\right)_T \delta V, \\ \delta P = \left(\frac{dP}{dV}\right)_T dV,$$

ce qui donne :

$$dPdV - dP\delta V = \left(\frac{dP}{dV}\right)_Q (dV^2 - dV\delta V), \\ \delta PdV - dPdV = \left(\frac{dP}{dV}\right)_T (dV^2 - dV\delta V),$$

et l'égalité (28) devient :

$$(29) \quad \frac{\gamma}{c} = \frac{\left(\frac{dP}{dV}\right)_Q}{\left(\frac{dP}{dV}\right)_T}$$

ce qui est le théorème de Reech, ainsi rattaché aux principes les plus généraux de la Thermodynamique.

§ 6. — *Variation de température par l'effet d'une modification isentropique.*

Reprenons l'égalité (26).

Lorsqu'un système est constamment en équilibre, on peut résoudre les équations d'équilibre par rapport à $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, et regarder ces quantités comme des fonctions de la température T et des actions extérieures A, B, ..., L. Nous aurons alors :

$$d\alpha = \frac{\partial \alpha}{\partial A} dA + \frac{\partial \alpha}{\partial B} dB + \dots + \frac{\partial \alpha}{\partial L} dL + \frac{\partial \alpha}{\partial T} dT,$$

$$\delta\alpha = \frac{\partial \alpha}{\partial A} dA + \frac{\partial \alpha}{\partial B} dB + \dots + \frac{\partial \alpha}{\partial L} dL,$$

dT étant la variation de température qui accompagne une modification isentropique provoquée par les accroissements respectifs dA, dB, \dots, dL des actions extérieures. On a donc la première des égalités :

$$d\alpha - \delta\alpha = \frac{\partial \alpha}{\partial T} dT,$$

$$d\beta - \delta\beta = \frac{\partial \beta}{\partial T} dT,$$

.

$$d\lambda - \delta\lambda = \frac{\partial \lambda}{\partial T} dT.$$

Les autres s'établissent d'une manière analogue.

L'égalité (26) peut s'écrire :

$$(30) \quad \frac{\partial \alpha}{\partial T} dA + \frac{\partial \beta}{\partial T} dB + \dots + \frac{\partial \lambda}{\partial T} dL = -\frac{E\gamma}{T} dT.$$

Cette égalité permet de calculer l'élévation de température dT qui accompagne une modification adiabatique lorsqu'on connaît les quantités $\frac{\partial \alpha}{\partial T}, \frac{\partial \beta}{\partial T}, \dots, \frac{\partial \lambda}{\partial T}$.

Appliquons cette égalité à un système que maintient en équilibre une pression normale et uniforme P .

Le volume total de ce système est une fonction des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$; si l'on y remplace $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, par leurs expressions, en fonctions de P et de T , que donnent les équations d'équilibre, ce volume devient une fonction de P et de T , $V(P, T)$, et l'on a :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} d\alpha + \frac{\partial \beta}{\partial T} d\beta + \dots + \frac{\partial \lambda}{\partial T} d\lambda = - \frac{\partial V(P, T)}{\partial T} dP,$$

en sorte que l'égalité (30) devient :

$$(31) \quad dT = \frac{1}{E} \frac{T}{\gamma} \frac{\partial V(P, T)}{\partial T} dP.$$

Si le système, maintenu sous pression constante, se dilate par une élévation de température, un accroissement de pression provoque une modification isentropique accompagnée d'une élévation de température; l'inverse a lieu si le système, maintenu sous pression constante, se contracte par une élévation de température.

Imaginons, en particulier, qu'il s'agisse d'un fluide homogène; soit $v(P, T)$ son volume spécifique sous la pression P , à la température T ; soit $C(P, T)$ sa chaleur spécifique sous la pression constante P , à la température T ; soit M sa masse; nous aurons :

$$\begin{aligned} V &= Mv(P, T), \\ \gamma &= MC(P, T). \end{aligned}$$

D'ailleurs, si T_0 est la température de la glace fondante et si $\alpha(P, T)$ est le coefficient de dilatation sous la pression constante P , à la température T , on a :

$$\frac{\partial v(P, T)}{\partial T} = v(P, T_0) \alpha(P, T).$$

L'égalité (31) devient donc :

$$dT = \frac{T}{E} \frac{v(P, T_0) \alpha(P, T)}{C(P, T)} dP.$$

S'il s'agit d'un *liquide* fort peu compressible, $v(P, T_0)$, $\alpha(P, T)$, $C(P, T)$ sont, dans des limites fort étendues, à peu près indépendants de P , en sorte que l'égalité précédente peut s'écrire approximativement :

$$dT = \frac{T}{E} \frac{v(T_0) \alpha(T)}{C(T)} dP.$$

D'autre part, la pression peut subir de très grandes variations, sans faire subir à la température de notables accroissements ; d'après une observation de Regnault (1), une compression de 10 atmosphères, exercée subitement sur une masse d'eau, ne produit pas une élévation de température d'un cinquantième de degré centigrade. Si donc, la pression passe de la valeur P_0 à la valeur P_1 , ces deux valeurs étant notablement différentes, la température croîtra d'une très petite quantité ΔT , et l'on aura sensiblement :

$$(32) \quad \Delta T = \frac{T}{E} \frac{v(T_0) \alpha(T)}{C(T)} (P_1 - P_0).$$

Par des procédés thermo-électriques fort délicats, Joule (2) a déterminé l'élévation de température produite par la compression brusque d'une masse liquide portée tout d'abord à une température connue. Les recherches de Joule ont porté sur l'huile de baleine et sur l'eau ; ce dernier corps offre un intérêt particulier : aux températures inférieures à $+4^\circ \text{C}$., le coefficient de dilatation de l'eau est négatif ; une compression brusque doit produire un abaissement de température du liquide ; l'inverse doit avoir lieu aux températures supérieures à $+4^\circ \text{C}$. ; les expériences de Joule confirment ces prévisions.

Joule a comparé les nombres déduits de la formule (32), que W. Thomson (3) avait fait connaître dès 1851, aux résultats de ses expériences ; voici un tableau qui résume cette comparaison :

(1) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., p. 464.

(2) JOULE, *Philosophical transactions*, t. CXLIX, p. 133 ; 1858.

(3) W. THOMSON, *Transactions of the Royal Society of Edimburgh*, t. XX, 2^e partie ; 1859.

TEMPÉRATURE centigrade de l'expérience	PRESSION en kilogrammes par centimètre carré	VALEUR DE ΔT	
		observée	calculée
<i>Expériences sur l'eau</i>			
4°,20	26°,186	— 0°,0071	— 0°,0083
5°,00	id.	+ 0°,0027	+ 0°,0044
11°,69	id.	+ 0°,0197	+ 0°,0205
18°,00	id.	+ 0°,0333	+ 0°,0312
18°,76	id.	+ 0°,0317	+ 0°,0315
30°,00	id.	+ 0°,0563	+ 0°,0544
31°,37	16°,168	+ 0°,0333	+ 0°,0394
40°,40	id.	+ 0°,0476	+ 0°,0450
<i>Expériences sur l'huile de baleine</i>			
16°,00	8°,491	- 0°,0792	+ 0°,0886
17°,29	16°,168	- 0°,1686	- 0°,1758
16°,27	26°,186	+ 0°,2633	- 0°,2831

Voici une autre application importante de la formule (40) :

Un fil de longueur l est soumis à un poids tenseur P ; à la température T , la longueur du fil est une fonction de P et de T , $l(P, T)$. Si l'on augmente brusquement de dP le poids tenseur, la température du fil croît d'une quantité dT donnée par l'égalité :

$$\frac{\partial l(P, T)}{\partial T} dP = - \frac{EMC(P, T)}{T} dT,$$

M étant la masse du fil, et $C(P, T)$ la chaleur spécifique du fil sous la tension constante P à la température T .

Quelle que soit la tension d'un fil métallique, ce fil s'allonge lorsqu'on élève la température en maintenant constante la tension ; une surcharge brusque doit donc abaisser la température d'un fil métallique ; Joule (1) a vérifié, par des mesures délicates, cette prévision de la théorie ; les résultats numériques que l'expérience lui a fournis s'accordent d'une manière suffisante avec ceux que l'on peut déduire de la formule précédente.

Soumis à une faible tension, un fil de caoutchouc vulcanisé se contracte par suite d'une élévation de température ; sa longueur augmente, au contraire, avec la température, s'il est soumis à une tension assez forte et constante ; une charge brusquement appliquée à un fil de caoutchouc vulcanisé peu tendu doit en élever la température ; elle doit, au contraire, refroidir un fil de caoutchouc vulcanisé déjà soumis à une

(1) JOULE, *loc. cit.*

forte tension. Les expériences de Joule s'accordent pleinement avec ces propositions.

Reprenons maintenant l'égalité (20).

Les équations d'équilibre du système font connaître les actions extérieures A, B, ..., L, en fonctions des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$. On a donc :

$$dA = \frac{\partial A}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial A}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial A}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial A}{\partial T} dT,$$

$$\delta A = \frac{\partial A}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial A}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial A}{\partial \lambda} d\lambda,$$

dT étant la variation de température qui accompagne la modification isentropique considérée.

En retranchant membre à membre la seconde égalité de la première, on trouve la première des égalités :

$$dA - \delta A = \frac{\partial A}{\partial T} dT,$$

$$dB - \delta B = \frac{\partial B}{\partial T} dT,$$

.

$$dL - \delta L = \frac{\partial L}{\partial T} dT.$$

Les autres s'établissent d'une manière analogue.

L'égalité (20) devient alors :

$$(33) \quad \frac{\partial A}{\partial T} d\alpha + \frac{\partial B}{\partial T} d\beta + \dots + \frac{\partial L}{\partial T} d\lambda = \frac{Ec}{T} dT.$$

Cette égalité permet de calculer la variation de température dT qui accompagne une modification adiabatique lorsque l'on connaît les variations $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda$, des variables normales durant cette modification.

Appliquons cette relation à un système en équilibre sous une pression normale et uniforme P.

L'état d'équilibre d'un pareil système est défini, nous l'avons vu souvent, lorsque l'on connaît son volume total V et la température T à laquelle il est porté ; la pression qui le maintient en équilibre sous le volume V, à la température T, est également définie ; soit P(V, T) cette pression. L'égalité (33) peut s'écrire :

$$(34) \quad \frac{\partial P(V, T)}{\partial T} dV = - \frac{Ec}{T} dT.$$

Supposons qu'une élévation de température du système, maintenu sous volume constant, augmente la pression qu'il exerce sur les parois du récipient qui le contient ; un accroissement brusque de volume abaissera la température du système ; une diminution brusque de volume élèvera la température du système. L'inverse aura lieu si la pression exercée par le système diminue par l'effet d'une élévation de température sous volume constant.

Les expériences de Joule, mentionnées tout à l'heure, pourraient être citées comme des vérifications de ce théorème ; en voici une autre application :

Considérons un liquide en équilibre en présence de la vapeur qu'il émet ; si l'on chauffe ce système en vase clos, la pression qu'il exerce, constamment égale à la tension de vapeur saturée, croît sans cesse avec la température ; un tel système doit donc toujours se refroidir par suite de la modification isentropique qu'y provoque un brusque accroissement de volume ; il doit toujours s'échauffer par l'effet d'une soudaine diminution de volume.

CHAPITRE XI

DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE PAR UNE VARIATION DE TEMPÉRATURE

§ 1. — *Déplacement de l'équilibre par une variation de température.*

Imaginons un système défini par la température absolue T et par des variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda; A, B, \dots, L$, sont les actions extérieures auxquelles ce système est soumis; nous supposons que ces actions admettent un potentiel Ω ; les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, étant des variables normales, la fonction Ω ne dépend pas de la température T .

Soit :

$$(1) \quad \Phi = \bar{f} + \Omega$$

le potentiel thermodynamique total du système.

Supposons que le système soit en équilibre stable à la température T ; d'après ce que nous avons vu [Chapitre VIII, § I], on a :

1° Les équations d'équilibre :

$$(2) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = 0.$$

2° L'inégalité :

$$(3) \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2} a^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} b^2 + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda^2} l^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu \partial \nu} mn > 0,$$

qui est vérifiée pour toute valeur de a, b, \dots, l .

Les équations (2) constituent un système de n équations entre les $(n + 1)$ variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$; on peut les résoudre par rapport à $\alpha, \beta, \dots, \lambda$; ces variables seront données en fonctions de T par les équations :

$$(4) \quad \alpha = \alpha(T), \quad \beta = \beta(T), \quad \dots, \quad \lambda = \lambda(T).$$

L'égalité précédente donne alors l'inégalité :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial T} \frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial T} \frac{d\beta}{dT} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial T} \frac{d\lambda}{dT} < 0.$$

Mais, Ω étant indépendant de la température T , on a, en vertu de l'égalité (1),

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial T} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T}, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta \partial T} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T}, \quad \dots, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda \partial T} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T},$$

et l'inégalité précédente devient :

$$(6) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} \frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T} \frac{d\beta}{dT} + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} \frac{d\lambda}{dT} < 0.$$

Soient $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda$, les coefficients calorifiques du système en équilibre; nous aurons [Chapitre v, égalités (30)] :

$$R_\alpha = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T}, \quad R_\beta = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T}, \quad \dots, \quad R_\lambda = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T},$$

et l'inégalité (6) entraînera l'inégalité :

$$R_\alpha \frac{d\alpha}{dT} + R_\beta \frac{d\beta}{dT} + \dots + R_\lambda \frac{d\lambda}{dT} > 0,$$

que l'on peut encore écrire :

$$(7) \quad \left(R_\alpha \frac{d\alpha}{dT} dT + R_\beta \frac{d\beta}{dT} dT + \dots + R_\lambda \frac{d\lambda}{dT} dT \right) dT > 0.$$

Supposons une modification isothermique virtuelle dans laquelle, à partir de l'état d'équilibre considéré, les variables normales subiraient des variations respectivement égales aux variations :

$$\frac{d\alpha}{dT} dT, \quad \frac{d\beta}{dT} dT, \quad \dots, \quad \frac{d\lambda}{dT} dT,$$

que leur impose la variation de température dT ; le système dégagerait, dans cette modification isothermique virtuelle, une quantité de chaleur :

$$dQ = - \left(R_\alpha \frac{d\alpha}{dT} + R_\beta \frac{d\beta}{dT} + \dots + R_\lambda \frac{d\lambda}{dT} \right) dT.$$

D'après l'inégalité (7), cette quantité de chaleur est de signe contraire à dT ; on peut donc énoncer le théorème suivant :

Considérons un système soumis à des actions extérieures qui admettent un potentiel, fonction des variables normales ; ce système est en équilibre stable à une température donnée. Si l'on élève cette température, il s'établit un second état d'équilibre, différent du premier ; en passant de l'un de ces états à l'autre, les variables normales qui caractérisent l'état du système subissent certaines variations ; si elles subissaient ces mêmes variations en une modification isothermique virtuelle, cette modification absorberait de la chaleur. L'inverse aurait lieu si l'équilibre avait été déplacé par un abaissement de température.

Cette loi importante a reçu de M. J.-H Van t'Hoff ⁽¹⁾, le nom de *loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température*.

Cette loi a d'innombrables applications.

La mécanique chimique étudie presque exclusivement des systèmes soumis à des actions extérieures qui admettent un potentiel. Les uns sont chauffés sous une pression normale, uniforme et constante P , la pression de l'atmosphère par exemple ; les actions extérieures admettent alors pour potentiel l'expression $-PV$, où V est le volume total du système. Les autres sont maintenus dans un récipient de volume invariable, et le potentiel de la pression extérieure se réduit à 0 ; aux uns comme aux autres, on peut appliquer la loi précédente.

Prenons, par exemple, des systèmes maintenus *sous une pression constante* ; tout ce que nous en allons dire peut se répéter, *mutatis mutandis*, des systèmes maintenus *sous volume constant*.

Considérons un espace renfermant un composé et ses éléments dissociés ; le composé peut être *endothermique*, cas auquel la combinaison des éléments, effectuée à température constante et sous pression constante, absorbe de la chaleur, tandis que la dissociation d'une partie du composé en dégage ; le composé peut être *exothermique*, cas auquel la combinaison d'une partie des éléments, à température constante et sous pression constante, dégage de la chaleur, tandis que la dissociation du composé en absorbe.

Supposons un tel système en équilibre stable à une certaine température T ; élevons la température d'une petite quantité en maintenant la pression invariable et observons le nouvel état d'équilibre.

Si le composé est *exothermique*, la loi du déplacement de l'équilibre exige que l'élévation de température soit accompagnée d'une décom-

⁽¹⁾ J.-H. VAN T'HOFF, *Études de dynamique chimique*, p. 161. Amsterdam, 1884.

position; le composé sera plus complètement dissocié dans le second état d'équilibre que dans le premier.

Si le composé est endothermique, la loi du déplacement de l'équilibre exige que l'élévation de température soit accompagnée d'une combinaison; le composé sera moins dissocié dans le second état d'équilibre que dans le premier.

Ainsi, on élève, sous pression constante, la température d'un système formé par un composé chimique mis en présence de ses éléments; l'équilibre une fois établi, le composé est d'autant plus complètement dissocié que la température est plus élevée, si, sous pression constante et à température constante, ce composé se forme avec dégagement de chaleur; le composé est d'autant moins dissocié que la température est plus élevée, si, sous pression constante et à température constante, ce composé se forme avec absorption de chaleur.

On peut appliquer une semblable loi à la dissociation sous volume constant, à condition de substituer la considération de la chaleur de formation sous volume constant à la considération de la chaleur de formation sous pression constante.

Les lois que nous venons d'énoncer ont été longtemps méconnues; H. Sainte-Claire-Deville, le premier, dans ses immortelles recherches sur la dissociation⁽¹⁾, prouva que certains composés, fortement exothermiques, comme l'eau, l'acide sulfureux, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique, réputés indécomposables par la chaleur, étaient, au contraire, notablement dissociés aux températures élevées.

L'oxyde d'argent, d'après les déterminations de Favre, est formé avec absorption de chaleur; l'argent ne s'oxyde pas aux basses températures; mais, en volatilissant de l'argent dans le dard du chalumeau oxyhydrique, on forme de l'oxyde d'argent que l'on peut condenser sur une plaque de porcelaine dégourdie. Cette ancienne expérience de Vauquelin et de Proust fut reprise par Debray. Plus tard, par l'emploi des tubes chaud et froid, MM. Troost et Hautefeuille⁽²⁾ ont prouvé d'une manière plus nette encore la formation de l'oxyde d'argent à 1.400° C.

D'après les déterminations de M. Hautefeuille, l'acide sélénhydrique est formé avec absorption de chaleur. M. Ditte⁽³⁾ a montré qu'aux températures voisines de 500° C l'acide sélénhydrique prenait naissance lorsqu'on chauffait en vase clos du sélénium et de l'hydrogène; il a étudié ce

(1) VOIR : H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *Leçons sur la Dissociation* (Leçons de la Société chimique, t. IV, p. 295). — Voir aussi, dans le *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de Ad. WURTZ, l'article *Dissociation*, dû à H. DEBRAY.

(2) TROOST ET HAUTEFEUILLE, *Comptes Rendus*, t. LXXXIV, p. 946; 1877.

(3) DITTE, *Comptes Rendus*, t. LXXIV, p. 980; 1872.

phénomène dans un important mémoire dont il sera souvent question par la suite.

M. Berthelot a montré que l'oxygène, en se transformant en ozone, absorbait de la chaleur; MM. Troost et Hautefeuille ⁽¹⁾ prouvent, au moyen de l'appareil à tubes chaud et froid, qu'aux températures très élevées, l'oxygène se transforme spontanément en ozone, transformation qui ne peut se produire spontanément aux basses températures.

La décomposition de l'acide hyperruthénique en bioxyde de ruthénium et oxygène dégage de la chaleur; la formation de l'acide hyperruthénique aux dépens du bioxyde de ruthénium et de l'oxygène, impossible aux basses températures, se produit aux températures très élevées, comme l'ont prouvé H. Debray et M. Joly ⁽²⁾.

La chaleur de formation soit sous pression constante, soit sous volume constant, d'un corps composé, varie, en général, avec la température; il peut arriver, dès lors, qu'un composé, endothermique au-dessous d'une certaine température T , soit exothermique aux températures supérieures à T . Lorsque la température s'élèvera, par valeurs inférieures à T , dans un système qui renferme le corps composé en présence de ses éléments, la combinaison se formera de plus en plus complètement; au contraire, au-delà de la température T , toute élévation de température accroîtra le degré de dissociation; la température T correspondra, pour le composé considéré, à un *minimum de dissociation*. M. Ditte ⁽³⁾ a annoncé que l'acide sélénhydrique, chauffé sous volume constant, présentait un semblable minimum de dissociation; bien qu'une cause d'erreur sur laquelle nous reviendrons plus loin l'ait empêché de déterminer exactement les éléments qui caractérisent ce point remarquable, l'existence de ce point est incontestable, comme l'ont prouvé récemment les recherches de M. H. Pélabon ⁽⁴⁾.

Il peut arriver que la formation d'un composé aux dépens de ses éléments, sous pression constante (ou sous volume constant), ne dégage ou n'absorbe qu'une très faible quantité de chaleur; dans ce cas, si l'on chauffe sous pression constante (ou sous volume constant) un système où ce composé se trouve en présence de ces éléments, la composition de ce système, une fois l'équilibre établi, sera presque indépendante de la température.

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes Rendus*, t. LXXXIV, p. 946; 1877.

(2) DEBRAY et JOLY, *Comptes Rendus*, t. CVI, p. 100 et 328; 1888.

(3) DITTE, *Comptes Rendus*, t. LXXIV, p. 980; 1872. *Annales de l'École normale supérieure*, 2^e série, t. 1, p. 293; 1872.

(4) H. PÉLABON, *Comptes Rendus*, t. CXXI, p. 401; 1895.

Péan de Saint-Gilles et M. Berthelot, au cours de leurs recherches sur l'éthérification, ont rencontré de semblables systèmes.

Par exemple (1), l'acide acétique et l'alcool étant mêlés à équivalents égaux, en vases clos, la proportion centésimale d'acide éthérifié atteint :

A la température ordinaire, au bout de seize années	65,2
A 100°, après un temps très long	65,6
A 170°, après quarante-deux heures	66,5
A 200°, après vingt-quatre heures	67,3
A 220°, après trente-huit heures	66,5

L'action de l'acide acétique sur la glycérine, de l'acide succinique sur l'alcool, donnent des résultats analogues.

§ 2. — *Loi de J. Moutier.*

Prenons un système, dont l'état est défini par les variables normales $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, et par la température T ; ce système est soumis à des actions extérieures A, B, \dots, L , qui ne le maintiennent pas en équilibre; nous supposons — hypothèse qui n'est pas toujours vérifiée — que le système puisse être maintenu en équilibre, par les mêmes actions A, B, \dots, L , à une température T' , différente de T .

A la température T , le système éprouve une variation isothermique réalisable infiniment petite qui fait croître de $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda$, les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. Cette modification est accompagnée d'un travail non compensé $d\tau$. Si l'on pose, pour abrégér,

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T),$$

on a :

$$(8) \quad d\tau = -d\mathcal{F} + Ad\alpha + Bd\beta + \dots + Ld\lambda.$$

Imaginons maintenant qu'à la température T' , sous les mêmes actions extérieures A, B, \dots, L , le système éprouve une modification isothermique infiniment petite faisant croître les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, de $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda$. Le système étant en équilibre, à la température T' sous les actions extérieures A, B, \dots, L , la modification considérée n'entraîne aucun travail non compensé; si donc on pose, pour abrégér,

$$\mathcal{F}' = \mathcal{F}'(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T'),$$

(1) BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermo-chimie*, t. II, p. 73.

on a :

$$(9) \quad 0 = -d\mathcal{F}' + Ad\alpha + Bd\beta + \dots + Ld\lambda.$$

Retranchons membre à membre l'égalité (9) de l'égalité (8), et nous trouvons :

$$d\tau = -d\mathcal{F} + d\mathcal{F}',$$

ou, plus explicitement,

$$d\tau = - \left[\frac{\partial (\mathcal{F} - \mathcal{F}')}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial (\mathcal{F} - \mathcal{F}')}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial (\mathcal{F} - \mathcal{F}')}{\partial \lambda} d\lambda \right],$$

ce qu'on peut encore écrire :

$$(10) \quad d\tau = - \int_{T'}^T \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial t} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial t} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial t} d\lambda \right) dt.$$

Supposons, ce qui est une restriction essentielle, que la quantité :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial t} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial t} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial t} d\lambda$$

ne change pas de signe lorsque la température t varie de T à T' .

Pour $t = T'$, l'expression précédente devient, en vertu des égalités (30) du chapitre v,

$$- \frac{E}{T'} (R'_\alpha d\alpha + R'_\beta d\beta + \dots + R'_\lambda d\lambda),$$

$R'_\alpha, R'_\beta, \dots, R'_\lambda$, étant les coefficients calorifiques du système en équilibre à la température T' . L'égalité (10) peut donc s'écrire :

$$(11) \quad d\tau = K (T - T') (R'_\alpha d\alpha + R'_\beta d\beta + \dots + R'_\lambda d\lambda),$$

K étant une quantité essentiellement positive. Le travail non compensé $d\tau$, accompagnant une modification réalisable et non réversible, est également positif, et l'égalité (11) entraîne l'inégalité :

$$(12) \quad (T - T') (R'_\alpha d\alpha + R'_\beta d\beta + \dots + R'_\lambda d\lambda) > 0,$$

qui équivaut au théorème suivant :

Un système, porté à la température T , est soumis à des actions exté-

rieures qui ne le maintiennent pas en équilibre, mais qui le maintiendraient en équilibre à une température T' , différente de T . Parmi les modifications isothermiques infiniment petites que l'on peut imposer au système, à la température T' , les unes absorbent de la chaleur, les autres en dégagent; les premières sont les seules qui, sous les mêmes actions extérieures, puissent se produire à une température fixe T , supérieure à T' ; les secondes sont les seules qui puissent se produire à une température fixe T , inférieure à T' .

On peut démontrer un théorème analogue au précédent pour un système formé d'une ou de plusieurs masses homogènes, sur lesquelles agit une pression normale et uniforme P et qui ont chacune, à chaque instant, le volume spécifique qui convient à la pression P et à la température T régnant dans le système à cet instant. Selon l'usage que nous avons constamment suivi, nous désignerons par $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, les variables qui, jointes aux volumes spécifiques des diverses masses, achèvent de déterminer l'état physique et chimique d'un tel système.

Le système soumis à la pression P , porté à la température T , se trouve dans un état $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, qui n'est pas un état d'équilibre; à partir de cet état, il éprouve une modification isothermique, réalisable et non réversible, durant laquelle les variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, éprouvent des variations $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda$.

Le travail non compensé qui accompagne cette modification a pour valeur :

$$d\tau = - d\bar{\mathcal{F}} - PdV,$$

en désignant par V le volume total du système. Cette égalité peut encore s'écrire :

$$d\tau = - d(\bar{\mathcal{F}} + PV) + VdP.$$

Mais le volume spécifique de chaque masse homogène du système ayant la valeur prescrite par son équation de compressibilité, la quantité $(\bar{\mathcal{F}} + PV)$ devient [Chapitre vi, § 4] la fonction :

$$H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$$

que, pour abrégé, nous désignerons par H .

D'ailleurs, comme on a [Chapitre vi, égalité (8)]

$$\frac{\partial H}{\partial P} = V,$$

on peut écrire :

$$(13) \quad d\tau = - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial H}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial H}{\partial \lambda} d\lambda \right).$$

Supposons que, sous la même pression P, dans le même état $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, le système se trouve en équilibre lorsqu'on le porte à une température T', différente de T; une telle température n'existe pas toujours; elle existe dans un grand nombre de cas particuliers intéressants.

Imaginons qu'à partir de l'état d'équilibre P, $\alpha, \beta, \dots, \lambda, T'$, le système éprouve une modification isothermique correspondant aux mêmes variations $d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda$, des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, que la précédente. Cette modification n'entraînera aucun travail non compensé; si donc on pose, pour abrégér,

$$H' = H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T'),$$

on aura :

$$0 = - \left(\frac{\partial H'}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial H'}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial H'}{\partial \lambda} d\lambda \right).$$

En retranchant membre à membre cette égalité de l'égalité (13), on trouve :

$$d\tau = - \left[\frac{\partial (H - H')}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial (H - H')}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial (H - H')}{\partial \lambda} d\lambda \right],$$

ou bien encore :

$$(14) \quad d\tau = - \int_{T'}^T \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial t} d\alpha + \frac{\partial^2 H}{\partial \beta \partial t} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial t} d\lambda \right) dt.$$

Supposons que la quantité :

$$\frac{\partial H}{\partial \alpha \partial t} d\alpha + \frac{\partial H}{\partial \beta \partial t} d\beta + \dots + \frac{\partial H}{\partial \lambda \partial t} d\lambda$$

ne change pas de signe lorsque la température t varie de T à T'; lorsque la température, prend la valeur particulière T', cette expression devient [Chapitre VI, égalités (15)] :

$$- \frac{E}{T} (\rho'_{\alpha} d\alpha + \rho'_{\beta} d\beta + \dots + \rho'_{\lambda} d\lambda),$$

$\rho'_{\alpha}, \rho'_{\beta}, \dots, \rho'_{\lambda}$, étant les coefficients calorifiques du système en équilibre

sous la pression P , à la température T . Si l'on observe que $d\tau$ est essentiellement positif, on voit que l'égalité (14) entraîne l'inégalité suivante :

$$(T - T') (\rho'_\alpha dx + \rho'_\beta d\beta + \dots + \rho'_\lambda d\lambda) > 0,$$

qui donne ce théorème :

Un système, porté à la température T , est soumis à une pression extérieure qui ne le maintient pas en équilibre, mais qui le maintiendrait en équilibre à une température T' , différente de T ; les volumes spécifiques des diverses parties du système ont constamment les valeurs prescrites par l'équation de compressibilité. Parmi les changements d'état que l'on peut imposer au système à la température invariable T' , les uns absorbent de la chaleur, les autres en dégagent ; les premiers sont les seuls qui, sous la même pression, puissent se produire aux températures T , supérieures à T' ; les seconds sont les seuls qui puissent se produire aux températures T , inférieures à T' .

Ce théorème important est dû à J. Moutier (1).

Indiquons dès maintenant quelques applications de ce théorème :

1° Un système soumis à la pression atmosphérique renferme un solide et le liquide qui prend naissance par la fusion de ce solide ; ce système n'est en équilibre qu'à une certaine température T' , qui est le *point de fusion* sous la pression atmosphérique. Au voisinage du point de fusion, la fusion d'une petite quantité du solide absorbe de la chaleur ; la congélation d'une petite quantité du liquide en dégage. Au-dessus du point de fusion, le seul changement d'état possible est la fusion ; au-dessous du point de fusion, le seul changement d'état possible est la congélation ;

2° Un système, soumis à la pression atmosphérique, renferme un liquide et sa vapeur ; ce système n'est en équilibre qu'à une certaine température T' , qui est le *point d'ébullition* sous la pression atmosphérique. Au voisinage du point d'ébullition, la vaporisation du liquide absorbe de la chaleur, la condensation de la vapeur en dégage. Au-dessus du point d'ébullition, le seul changement d'état possible est la vaporisation ; au-dessous du point d'ébullition, le seul changement d'état possible est la condensation de la vapeur ;

3° Un système renferme un corps composé en présence de ses éléments dissociés ; il est soumis à la pression atmosphérique ; il a une certaine composition. Supposons qu'un système de pareille composition soit en équilibre, sous la pression atmosphérique, à une certaine

(1) J. MOUTIER, *Bulletin de la Société philomathique*, 3^e série, t. I, p. 39 et p. 96 ; 1877.

température T' , que nous pouvons nommer le *point de dissociation*. Deux cas sont à distinguer :

Premier cas. — *Le composé est exothermique.* — Au voisinage du point de dissociation, une combinaison dégage de la chaleur, une décomposition en absorbe ; au-dessus du point de dissociation, le seul changement d'état qui puisse se produire est la décomposition ; au-dessous du point de dissociation, la combinaison.

C'est ainsi que H. Sainte-Claire-Deville, en chauffant, sous la pression atmosphérique, au-delà du point de dissociation, des composés exothermiques qui se formaient directement à la température ordinaire, a pu les décomposer en leurs éléments.

Deuxième cas. — *Le composé est endothermique.* — Au voisinage du point de dissociation, une combinaison absorbe de la chaleur, une décomposition en dégage ; au-dessus du point de dissociation, le seul changement d'état qui se puisse produire est la combinaison ; au-dessous du point de dissociation, la décomposition.

C'est ainsi que MM. Troost et Hautefeuille, à des températures supérieures aux points de dissociation, sous la pression atmosphérique, ont pu produire des composés endothermiques qui, à une température moindre, se résolvent spontanément en leurs éléments.

En reproduisant, au moyen de la fonction $F(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ des raisonnements semblables à ceux que nous venons de développer avec la fonction $H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$, nous arriverons au théorème suivant, corrélatif du théorème de J. Moutier :

Un système, porté à la température T , est maintenu dans un récipient de volume invariable ; il n'y est point en équilibre ; mais il s'y trouverait en équilibre si, conservant son état physique et chimique, il était porté à la température T' , différente de T ; les volumes spécifiques des diverses parties du système ont d'ailleurs, à chaque instant, les valeurs prescrites par l'équation de compressibilité. Parmi les changements d'état que l'on peut imposer au système, à la température invariable T' , les uns absorbent de la chaleur, les autres en dégagent ; les premiers sont les seuls qui, sous le même volume, puissent se produire à une température supérieure à T' ; les seconds sont les seuls qui, sous le même volume, puissent se produire à une température inférieure à T' .

Cette proposition joue, dans l'étude des changements d'état produits sous volume constant, le même rôle que la proposition de J. Moutier dans l'étude des changements d'état produits sous pression constante.

La démonstration du théorème de J. Moutier suppose la restriction suivante :

La quantité

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial t} dx + \frac{\partial^2 H}{\partial \beta \partial t} d\beta + \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial t} d\lambda$$

ne change pas de signe lorsque la température t varie de T à T' .

Le théorème corrélatif de celui de J. Moutier exige, de même, que la quantité

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial t} dx + \frac{\partial^2 F}{\partial \beta \partial t} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 F}{\partial \lambda \partial t} d\lambda$$

ne change pas de signe lorsque la température t varie de T à T' .

Montrons, par un exemple, que cette restriction n'est pas toujours respectée, en sorte qu'il était nécessaire de l'énoncer explicitement :

Prenons un système renfermant du sélénium liquide, de l'hydrogène, et de l'acide sélénhydrique ; si l'on se donne la masse totale d'hydrogène, libre ou combiné et la masse totale du sélénium, libre ou combiné, qu'il renferme, on pourra définir l'état du système par le volume V qu'il occupe, la température T à laquelle il est porté et la masse m d'acide sélénhydrique qu'il contient.

Examinons le signe de $\frac{\partial^2 F}{\partial m \partial T} dm$.

D'après les recherches de M. Ditte et de M. Pélabon, il peut se faire qu'une même valeur de m , sous un même volume V , assure l'équilibre du système à deux températures différentes T' et T'' , T'' étant plus élevé que T' . On aura alors [Chapitre vi, égalités (26)] :

$$\frac{\partial^2 F(m, T')}{\partial m \partial T'} = \frac{EL(m, T')}{T'}, \quad \frac{\partial^2 F(m, T'')}{\partial m \partial T''} = \frac{EL(m, T'')}{T''},$$

$L(m, T')$, $L(m, T'')$ étant les chaleurs de formation respectives de l'acide sélénhydrique, au sein d'un système en équilibre, sous le volume V , aux températures T' et T'' .

Or, d'après ce que nous avons dit au § 1, on a :

$$L(m, T') < 0, \quad L(m, T'') > 0.$$

La quantité :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial m \partial t} dm$$

change donc de signe lorsque t varie de T' à T'' . Dans ce cas, on reconnaît sans peine que le théorème corrélatif de la loi de J. Moutier peut être en défaut.

Nous devons avoir [Chapitre v, égalités (29)] :

$$A = \frac{\partial \bar{F}'}{\partial \alpha}, \quad B = \frac{\partial \bar{F}'}{\partial \beta}, \quad \dots, \quad L = \frac{\partial \bar{F}'}{\partial \lambda}.$$

Si donc la température T est assez voisine du point de transformation T', l'expression

$$(17) \quad \left(A - \frac{\partial \bar{F}}{\partial \alpha} \right) d\alpha + \left(B - \frac{\partial \bar{F}}{\partial \beta} \right) d\beta + \dots + \left(L - \frac{\partial \bar{F}}{\partial \lambda} \right) d\lambda$$

sera négligeable devant l'expression

$$(18) \quad T \left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \alpha \partial T} d\alpha + \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \beta \partial T} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \lambda \partial T} d\lambda \right)$$

et c'est cette dernière qui donnera son signe à dQ, en vertu de l'égalité (16). Dès lors, du théorème démontré au début du paragraphe précédent, on peut déduire celui-ci :

Si la température est peu éloignée du point de transformation, toute modification isothermique observable est accompagnée d'un dégagement de chaleur dans le cas où la température est inférieure au point de transformation, et d'une absorption de chaleur dans le cas où la température est supérieure au point de transformation.

Ce théorème demeure-t-il vrai dans le cas où la température T est très éloignée du point de transformation T' ?

Supposons d'abord T supérieur à T'. L'expression (18), qui a le signe de (T' - T), est négative; l'expression (17), qui représente le travail non compensé accompli durant la modification réalisable que l'on considère est positive; il peut arriver, lorsque T diffère assez de T', qu'elle surpasse la valeur absolue de l'expression (18), et que le théorème précédent devienne faux.

Il n'en est plus de même lorsque la température T est inférieure au point de transformation T'; dans ce cas, les deux expressions (17) et (18) sont positives; leur somme ne peut être que positive, et nous pouvons énoncer le théorème suivant :

Toute modification isothermique, accomplie à une température inférieure au point de transformation, est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Considérons maintenant un système porté à la température T et soumis à une pression normale et uniforme P; ce système se compose d'une ou de plusieurs masses homogènes dont les volumes spécifiques

ont, à chaque instant, les valeurs que l'équation de compressibilité relative à chacune de ces masses fait correspondre à la pression P et à la température T . Si le système éprouve une modification infiniment petite sous la pression constante P , il dégage une quantité de chaleur dQ donnée par l'égalité [Chapitre vi, égalités (11)] :

$$(19) \quad EdQ = - \left(\frac{\partial H}{\partial x} - T \frac{\partial^2 H}{\partial x \partial T} \right) dx - \dots - \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} - T \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial T} \right) d\lambda + T \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} dT.$$

Dans le cas où la modification est isothermique, cette égalité se réduit à :

$$(20) \quad EdQ = - \left(\frac{\partial H}{\partial x} - T \frac{\partial^2 H}{\partial x \partial T} \right) dx - \dots - \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} - T \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial T} \right) d\lambda.$$

Admettons qu'il existe une température de transformation T' , pour laquelle le système soit en équilibre dans l'état $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, sous la pression P , et posons, pour abrégier,

$$H' = H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T').$$

Nous aurons [Chapitre vi, égalités (14)]

$$\frac{\partial H'}{\partial \alpha} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial H'}{\partial \lambda} = 0.$$

Si donc la température T est assez voisine du point de transformation T' , l'expression

$$(21) \quad - \left(\frac{\partial H}{\partial x} dx + \frac{\partial H}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial H}{\partial \lambda} d\lambda \right)$$

sera négligeable devant l'expression

$$(22) \quad T \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial T} dx + \frac{\partial^2 H}{\partial \beta \partial T} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial T} d\lambda \right)$$

et c'est cette dernière qui donnera son signe à dQ . Dès lors, du théorème de J. Moutier, on peut déduire le suivant :

En un système dont la température est peu éloignée du point de transformation relatif à la pression constante qu'il supporte, toute modification isothermique observable est accompagnée d'une absorption de cha-

leur dans le cas où la température est supérieure au point de transformation, et, au contraire, d'un dégagement de chaleur dans le cas où la température est inférieure au point de transformation.

Cette proposition peut cesser d'être exacte si la température, supérieure au point de transformation, est notablement éloignée de ce point.

Supposons au contraire la température inférieure au point de transformation; les deux expressions (20) et (21) seront toutes deux positives; il en sera de même de leur somme, et l'on pourra énoncer le théorème suivant:

Un système, soumis à une pression invariable et porté à une température inférieure au point de transformation relatif à cette pression, ne pourra éprouver que des modifications isothermiques accompagnées d'un dégagement de chaleur.

Au moyen de la fonction $F(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$, on pourrait démontrer, au sujet d'un système maintenu sous volume constant, des propositions analogues à celles que nous venons d'établir pour un système maintenu sous pression constante.

La température ordinaire est inférieure au point de transformation de la plupart des systèmes dont on étudie les réactions chimiques soit sous pression constante, soit sous volume constant; la plupart des réactions isothermiques observées à la température ordinaire seront donc accompagnées d'un dégagement de chaleur; cette règle, toutefois, souffrira des exceptions, car, pour certains systèmes, la température ordinaire est supérieure au point de transformation; à une plus basse température, les exceptions seraient moins nombreuses; il n'y en aurait plus aucune à une température inférieure aux divers points de transformation de tous les systèmes chimiques. C'est ce que M. Van t'Hoff⁽¹⁾ exprime sous une forme saisissante en disant qu'*au zéro absolu de température, le principe du travail maximum ne souffrirait plus d'exception.*

Au contraire, au fur et à mesure que la température s'élève, les exceptions au principe du travail maximum se multiplient; elles deviennent si fréquentes à haute température que cette règle perd toute utilité.

(1) J.-H. Van t'Hoff, *Études de dynamique chimique*. Amsterdam, 1884.

§ 4. — *Stabilité du point de transformation.*

Les propriétés des modifications isothermiques démontrées au paragraphe précédent correspondent à des propriétés intéressantes des modifications adiabatiques.

Reprenons l'égalité (15); elle nous enseigne que toute modification adiabatique vérifie l'égalité :

$$(23) \quad T \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial T^2} dT = \left(\frac{\partial \bar{e}}{\partial \alpha} - T \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial T \partial \alpha} - A \right) d\alpha + \dots + \left(\frac{\partial \bar{e}}{\partial \lambda} - T \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial T \partial \lambda} - L \right) d\lambda.$$

Supposons la température assez peu éloignée du point de transformation pour que le second membre ait le signe de :

$$- T \left(\frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial T \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial T \partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial T \partial \lambda} d\lambda \right).$$

La modification adiabatique considérée n'est pas réversible, si la température T diffère du point de transformation; elle doit donc correspondre à un accroissement d'entropie; si l'on remarque que l'on a [Chapitre v, égalité (36)] :

$$ES = - \frac{\partial \bar{e}}{\partial T},$$

cette condition s'exprime par l'inégalité

$$\frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial \alpha \partial T} d\alpha + \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial \beta \partial T} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial \lambda \partial T} d\lambda + \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial T^2} dT < 0.$$

Cette inégalité, jointe à l'égalité (23), entraîne l'inégalité

$$\left(\frac{\partial \bar{e}}{\partial \alpha} - A \right) d\alpha + \left(\frac{\partial \bar{e}}{\partial \beta} - B \right) d\beta + \dots + \left(\frac{\partial \bar{e}}{\partial \lambda} - L \right) d\lambda < 0.$$

De cette inégalité on déduit, comme nous l'avons vu au § 2, que :

$$- \left(\frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial \alpha \partial T} d\alpha + \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial \beta \partial T} d\beta + \dots + \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial \lambda \partial T} d\lambda \right)$$

a le signe de $(T - T')$; le second membre de l'égalité (23) a donc le signe de $(T - T')$; quant au premier membre, d'après le postulat de Helmholtz [Chapitre x, inégalités (3)], il est de signe contraire à dT . Donc,

en toute modification adiabétique réalisable, dT a le signe de $(T' - T)$, ce qui entraîne le théorème suivant :

Lorsque le système éprouve une modification adiabatique, cette modification entraîne une élévation de température, si la température initiale était inférieure au point de transformation, et un abaissement de température, si la température initiale était supérieure au point de transformation. Dans tous les cas, elle tend à rapprocher la température du système du point de transformation.

Ce que nous avons dit au paragraphe précédent nous montre que cette proposition peut cesser d'être exacte lorsque la température est assez élevée au-dessus du point de transformation ; au contraire, aux températures inférieures au point de transformation, elle est toujours exacte

En raisonnant sur les fonctions $H(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$, $F(V, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$ comme nous venons de le faire sur la fonction $\mathcal{F}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T)$, on établira la *stabilité du point transformation d'un système enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur et maintenu soit sous pression constante, soit sous volume constant.*

C'est toujours au point de transformation d'un tel système que le physicien s'adresse lorsqu'il veut obtenir une température fixe ; le point de fusion de la glace, le point d'ébullition de l'eau en sont des exemples classiques.

LIVRE II

FAUX ÉQUILIBRES ET EXPLOSIONS

CHAPITRE PREMIER

VISCOSITÉ ET FROTTEMENT

§ 1. — *Des faux équilibres.*

La loi du déplacement de l'équilibre par variation de température, qui est la loi dominante de la Mécanique chimique, est demeurée fort longtemps méconnue; si cette loi a été si difficile à découvrir, c'est qu'elle est contredite dans un nombre immense de cas particuliers; c'est qu'elle est une loi incomplète, et que la Thermodynamique classique, dont elle est une conséquence logique, est, elle-même, une science incomplète, en désaccord avec un nombre immense de faits d'expérience.

Examinons quelques-unes de ces contradictions entre la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température et les expériences les plus certaines de la chimie.

L'eau gazeuse se forme aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène avec un dégagement de chaleur considérable; si donc nous envisageons un système chimique qui renferme les éléments de l'eau et si nous l'échauffons soit sous volume constant, soit sous pression constante, nous devons, d'après la loi du déplacement de l'équilibre, observer les phénomènes suivants :

A basse température, la plus grande partie des gaz en expérience sera à l'état de vapeur d'eau; au fur et à mesure que la température s'élèvera, la quantité de vapeur d'eau contenue dans le système ira en diminuant.

Or, si ces prévisions sont confirmées par l'expérience aux températures élevées, elles sont, au contraire, formellement contredites aux basses températures; au-dessous du rouge sombre, un système renfermant un mélange d'oxygène, d'hydrogène et de vapeur d'eau demeure en équilibre, quelle que soit sa composition, alors même

qu'il serait composé d'oxygène et d'hydrogène parfaitement secs; c'est seulement à une température voisine du rouge sombre que ces gaz entrent en combinaison.

De même, l'acide carbonique, l'acide sulfureux, se forment avec un fort dégagement de chaleur; dans un système où l'oxygène est chauffé sous volume constant en présence du carbone ou du soufre, la proportion d'acide carbonique ou d'acide sulfureux devrait être très grande à basse température et diminuer sans cesse lorsque la température s'élève. Or, aux basses températures, l'oxygène peut être maintenu indéfiniment en présence du carbone ou du soufre sans entrer en combinaison avec ces corps; c'est seulement au rouge que la combinaison s'effectue; à partir de cette température, les systèmes dont il s'agit se conforment aux lois du déplacement de l'équilibre par les variations de température, comme le montrent les expériences de H. Sainte-Claire-Deville.

Nous pourrions multiplier à l'infini ces exceptions à la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température, fournies par des combinaisons exothermiques.

Les combinaisons endothermiques fournissent des contradictions analogues.

L'oxyde d'argent se forme avec absorption de chaleur aux dépens de l'oxygène et de l'argent. Prenons un système qui, sous une pression invariable, renferme de l'oxygène, de l'argent, de l'oxyde d'argent; dans un tel système, il devrait y avoir d'autant moins d'oxygène, d'autant plus d'oxyde d'argent que la température est plus élevée; et, en effet, tandis que l'oxygène n'attaque pas l'argent aux basses températures, l'oxyde d'argent se forme directement aux températures très élevées, comme l'ont montré Proust, H. Sainte-Claire-Deville et Debray, MM. Troost et Hautefeuille; mais, contrairement aux prévisions de la théorie, aux températures inférieures à 100° C., l'oxyde d'argent ne se décompose pas.

L'acide hyperruthénique donne lieu à des remarques semblables; formé avec absorption de chaleur à partir de l'oxygène et du bioxyde de ruthénium, il prend naissance à haute température par l'action directe de l'oxygène sur le bioxyde de ruthénium, ce qui est conforme à la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température; mais, contrairement à cette loi, ce n'est qu'à partir de la température 107° C. que l'acide hyperruthénique liquide se décompose en bioxyde de ruthénium et oxygène; au-dessous de cette température, il demeure indécomposable.

On pourrait citer bon nombre de faits du même genre.

Toutes les exceptions que nous venons de signaler, toutes celles que nous pourrions signaler, présentent un caractère commun :

Lorsque la thermodynamique classique, développée jusqu'ici, fait prévoir qu'un système sera en équilibre dans certaines conditions, il est, en effet, en équilibre dans ces conditions; mais il peut arriver qu'il soit effectivement en équilibre dans des conditions où, selon les théories précédentes, il n'y devrait pas être.

Cette règle générale peut encore s'énoncer de la manière suivante :

Toutes les fois que la thermodynamique classique nous fait prévoir l'impossibilité, pour un corps, de passer d'un état à un autre, la modification dont il s'agit ne peut, en effet, être réalisée expérimentalement; mais, lorsque la thermodynamique classique annonce qu'un corps passera nécessairement d'un état à un autre, il peut arriver que la modification annoncée ne puisse se réaliser.

Cette règle a été énoncée avec une netteté particulière par J. Moutier ⁽¹⁾.

Nous donnerons le nom de *faux équilibres* aux états d'équilibre qui sont expérimentalement réalisables, bien que la théorie thermodynamique développée jusqu'ici les déclare impossibles; au contraire, nous nommerons *équilibres véritables* les états d'équilibre prévus par cette théorie; l'expérience nous les montre toujours réalisables; nous nous proposons de développer et de compléter les théories thermodynamiques de manière qu'elles rendent compte des états de faux équilibre en même temps que des états d'équilibre véritable.

Tout d'abord, il est aisé de voir quelle est, parmi les hypothèses sur lesquelles repose la théorie développée jusqu'ici, celle qui exclut la possibilité des phénomènes de faux équilibre.

Nous avons admis (Livre I, Chapitre 1, § 4) qu'un système défini par des variables, que nous supposerons *normales*, pour fixer les idées, était maintenu en équilibre par des actions extérieures A, B, ..., L, déterminées *sans ambiguïté*, en fonctions de la température T et des variables normales α , β , ..., λ , par des *équations d'équilibre* :

$$\begin{aligned} A &= f_{\alpha}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T), \\ B &= f_{\beta}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T), \\ &\vdots \\ L &= f_{\lambda}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, T). \end{aligned}$$

⁽¹⁾ J. MOUTIER, *Bulletin de la Société philomathique*, séance du 10 janvier 1883. — *Sur quelques relations de la physique et de la chimie* (Encyclopédie chimique de Frémy, Introduction, t. II; 1881).

On peut résoudre ces équations par rapport à α , β , ..., λ ; elles donnent :

$$\begin{aligned} \alpha &= h_A (A, B, \dots, L, T), \\ \beta &= h_B (A, B, \dots, L, T), \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \lambda &= h_L (A, B, \dots, L, T). \end{aligned}$$

Les fonctions h_A, h_B, \dots, h_L , ont, pour chaque système de valeurs de A, B, \dots, L, T , un nombre limité ou illimité de valeurs; mais, si elles ont un nombre illimité de valeurs, ces valeurs ne succèdent pas d'une manière continue. Si donc nous cherchons un système de valeurs des variables $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, qui définisse un état d'équilibre du système, à la température T et sous les actions extérieures A, B, \dots, L , nous pourrions trouver pour ce système de valeurs une seule détermination, ou plusieurs déterminations, ou une infinité de déterminations; mais, dans ce dernier cas, *cette infinité de systèmes de valeurs de $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, ne correspondra pas à une suite continue d'états du système.*

Or, cette supposition n'est pas vérifiée par les systèmes qui offrent des états de faux équilibre. Prenons, par exemple, à 200° C., un système renfermant de la vapeur d'eau et les éléments de cette vapeur, sous la pression invariable de l'atmosphère; quelle que soit la fraction du système qui a passé à l'état de combinaison, quelle que soit celle qui est demeurée libre, le système est en équilibre; nous pouvons donc, à la même température de 200° C., sous la même pression de l'atmosphère, observer une infinité d'états d'équilibre du système, et *ces états d'équilibre forment une suite continue.*

Tous les phénomènes de faux équilibre donneraient lieu à des remarques analogues.

Les phénomènes de faux équilibre étant exclus par l'une des hypothèses fondamentales de la Thermodynamique classique, il n'est plus étonnant que les propositions auxquelles conduit cette dernière théorie ne puissent prévoir les états de faux équilibre.

§ 2. — Analogie des faux équilibres avec les équilibres dus au frottement.

Les faux équilibres que l'on rencontre en Mécanique chimique ont leurs analogues parmi les équilibres purement mécaniques.

Considérons, par exemple, un corps qui glisse sur un plan incliné;

d'après les théorèmes de la dynamique classique, ce corps ne peut être en équilibre sous l'action de la pesanteur; en réalité, pour un corps donné et un plan de nature donnée, il y aura équilibre toutes les fois que l'inclinaison du plan sera inférieure à une certaine limite; on dit, pour expliquer cette contradiction, que le corps *frotte* sur le plan et que la dynamique classique ne tient pas compte du frottement.

En analysant soit l'exemple que nous venons de donner, soit tout autre exemple d'équilibre dû au frottement, on parvient à la règle suivante :

Toutes les fois que la mécanique où l'on fait abstraction du frottement fait prévoir qu'un état du système étudié est un état d'équilibre, l'expérience confirme cette conclusion; mais il peut arriver que le système soit en équilibre dans des états non prévus par la mécanique où l'on fait abstraction du frottement.

Cette règle fait éclater aux yeux l'analogie qui existe entre les équilibres mécaniques dus au frottement et les faux équilibres chimiques; l'analogie est d'autant plus profonde que la mécanique où l'on fait abstraction du frottement peut être regardée comme un cas particulier de la thermodynamique classique.

Reprenons l'exemple du corps pesant qui glisse sur un plan incliné; la théorie du frottement enseigne que, si l'on désigne par N la pression du corps sur le plan, par f un coefficient positif qui dépend de la nature du corps et de la nature du plan, il faut et il suffit, pour l'équilibre du corps, que la composante de son poids suivant la ligne de plus grande pente du plan ne surpasse pas fN .

Soient P le poids du corps et α l'angle du plan avec le plan horizontal; la pression N a pour valeur $P \cos \alpha$; la composante du poids suivant la ligne de plus grande pente du plan est $P \sin \alpha$; la condition d'équilibre du corps est donc :

$$P \sin \alpha \leq fP \cos \alpha$$

ou :

$$\text{tang } \alpha \leq f.$$

L'analyse de cet exemple ou de tout autre exemple analogue conduit à la remarque suivante :

Les conditions d'équilibre d'un système à frottement s'expriment, non par des équations entre les forces agissantes et les variables, mais par des inégalités.

On voit, par ce qui précède, que l'étude des faux équilibres et l'étude du frottement auront d'étroites analogies, ou, plutôt, qu'elles ne formeront qu'une seule et même étude.

§ 3. — *Les équations de la thermodynamique classique et de la mécanique sans frottement sont-elles générales?*

Examinons tout d'abord une opinion relative au frottement.

D'après cette opinion (1), les équations de la mécanique où l'on fait abstraction du frottement sont entièrement générales; mais nous les appliquons dans nos raisonnements à des corps abstraits, parfaitement rigides, parfaitement polis, tandis que les corps naturels sont plus ou moins déformables, plus ou moins rugueux; de là, des désaccords entre les prévisions de la mécanique et l'expérience; ces désaccords disparaîtraient tous si, au lieu d'appliquer les équations de la mécanique à des représentations trop simplifiées des corps sur lesquels nous expérimentons, nous tenions compte, dans cette application, des déformations et des rugosités des corps naturels. Si donc, pour rendre compte des effets du frottement, nous introduisons dans les équations de la statique et de la dynamique un terme qu'elles ne renfermaient pas, ce n'est pas que nous regardions ces équations comme incomplètes et imparfaites, c'est seulement pour remplacer en bloc, par l'introduction de ce terme *fictif*, la considération impossible des actions variées et compliquées qui expliquent le frottement.

Cette opinion est fondée en grande partie; une part importante des phénomènes de frottement provient assurément des rugosités et des déformations des corps en contact; il suffit pour s'en convaincre, de remarquer que les frottements diminuent au fur et à mesure que l'on prend des corps plus durs et plus polis; mais il n'en résulte pas forcément que tout phénomène de frottement soit réductible, en dernière analyse, à de petites irrégularités des surfaces en contact.

Une opinion analogue à celle que nous venons d'exposer touchant les effets du frottement a été émise par M. J.-W. Gibbs (2) touchant les faux équilibres chimiques:

Pour traiter les équilibres chimiques, on regarde les systèmes que l'on étudie comme formés d'une ou de plusieurs masses, homogènes dans toute leur étendue, dont les diverses parties n'exercent, l'une sur l'autre, aucune action; or, les systèmes naturels sont plus compliqués; les corps qui les composent ont une constitution variable au voisinage

(1) Voir: P. APPEL, *Traité de Mécanique rationnelle*, t. I, p. 271.

(2) J.-WILLARD GIBBS, *on the equilibrium of heterogeneous substances* (Transactions of the Academy of Connecticut, vol. III, pp. 429 et 416).

des surfaces par lesquelles ils confinent l'un à l'autre; leurs diverses masses élémentaires exercent les unes sur les autres des actions sensibles seulement à petite distance, mais très énergiques; ces actions expliquent les phénomènes de capillarité; elles expliqueraient aussi les phénomènes de faux équilibre, que ne prévoyait pas l'application des principes de la thermodynamique classique à des images trop simplifiées des systèmes naturels.

Cette opinion de M. Gibbs renferme assurément une grande part de vérité. La considération des actions capillaires explique un certain nombre de phénomènes de faux équilibre; elle montre par exemple pourquoi une bulle de vapeur ne peut commencer à se former au sein d'un liquide homogène ⁽¹⁾, tandis que le liquide peut se vaporiser là où préexiste une bulle de gaz et de vapeur; elle rend compte des *retards d'ébullition* et de la cessation de ces retards par l'introduction d'une bulle gazeuse.

Elle explique de même un assez grand nombre de phénomènes:

Sursaturation des dissolutions gazeuses, qui cesse par l'introduction d'une bulle de gaz;

Retard à la décomposition de certains composés endothermiques (acide azoteux liquide, eau oxygénée), qui cesse par l'introduction de bulles gazeuses ou de corps poreux qui en renferment;

Retard à la condensation de la vapeur d'eau comprimée au-delà de la saturation, retard auquel met fin l'introduction de gouttelettes d'eau ou de poussières.

De ces phénomènes, on doit certainement rapprocher:

La *surfusion*, qui cesse par l'introduction d'une parcelle du solide à produire;

La *sursaturation des dissolutions salines*, qui cristallisent lorsqu'on y jette une parcelle du sel solide ou d'un sel isomorphe;

Le *retard à la transformation* de certaines formes cristallines en d'autres; par exemple, à la température ordinaire, du soufre monoclinique en soufre rhombique, retard qui cesse par le contact d'une parcelle de soufre rhombique.

C'est également aux actions capillaires que l'on doit attribuer les propriétés de certains corps hygrométriques et une foule de phénomènes dus aux corps poreux.

Beaucoup de faux équilibres sont donc des faux équilibres apparents; si les faits d'expérience sont en désaccord avec les prévisions de la thermodynamique classique, ce n'est pas que les lois fondamentales de

(1) Voir Livre III, Chapitre II.

cette dernière science soient inexactes ou incomplètes, mais seulement qu'on les a appliquées à des représentations trop simplifiées des corps sur lesquels on opérail.

En est-il de même dans tous les cas ? Tous les effets attribués au frottement ou rangés dans la catégorie des faux équilibres doivent-ils s'expliquer par l'emploi des équations classiques de la mécanique et de la thermodynamique, en faisant intervenir des complications, inaperçues au premier abord, des systèmes étudiés ?

Posée ainsi, la question ne pourrait avoir de réponse; on peut toujours prétendre, en effet, que les faux équilibres mécaniques et chimiques s'expliquent en appliquant les équations de la mécanique et de la thermodynamique classiques à des systèmes dont la complication, encore inconnue, sera découverte plus tard.

La question, ce me semble, doit être posée de la manière suivante : les équations de la mécanique et de la thermodynamique classique résultent-elles uniquement d'hypothèses certaines ? Lorsqu'on les trouve en défaut, doit-on nécessairement attribuer ce défaut non point aux équations elles-mêmes, mais à l'insuffisance des systèmes par lesquels nous avons représenté les corps concrets et auxquels nous avons appliqué ces équations ? Ou bien, au contraire, l'établissement de ces équations suppose-t-il certaines hypothèses arbitraires, de telle sorte que l'on puisse renoncer à ces hypothèses et les remplacer par d'autres suppositions d'où découleraient une thermodynamique et une mécanique plus complètes, rendant compte des faux équilibres et des phénomènes de frottement ?

A la question ainsi posée, la réponse n'est point douteuse :

L'établissement des équations de la thermodynamique classique et, partant, de la mécanique des corps dénués de frottement, qui en est une branche particulière, suppose entre autres une hypothèse entièrement arbitraire; cette hypothèse, que nous avons rappelée au § 1, est la suivante: Lorsqu'on se donne l'état d'un système, les actions extérieures capables de le maintenir en équilibre dans cet état sont déterminées sans ambiguïté par des équations dites *équations d'équilibre* du système.

Rien ne nous contraint d'admettre cette hypothèse; si nous y renonçons, si nous rejetons l'existence des équations d'équilibre, nous pourrions, sans contradiction, introduire dans les équations de la mécanique et de la thermodynamique classiques un nouveau terme, qui rendra compte des faux équilibres et des phénomènes de frottement.

§ 4. — *Équation générale de la transformation d'un système.*

Dans ce qui va suivre, nous étudierons un système défini par la température T et *une seule* variable normale α ; nous obtiendrons ainsi une théorie qui, assurément, manquera de généralité, mais qui, étant plus simple au point de vue analytique que la théorie générale, aura l'avantage de mieux mettre en évidence les idées qui sont fondamentales au point de vue de la physique. Le lecteur, curieux de suivre dans tous ses développements la théorie générale des faux équilibres, la trouvera dans une autre publication ⁽¹⁾.

Soit A l'action extérieure à laquelle le corps est soumis; d'après la thermodynamique classique, l'équation d'équilibre du système est:

$$(1) \quad A - \frac{\partial \bar{F}(\alpha, T)}{\partial \alpha} = 0,$$

en désignant par $\bar{F}(\alpha, T)$ le potentiel thermodynamique interne du système; l'énergie interne $U(\alpha, T)$ est donnée par l'égalité:

$$(2) \quad EU(\alpha, T) = \bar{F}(\alpha, T) - T \frac{\partial \bar{F}(\alpha, T)}{\partial T}.$$

Soient x, y, z , les coordonnées d'un point du système; l'état du système est, par hypothèse, défini au moyen de la seule variable α ; x, y, z , sont donc des fonctions de α :

$$x = \varphi(\alpha), \quad y = \psi(\alpha), \quad z = \gamma(\alpha).$$

Nous aurons alors:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi'(\alpha) \frac{d\alpha}{dt}, \quad \frac{dy}{dt} = \psi'(\alpha) \frac{d\alpha}{dt}, \quad \frac{dz}{dt} = \gamma'(\alpha) \frac{d\alpha}{dt}.$$

Si m est la masse du point considéré, sa force vive est:

$$\mathfrak{E} = \frac{m}{2} \left\{ \left[\varphi'(\alpha) \frac{d\alpha}{dt} \right]^2 + \left[\psi'(\alpha) \frac{d\alpha}{dt} \right]^2 + \left[\gamma'(\alpha) \frac{d\alpha}{dt} \right]^2 \right\}.$$

⁽¹⁾ P. DUHEM, *Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques* (Paris, A. Hermann, 1896).

Dans le temps dt , \mathfrak{S} éprouve un accroissement :

$$(3) \quad \frac{d\mathfrak{S}}{dt} dt = mj \left(\alpha, \frac{d\alpha}{dt}, \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right) \frac{d\alpha}{dt} dt,$$

en posant :

$$(4) \quad j \left(\alpha, \frac{d\alpha}{dt}, \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right) = \left[\varphi''(\alpha) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^2 + \varphi'(\alpha) \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right] \varphi'(\alpha), \\ + \left[\psi''(\alpha) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^2 + \psi'(\alpha) \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right] \psi'(\alpha), \\ + \left[\chi''(\alpha) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^2 + \chi'(\alpha) \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right] \chi'(\alpha).$$

D'autre part, nous avons :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \varphi''(\alpha) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^2 + \varphi'(\alpha) \frac{d^2\alpha}{dt^2}, \\ \frac{d^2y}{dt^2} = \psi''(\alpha) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^2 + \psi'(\alpha) \frac{d^2\alpha}{dt^2}, \\ \frac{d^2z}{dt^2} = \chi''(\alpha) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^2 + \chi'(\alpha) \frac{d^2\alpha}{dt^2}.$$

Le travail virtuel des forces d'inertie (*Introduction*, § 8) appliquées aux points x, y, z :

$$- m \left(\frac{d^2x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \delta z \right)$$

peut dès lors s'écrire :

$$- mj \delta \alpha,$$

j étant défini par l'égalité (4).

Posons :

$$(5) \quad \mathbf{J} \left(\alpha, \frac{d\alpha}{dt}, \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right) = - \sum mj \left(\alpha, \frac{d\alpha}{dt}, \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right),$$

$$(6) \quad \mathfrak{U} = \sum \mathfrak{S},$$

les signes \sum indiquant des sommations qui s'étendent au système tout entier ; \mathfrak{U} sera la force vive du système ; le travail virtuel des forces d'inertie, durant une modification quelconque, aura pour valeur $\mathbf{J} \delta \alpha$; enfin, durant une modification réelle quelconque, on aura, en vertu de

l'égalité (3),

$$(7) \quad \frac{d\mathfrak{E}}{dt} dt = - J \frac{dx}{dt} dt.$$

Supposons que l'on veuille étendre à la Thermodynamique le principe de d'Alembert ; on aurait à écrire qu'un système qui se transforme est, à chaque instant, en équilibre sous l'influence d'actions extérieures égales aux actions extérieures qu'il supporte réellement, augmentées des forces d'inertie ; $\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} \delta \alpha$ devrait être égal au travail virtuel des actions extérieures qui s'exercent réellement et des forces d'inertie, c'est-à-dire à $(\Lambda + J) \delta \alpha$; on aurait donc, à chaque instant,

$$(8) \quad \Lambda - \frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x} + J(x, \alpha', \alpha'') = 0,$$

en posant, pour abrégier,

$$\alpha' = \frac{dx}{dt}, \quad \alpha'' = \frac{d^2x}{dt^2}.$$

Une étude minutieuse des principes de la thermodynamique ⁽¹⁾ montre que, lors même que l'on accepte l'hypothèse rappelée au § 1, l'équation (8) n'a rien de forcé ; cette étude conduit à remplacer cette équation par l'équation plus générale :

$$(9) \quad \Lambda - \frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x} + J(x, \alpha', \alpha'') + f(x, \alpha', T) = 0,$$

$f(x, \alpha', T)$ étant une fonction qui s'annule avec α' et qui, pour les valeurs de α' différentes de zéro, est toujours de signe contraire à α' . Cette fonction porte le nom de *viscosité* ; $f \delta x$ est le *travail de la viscosité* dans une modification réelle ou virtuelle, où x varie de δx ; *dans une modification réelle*, $\delta x = \alpha' dt$ et le *travail de la viscosité*, $f \alpha' dt$, est *essentiellement négatif*.

L'équation (9) s'accorde avec la forme (1) de la condition d'équilibre, partant avec l'existence d'une équation d'équilibre ; or, nous avons vu au § 1 qu'il était impossible d'expliquer les états de faux équilibre, si l'on admettait l'existence d'une équation d'équilibre. Rejetons donc cette hypothèse, et cherchons à remplacer l'équation (9) par une

(1) P. DUBREIL, *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 3^e partie.

équation plus générale, incompatible avec l'existence d'une équation d'équilibre.

Voici quelles seront nos HYPOTHÈSES FONDAMENTALES :

Il existe une fonction uniforme $\bar{F}(x, T)$ à laquelle l'énergie interne du système est liée par l'équation :

$$(2) \quad EU(x, T) = \bar{F}(x, T) - T \frac{\partial \bar{F}(x, T)}{\partial T}.$$

Il existe une fonction uniforme $f(x, x', T)$, s'annulant avec x' et toujours de signe contraire à x' ; il existe une autre fonction $g(x, \Lambda, x', T)$, qui tend vers une limite finie lorsque x' tend vers 0, et qui est toujours négative. A chaque instant d'une modification réelle éprouvée par le système, on a :

$$(10) \quad \Lambda - \frac{\partial \bar{F}(x, T)}{\partial x} + J + f(x, x', T) + g(x, \Lambda, x', T) \frac{x'}{|x'|} = 0,$$

$|x'|$ désignant, selon l'usage, la valeur absolue de x' .

La fonction $g(x, \Lambda, x', T)$ est ce que nous nommerons le *frottement*; $g\delta x$ est le *travail du frottement* dans une modification réelle ou virtuelle où x varie de δx .

A la fonction $\bar{F}(x, T)$ nous conserverons le nom de *potentiel thermodynamique interne* du système; à la fonction $f(x, x', T)$, le nom de *viscosité*.

Le travail du frottement dans une modification réelle, où x croît de $dx = x'dt$, est :

$$g(x, \Lambda, x', T) \frac{x'^2}{|x'|} dt.$$

La fonction g étant essentiellement négative, ce travail est essentiellement négatif. On voit que, pour retrouver l'équation (9), c'est-à-dire la thermodynamique classique, il suffit de supposer le frottement constamment nul; la *thermodynamique classique est la théorie des systèmes dénués de frottement*.

§ 3. — L'inégalité de Clausius.

Considérons une modification élémentaire réelle, de durée dt ; pendant ce temps, x varie de $dx = x'dt$; les égalités (7) et (10) nous per-

mettront d'écrire :

$$\left(\Lambda - \frac{\partial \bar{f}}{\partial \mathbf{x}}\right) d\mathbf{x} - \frac{d\bar{\mathcal{E}}}{dt} dt = -f(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{T}) \mathbf{x}' dt, -g(\mathbf{x}, \Lambda, \mathbf{x}', \mathbf{T}) \left|\frac{\mathbf{x}'^2}{\mathbf{x}'}\right| dt.$$

Or, nos hypothèses nous apprennent que l'on a toujours :

$$\begin{aligned} \mathbf{x}' f(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{T}) &< 0, \\ g(\mathbf{x}, \Lambda, \mathbf{x}', \mathbf{T}) &< 0. \end{aligned}$$

On a donc, en toute modification réelle d'un système,

$$(11) \quad \left(\Lambda - \frac{\partial \bar{f}}{\partial \mathbf{x}}\right) d\mathbf{x} - \frac{d\bar{\mathcal{E}}}{dt} dt > 0.$$

Si, en particulier, la modification considérée est isothermique, cette inégalité devient :

$$(12) \quad \Lambda d\mathbf{x} - \frac{d(\bar{\mathcal{E}} + \bar{f})}{dt} dt > 0.$$

Le premier membre de cette inégalité est ce que nous avons nommé le *travail non compensé* accompli dans la modification réelle que l'on considère [Livre I, Chapitre iv, égalité (24)]; *le travail non compensé qui accompagne une modification réelle isothermique quelconque demeure donc positif* dans notre nouvelle théorie; cette théorie donne une interprétation du travail non compensé : ce travail, changé de signe, est la somme du travail de la viscosité et du travail du frottement.

Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail nous enseigne que la quantité de chaleur dQ dégagée dans une modification quelconque est donnée par l'égalité :

$$EdQ + d\bar{\mathcal{E}} = -EdU + \Lambda d\mathbf{x}.$$

Moyennant l'égalité (2), cette égalité devient :

$$(12 \text{ bis}) \quad EdQ = \left(\Lambda - \frac{\partial \bar{f}}{\partial \mathbf{x}}\right) d\mathbf{x} - d\bar{\mathcal{E}} + T \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \mathbf{x} \partial T} d\mathbf{x} + \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial T^2} dT\right).$$

Posons :

$$(13) \quad ES(\mathbf{x}, T) := -\frac{\partial \bar{f}}{\partial T}(\mathbf{x}, T),$$

égalité qui, jointe à l'égalité (2), nous donnera :

$$(14) \quad \bar{f}(\mathbf{x}, T) = E[U(\mathbf{x}, T) - TS(\mathbf{x}, T)].$$

Nous conserverons à la fonction $S(\alpha, T)$ le nom d'*entropie* du système.

Les égalités (2), (13), (14) montrent que l'énergie interne $U(\alpha, T)$, le potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}(\alpha, T)$ et l'entropie $S(\alpha, T)$ sont, dans la présente théorie, liés par les mêmes relations que dans la thermodynamique classique.

L'égalité (12 bis) deviendra :

$$(15) \quad \frac{dQ}{T} + dS = \frac{1}{ET} \left[\left(A - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} \right) d\alpha - d\mathcal{E} \right].$$

Cette égalité, jointe à l'inégalité (11), nous montre qu'en toute modification réelle on a :

$$\frac{dQ}{T} + dS > 0.$$

Intégrons cette inégalité pour un cycle fermé réel ; $\int dS$ sera égal à 0 et elle nous redonnera l'*inégalité de Clausius* :

$$(17) \quad \int \frac{dQ}{T} > 0.$$

On voit que la *transformation non compensée* qui accompagne une modification réelle du système a pour valeur, en vertu des égalités (7), (10) et (15),

$$(18) \quad \frac{dQ}{T} + dS = -\frac{1}{ET} \left[f(\alpha, \alpha', T) \alpha' + g(\alpha, A, \alpha', T) \frac{\alpha'^2}{|\alpha'|} \right] dt.$$

Cette transformation est reliée très simplement au travail élémentaire de la viscosité et du frottement.

Les conséquences déduites, au Livre I, Chapitre IV, de l'inégalité de Clausius ou du signe du travail non compensé sont sauvegardées dans la théorie actuelle.

§ 6. — Équilibre d'un système à frottement.

Lorsque $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ tend vers 0, la fonction $g(\alpha, A, \alpha', T)$ tend vers une certaine limite finie que nous désignerons par $\gamma(\alpha, A, T)$; cette limite est essentiellement négative, comme la fonction $g(\alpha, A, \alpha', T)$

elle-même. Nous allons prouver que si le système est dans un état où se trouve vérifiée la double inégalité :

$$(19) \quad \gamma(\alpha, A, T) < A - \frac{\partial \mathcal{F}(\alpha, T)}{\partial \alpha} < -\gamma(\alpha, A, T),$$

et si la valeur de $\frac{dx}{dt}$ est zéro, le système ne peut manquer d'être en équilibre.

Imaginons, en effet, que le système pour lequel la double inégalité (19) est vérifiée à l'instant t_0 , se mette en mouvement à cet instant ; pour chaque instant t , postérieur à t_0 , nous pouvons écrire, en vertu des égalités (7) et (10),

$$\left(A - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} \right) dx + g(\alpha, A, \alpha', T) \frac{\alpha'^2}{|\alpha'|} dt = \frac{d\mathfrak{C}}{dt} dt - f(\alpha, \alpha', T) \alpha' dt.$$

Intégrons cette égalité entre les instants t_0 et t_1 , t_1 étant, pour le moment, un instant quelconque postérieur à t_0 ; nous aurons :

$$(20) \quad \int_{t_0}^{t_1} \left[A - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} + g(\alpha, A, \alpha', T) \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right] \alpha' dt = \mathfrak{C}_1 - \mathfrak{C}_0 - \int_{t_0}^{t_1} f(\alpha, \alpha', T) \alpha' dt.$$

La valeur de $\frac{dx}{dt}$ à l'instant t_0 étant 0, il en est de même de la valeur de \mathfrak{C}_0 ; $(\mathfrak{C}_1 - \mathfrak{C}_0)$ se réduit donc à \mathfrak{C}_1 , quantité essentiellement positive, à moins que le système ne soit immobile à l'instant t_1 .

Le travail de la viscosité $\int_{t_0}^{t_1} f \alpha' dt$ est essentiellement négatif, à moins que α' n'ait gardé constamment la valeur 0 entre les instants t_0 et t_1 .

Si donc le système a éprouvé une modification quelconque entre les instants t_0 et t_1 , le second membre de l'égalité (20) est essentiellement positif.

Examinons le signe du premier membre :

On peut toujours prendre t_1 assez voisin de t_0 pour que $\left(A - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} \right)$ et $g(\alpha, A, \alpha', T)$ diffèrent aussi peu que l'on voudra des valeurs que prennent $\left(A - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} \right)$ et $\gamma(\alpha, A, T)$ à l'instant t_0 ; dès lors, en vertu de la double inégalité (19), on pourra s'arranger de telle sorte que, entre

les instants t_0 et t_1 ,

$$\Lambda - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} + g(x, \Lambda, \alpha', T) \frac{\alpha'}{|\alpha'|}$$

ait constamment le signe de $\gamma(x, \Lambda, T) \frac{\alpha'}{|\alpha'|}$; le premier membre de l'égalité (20) aura le signe de :

$$\int_{t_0}^{t_1} \gamma(x, \Lambda, T) \frac{\alpha'^2}{|\alpha'|} dt,$$

quantité négative comme $\gamma(x, \Lambda, T)$; l'égalité (20) se réduirait alors à une absurdité.

On ne peut donc, sans contradiction, admettre que le système, placé sans vitesse initiale dans un état où la double inégalité (19) est vérifiée, subisse une modification; il demeurera forcément en équilibre dans cet état.

Par voie d'HYPOTHÈSE, nous étendrons légèrement la proposition que nous venons de démontrer et nous dirons : *pour l'équilibre du système considéré, il est nécessaire et suffisant que l'on ait :*

$$(21) \quad \gamma(x, \Lambda, T) \leq \Lambda - \frac{\partial \mathcal{F}(x, T)}{\partial x} \leq -\gamma(x, \Lambda, T).$$

On voit que les conditions d'équilibre du système ne s'expriment plus par une équation, en sorte que la théorie développée en ce moment est bien en contradiction avec l'hypothèse que nous avons mentionnée au § 1, et que nous avons été contraints de rejeter.

Pour un même système de valeurs de T et de Λ , les conditions d'équilibre (21) peuvent être vérifiées par une infinité de valeurs de x formant une suite continue; savoir, pour toutes les valeurs de x qui sont comprises entre celle pour laquelle on a :

$$\Lambda - \frac{\partial \mathcal{F}(x, T)}{\partial x} = \gamma(x, \Lambda, T),$$

et celle pour laquelle on a :

$$\Lambda - \frac{\partial \mathcal{F}(x, T)}{\partial x} = -\gamma(x, \Lambda, T).$$

Nous avons vu au § 1 que toute statique susceptible de rendre compte

des états de faux équilibres devait nécessairement présenter ce caractère.

§ 7. — *Application des théories précédentes à un point mobile avec frottement sur une courbe.*

Avant d'appliquer les considérations précédentes à l'étude des faux équilibres chimiques, nous allons les appliquer à un problème mécanique fort simple : le mouvement d'un point sur une courbe en supposant le système soustrait à la viscosité, mais soumis au frottement.

Imaginons un point M de masse m (fig. 14), mobile sur une courbe plane C sous l'action d'une force F située dans le plan de cette courbe; soit s la longueur de l'arc de courbe C, compté d'une origine fixe O, prise sur la courbe C, jusqu'à la position actuelle du point M; la connaissance de s en fonction de t définit le mouvement du point M.

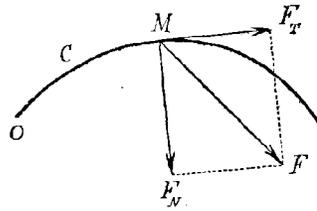


FIG. 14.

Soit F_T la composante de la force F suivant la tangente en M à la courbe C, cette tangente étant menée dans le sens suivant lequel est compté l'arc s ; soit F_N la composante de la force F suivant la normale à la courbe, cette normale étant menée vers le centre de courbure; soit, enfin, ρ le rayon de courbure de la courbe C au point M.

Posons :

$$s' = \frac{ds}{dt}$$

Par définition, la pression Π de la courbe sur le point M est une force normale à la courbe C, dirigée dans le sens négatif de la normale, et dont la grandeur est donnée par l'égalité :

$$(22) \quad F_N - \Pi = \frac{m}{\rho} s'^2.$$

Nous supposons que Π soit positif.

Si le point était mobile sans frottement sur la courbe, l'équation du mouvement de ce point serait :

$$F_T = m \frac{d^2s}{dt^2}$$

Pour tenir compte du frottement, on remplace, en mécanique, cette équation par celle-ci :

$$(23) \quad F_T - m \frac{d^2s}{dt^2} - \mathcal{C}(s, s') \Pi \frac{s'}{|s'|} = 0,$$

$\mathcal{C}(s, s')$ étant une quantité essentiellement positive que l'on nomme le *coefficient de frottement* au point s de la courbe, pour la valeur s' de la vitesse.

Lorsque s' tend vers 0, ce coefficient tend vers une limite $K(s)$, également positive ; pour que le point soit en équilibre, il faut et il suffit que l'on ait, avec une vitesse nulle, les conditions :

$$- K(s) \Pi \leq F_T \leq K(s) \Pi$$

ou bien, puisque, en vertu de l'égalité (22), $\Pi = F_N$ lorsque $s' = 0$,

$$(24) \quad - K(s) F_N \leq F_T \leq K(s) F_N.$$

Il doit être positif, par hypothèse ; ici, F_N est donc positif, ce qui permet de remplacer les conditions précédentes par :

$$- K(s) \leq \frac{F_T}{F_N} \leq K(s)$$

ou bien, en désignant par α l'angle de la force F avec la tangente à la courbe C ,

$$(25) \quad - K(s) \leq \cotg \alpha \leq K(s).$$

Il est clair que, si l'on se donne en grandeur et en direction la force qui sollicite le point M , ces conditions seront remplies par une infinité de positions du point M couvrant d'une manière continue un arc d'étendue finie de la courbe C .

On reconnaît sans peine, dans les diverses formules relatives à ce cas particulier, les principes généraux exposés dans les paragraphes précédents.

CHAPITRE II

LES FAUX ÉQUILIBRES CHIMIQUES ET LE POINT DE RÉACTION

§ 1. — Région des faux équilibres sous pression constante.

Nous avons étudié, aux §§ 4, 5 et 6 du Chapitre précédent, les propriétés d'un système défini par la température absolue T et par une autre variable normale α , cette variable correspondant à un frottement et à une viscosité qui diffèrent de zéro.

Nous allons nous occuper maintenant d'un système un peu plus compliqué; ne voulant point développer, dans tous ses détails, la théorie générale de la viscosité et du frottement, nous nous bornerons parfois à invoquer certaines des propositions essentielles de cette théorie, propositions dont on trouvera ailleurs la démonstration (1).

Supposons, comme nous l'avons fait bien souvent, que le système étudié se compose d'une ou de plusieurs masses homogènes; pour fixer les idées, nous admettrons l'existence de deux telles masses, que nous nommerons M_1 , M_2 ; nous admettrons que le système est défini par des variables normales qui sont: sa température T , les volumes spécifiques v_1 , v_2 , les masses M_1 , M_2 , enfin, une certaine variable α , dont, pour le moment, la nature peut être laissée indéterminée; les masses M_1 , M_2 pourront être des fonctions de α ; nous admettrons, enfin, que les actions extérieures qui sollicitent le système se réduisent à une pression normale et uniforme P .

Soit V le volume total du système.

On a :

$$(1) \quad V = M_1 v_1 + M_2 v_2.$$

Le travail externe durant une modification élémentaire quelconque du

(1) P. DUREM, *Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques* (Paris, A. Hermann, 1896).

système a pour valeur :

$$d\bar{e} = - PdV = - M_1 P dv_1 - M_2 P dv_2 - \left(v_1 \frac{\partial M_1}{\partial x} + v_2 \frac{\partial M_2}{\partial x} \right) P dx.$$

Les actions extérieures relatives aux variables v_1 , v_2 , x , sont alors :

$$(2) \quad \begin{cases} \Pi_1 = - M_1 P, \\ \Pi_2 = - M_2 P, \\ A = - \left(v_1 \frac{\partial M_1}{\partial x} + v_2 \frac{\partial M_2}{\partial x} \right) P. \end{cases}$$

Nous admettons :

1° Que la variable x correspond à une viscosité et à un frottement différents de 0 ;

2° Que les variables v_1 , v_2 , ne correspondent à aucune viscosité ni à aucun frottement ;

3° Que l'on néglige les variations de la force vive du système et les forces d'inertie qui lui sont appliquées.

D'après la théorie générale de la viscosité et du frottement, ces hypothèses entraînent les conséquences suivantes :

Si le système considéré éprouve une modification quelconque, on a, à chaque instant,

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial v_1} \bar{f}(v_1, v_2, x, T) + M_1 P = 0, \\ \frac{\partial}{\partial v_2} \bar{f}(v_1, v_2, x, T) + M_2 P = 0, \end{cases}$$

$$(4) \quad A \frac{\partial}{\partial x} \bar{f}(v_1, v_2, x, T) + \varphi(v_1, v_2, x, x', T) + g(v_1, v_2, x, x', A, T) \frac{x'}{|x'|} = 0.$$

La fonction $\bar{f}(v_1, v_2, x, T)$ est le *potentiel thermodynamique interne* du système ; elle est liée à l'*énergie interne* $U(v_1, v_2, x, T)$ et à l'*entropie* $S(v_1, v_2, x, T)$ par les relations :

$$(5) \quad \begin{cases} \bar{f} = E(U - TS), \\ \frac{\partial \bar{f}}{\partial T} = - ES, \\ \bar{f} - T \frac{\partial \bar{f}}{\partial T} = EU. \end{cases}$$

La fonction $\varphi (v_1, v_2, \alpha, \alpha', T)$ est la *viscosité*; elle est toujours de signe contraire à α' ; la fonction $g (v_1, v_2, \alpha, \alpha', \Lambda, T)$ est le *frottement*; elle est toujours négative.

On peut résoudre les équations (3) par rapport à v_1, v_2 ; elle nous donneront :

$$(6) \quad \begin{cases} v_1 = \Psi_1 (P, \alpha, T), \\ v_2 = \Psi_2 (P, \alpha, T). \end{cases}$$

Si nous reportons ces valeurs de v_1, v_2 , dans les fonctions

$$\Phi = \mathcal{F} + PV, U, S,$$

elles deviendront des fonctions des variables P, α, T , que nous désignerons par $H (P, \alpha, T), \mathcal{V} (P, \alpha, T), S (P, \alpha, T)$.

En faisant usage des équations (3) et (5), on établira, comme au Livre I, Chapitre vi, les relations suivantes :

$$(7) \quad \frac{\partial}{\partial T} H (P, \alpha, T) = -ES (P, \alpha, T),$$

$$(8) \quad \frac{\partial}{\partial P} H (P, \alpha, T) = -V (P, \alpha, T),$$

$$(9) \quad H - T \frac{\partial H}{\partial T} - P \frac{\partial H}{\partial P} = E\mathcal{V} (P, \alpha, T),$$

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{R}_P = - \frac{T \partial^2 H (P, \alpha, T)}{E \partial P \partial T}, \\ \mathcal{R}_\alpha = \frac{1}{E} \frac{\partial H (P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \frac{T \partial^2 H (P, \alpha, T)}{E \partial \alpha \partial T}, \\ C = - \frac{T \partial^2 H (P, \alpha, T)}{E \partial T^2}. \end{array} \right.$$

C étant la capacité calorifique sous pression constante du système, et $\mathcal{R}_P, \mathcal{R}_\alpha$, les deux autres coefficients calorifiques de ce système.

Moyennant les égalités (6), la fonction $\varphi (v_1, v_2, \alpha, \alpha', T)$ devient une fonction des variables P, α, α', T , que nous désignerons par $\varphi (P, \alpha, \alpha', T)$; la fonction $g (v_1, v_2, \alpha, \alpha', \Lambda, T)$ devient une fonction des variables P, α, α', T , que nous désignerons par $g (P, \alpha, T)$. L'égalité $H = \mathcal{F} + PV$ peut s'écrire plus explicitement, en vertu de l'égalité (1),

$$H (P, \alpha, T) = \mathcal{F} (v_1, v_2, \alpha, T) + P [M_1 (\alpha) v_1 + M_2 (\alpha) v_2],$$

v_1, v_2 étant remplacés au second membre par leurs expressions (6).

On en déduit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} &= \frac{\partial \bar{f}}{\partial \alpha} + P v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \alpha} + P v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \alpha} \\ &+ \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial v_1} + P M_1 \right) \frac{\partial \Psi_1}{\partial \alpha} + \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial v_2} + P M_2 \right) \frac{\partial \Psi_2}{\partial \alpha} \end{aligned}$$

ou bien, en vertu des égalités (2) et (3),

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} = \frac{\partial \bar{f}(v_1, v_2, \alpha, T)}{\partial \alpha} - A.$$

L'égalité (4), vérifiée à chaque instant d'une transformation subie par le système, devient :

$$(11) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, \alpha', T) - g(P, \alpha, \alpha', T) \frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0.$$

La fonction $\varphi(P, \alpha, \alpha', T)$ s'annule avec α' et est toujours de signe contraire à α' ; la fonction $g(P, \alpha, \alpha', T)$ est toujours négative; lorsque α' tend vers 0, elle tend vers une limite finie et négative $\gamma(P, \alpha, T)$; des raisonnements et des hypothèses analogues aux raisonnements et hypothèses du Chapitre I, § 6, nous donnent la condition d'équilibre du système sous la forme :

$$(12) \quad \gamma(P, \alpha, T) \leq - \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leq - \gamma(P, \alpha, T).$$

Si le système était privé de frottement, la condition de stabilité des états d'équilibre exigerait que l'on ait (Livre I, Chapitre VIII, § 3):

$$(13) \quad \frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} > 0.$$

Nous admettons que cette inégalité est encore vérifiée dans tout le champ des valeurs des variables, et nous nous en servons pour discuter la condition (12).

Supposons la pression P maintenue constante; prenons deux axes de coordonnées rectangulaires; portons les températures T en abscisses et les valeurs de α en ordonnées.

L'équation :

$$(14) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} = 0$$

représentera une ligne que nous nommerons la *ligne des équilibres véritables*; en effet, l'égalité (14) représenterait la condition d'équilibre du système si le frottement relatif à la variable α était égal à 0 [Livre I, Chapitre vi, égalité (14)].

En vertu de l'inégalité (13):

1° A une température donnée, sous une pression donnée, il ne peut y avoir plus d'un état de véritable équilibre, car l'équation (14), considérée comme une équation en α , ne peut admettre plus d'une racine.

2° Cet état est soumis aux deux lois du déplacement de l'équilibre par variation de température et par variation de pression; si, par exemple, sous pression constante et à température constante, à partir d'un état de véritable équilibre, un accroissement de la variable α produit une absorption de chaleur ($\mathcal{R}_\alpha > 0$), la ligne des équilibres véritables s'élèvera constamment de gauche à droite; l'inverse aura lieu si un accroissement de la variable α produit un dégagement de chaleur ($\mathcal{R}_\alpha < 0$).

3° Au dessous de la ligne des véritables équilibres, $\frac{\partial \Pi}{\partial \alpha}$ est négatif; au-dessus de cette ligne, $\frac{\partial \Pi}{\partial \alpha}$ est positif.

4° $\gamma(P, \alpha, T)$ étant essentiellement négatif, l'équation :

$$(15) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0$$

représente une ligne qui est située en entier au-dessus de la ligne des équilibres véritables.

5° L'équation :

$$(16) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) = 0$$

représente une ligne qui est située en entier au-dessous de la ligne des équilibres véritables.

6° En tout point de la bande située entre ces deux lignes, la condition (12) est vérifiée, et le système est en équilibre; cette bande se nomme *région des faux équilibres*; la ligne des équilibres véritables est tracée tout entière dans la région des faux équilibres.

7° Dans la région située au-dessus de la ligne (15), le système n'est pas en équilibre; il se transforme, en sorte que l'on peut écrire l'égalité (11); en cette région, $\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha}$ est assurément positif; il en doit

donc être de même de :

$$\varphi (P, \alpha, \alpha', T) + \varrho (P, \alpha, \alpha', T) \frac{\alpha'}{|\alpha'|}$$

Mais cette dernière quantité étant toujours de signe contraire à α' , on voit que $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ doit être négatif. Donc, en tout point de la région située au dessus de la ligne (15), le système se transforme de telle sorte que α diminue.

8° On verrait de même qu'en tout point de la région située au-dessous de la ligne représentée par l'équation (16), le système se transforme de telle sorte que α augmente.

§ 2. — *Région des faux équilibres sous volume constant.*

L'égalité (1) peut s'écrire plus explicitement, en vertu des égalités (6),

$$(17) \quad M_1(\alpha) \Psi_1(P, \alpha, T) + M_2(\alpha) \Psi_2(P, \alpha, T) = V.$$

Cette égalité (17) peut être regardée comme une équation en P ; résolue par rapport à P , elle donne :

$$(18) \quad P = \varpi(V, \alpha, T).$$

Moyennant cette relation, on peut remplacer le système des variables P, α, T , par le système des variables V, α, T .

L'énergie interne, l'entropie, le potentiel thermodynamique interne du système deviennent des fonctions de ces nouvelles variables : $u(V, \alpha, T)$, $s(V, \alpha, T)$, $F(V, \alpha, T)$. Des démonstrations semblables à celles qui ont été développées au Livre I, Chapitre VI, § 2, donnent :

$$(19) \quad \frac{\partial}{\partial T} F(V, \alpha, T) = -Es(V, \alpha, T),$$

$$(20) \quad \frac{\partial}{\partial V} F(V, \alpha, T) = -P,$$

$$(21) \quad F - T \frac{\partial F}{\partial T} = Eu(V, \alpha, T),$$

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} r_V = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}, \\ r_\alpha = \frac{1}{E} \frac{\partial F}{\partial \alpha} - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha \partial T}, \\ c = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}. \end{array} \right.$$

c étant la capacité calorifique du système sous volume constant, et r_α , r_α les autres coefficients calorifiques du système.

Par le changement de variables considéré, les fonctions :

$$\varphi(P, \alpha, \alpha', T), \quad g(P, \alpha, \alpha', T), \quad \gamma(P, \alpha, T),$$

deviennent :

$$\psi(V, \alpha, \alpha', T), \quad G(V, \alpha, \alpha', T), \quad \Gamma(V, \alpha, T).$$

Si, dans l'expression

$$F(V, \alpha, T) + PV,$$

nous remplaçons V par

$$M_1(\alpha) \Psi_1(P, \alpha, T) + M_2(\alpha) \Psi_2(P, \alpha, T),$$

nous devons retrouver la fonction $H(P, \alpha, T)$.

Nous avons donc :

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} = \frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \left[\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial V} + P \right] \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[M_1 \Psi_1 + M_2 \Psi_2 \right]$$

ou bien, en vertu de l'égalité (20),

$$(23) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} = \frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha}.$$

On démontrerait de même que l'on a :

$$(24) \quad \frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} = \frac{\partial^2 F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha^2}.$$

En vertu de l'égalité (23), la loi (11), qui régit toute transformation du système, devient :

$$(25) \quad \frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \psi(V, \alpha, \alpha', T) - G(V, \alpha, \alpha', T) \frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0.$$

La condition d'équilibre (12) devient :

$$(26) \quad \Gamma(V, \alpha, T) \leq - \frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leq - \Gamma(V, \alpha, T).$$

L'inégalité (13) devient, en vertu de l'égalité (24),

$$(27) \quad \frac{\partial^2 F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} > 0.$$

L'inégalité (27) nous permet de discuter la condition d'équilibre (26).

Supposons le volume V maintenu constant ; prenons deux axes de coordonnées rectangulaires ; portons les températures T en abscisses et les valeurs de α en ordonnées.

L'équation :

$$(28) \quad \frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} = 0$$

représentera une ligne que nous nommerons la *ligne des équilibres véritables* ; en effet, l'égalité (28) représenterait la condition d'équilibre du système, si le frottement relatif à la variable α était égal à 0 [Livre I, Chapitre vi, égalités (25)].

En vertu de l'inégalité (27) :

1° A une température donnée, sous un volume donné, il ne peut y avoir plus d'un état de véritable équilibre, car l'équation (28), considérée comme équation en α , ne peut avoir plus d'une racine.

2° Cet état est soumis aux deux lois du déplacement de l'équilibre par variation de température et par variation de volume ; si, par exemple, sous volume constant et à température constante, à partir d'un état de véritable équilibre, un accroissement de la variable α produit une absorption de chaleur ($r_\alpha > 0$), la ligne des équilibres véritables s'élèvera constamment de gauche à droite ; l'inverse aura lieu si un accroissement de la variable α produit un dégagement de chaleur ($r_\alpha < 0$).

3° Au-dessous de la ligne des véritables équilibres, $\frac{\partial F}{\partial \alpha}$ est négatif ; au-dessus de cette ligne, $\frac{\partial F}{\partial \alpha}$ est positif.

4° $\Gamma(V, \alpha, T)$ étant essentiellement négatif, l'équation :

$$(29) \quad \frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \Gamma(V, \alpha, T) = 0$$

représente une ligne qui est située en entier au-dessus de la ligne des équilibres véritables.

5° L'équation :

$$(30) \quad \frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \Gamma(V, \alpha, T) = 0$$

représente une ligne qui est située en entier au-dessous de la ligne des équilibres véritables.

6° En tout point de la bande située entre ces deux lignes, la condition (26) est vérifiée, et le système est en équilibre; cette bande se nomme *région des faux équilibres*; la ligne des équilibres véritables est tracée tout entière dans la région des faux équilibres.

7° Dans la région située au-dessus de la ligne (29), le système n'est pas en équilibre; il se transforme, en sorte que l'on peut écrire l'égalité (23); en cette région, $\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha}$ est assurément positif; il doit en être de même de:

$$\psi(V, \alpha, \alpha', T) + g(V, \alpha, \alpha', T) \frac{\alpha'}{|\alpha'|}.$$

Mais cette dernière quantité étant toujours de signe contraire à α' , on voit que $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ doit être négatif. Donc, en tout point de la région située au-dessus de la ligne (29), le système se transforme de telle sorte que α diminue.

8° On verrait de même qu'en tout point de la région située au-dessous de la ligne représentée par l'équation (30), le système se transforme de telle sorte que α augmente.

§ 3. — Application aux faux équilibres chimiques. — Hypothèse fondamentale.

Les considérations précédentes jetteront un grand jour sur les faux équilibres chimiques, à condition d'y joindre l'hypothèse suivante, que suggèrent tous les faits d'expérience :

HYPOTHÈSE. — *Lorsque la variation de la variable α constitue un changement d'état chimique, les deux fonctions positives :*

$$\begin{aligned} & - \gamma(P, \alpha, T), \\ & - \Gamma(V, \alpha, T), \end{aligned}$$

décroissent sans cesse lorsque la température croît; elles ont de très grandes valeurs à basse température et tendent vers 0 lorsque la température s'élève.

Cette hypothèse peut s'énoncer de la manière suivante :

Soit sous pression constante, soit sous volume constant, les deux lignes qui limitent la région des faux équilibres sont, à basse température,

extrêmement éloignées de la ligne des équilibres véritables ; lorsque la température s'élève, elles se rapprochent de cette dernière ligne, et tendent asymptotiquement vers elle lorsque la température croît au-delà de toute limite.

Ainsi, la région des faux équilibres, très large à basse température, se rétrécit graduellement pour se réduire, aux températures élevées, à une bande extrêmement mince dont tous les points sont extrêmement voisins de la ligne des équilibres véritables. A basse température, on peut observer des états d'équilibre extrêmement différents de ceux que fait prévoir la thermodynamique classique, où l'on ne tient pas compte des termes relatifs au frottement ; à température élevée, au contraire, aucun équilibre observable ne s'écarte notablement des équilibres que fait prévoir cette théorie ; *la mécanique chimique donne donc lieu à des lois plus simples aux températures élevées qu'aux basses températures* ; pour découvrir les liens de la mécanique chimique avec la thermodynamique, il fallait constituer la chimie des hautes températures, comme l'a compris le génie de H. Sainte-Claire-Deville ; en s'attardant à l'étude des réactions produites à basse température, étude rendue complexe par la présence des termes relatifs au frottement, la thermochimie ne pouvait découvrir les lois dominantes de la mécanique chimique.

On peut remarquer, d'ailleurs, que la dynamique, elle aussi, n'est parvenue à se constituer que du jour où les physiciens, et en particulier Galilée, ont osé faire abstraction du frottement et énoncer des lois dynamiques telles que la loi de l'inertie ; sans doute, la dynamique qu'ils ont ainsi créée est une dynamique trop simplifiée ; mais elle a frayé la voie à la dynamique plus complète, où il est tenu compte du frottement.

Considérons un système qui renferme un composé et les éléments provenant de sa décomposition ; le système renferme une masse m du composé ; soit M la masse la plus grande du composé qui soit compatible avec la constitution du système ; posons $\alpha = \frac{m}{M}$; α sera variable d'une manière continue de 0 à 1 ; égal à 0, si la dissociation est totale, à 1, si la combinaison est aussi complète que possible, α croîtra sans cesse lorsque le degré de dissociation du système ira en diminuant.

Traçons, par exemple, d'un système maintenu sous volume constant ; supposons, en premier lieu, que, dans les limites entre lesquelles nous étudierons ce système, le composé soit exothermique ; le coefficient calorifique désigné par r_α est négatif.

Traçons, tout d'abord, la courbe EE' (*fig. 15*) des équilibres véritables ; cette courbe descend constamment de gauche à droite ; si

l'équilibre véritable était toujours réalisé dans le système, la dissociation serait d'autant plus complète que la température serait plus élevée.

Les deux lignes FF' , ff' , limitent la région des faux équilibres; la ligne FF' descend assurément sans cesse de gauche à droite; quant à la ligne ff' , elle monte tout d'abord de gauche à droite; il se peut qu'il en soit toujours ainsi, ou bien qu'elle présente un point plus élevé que tous les autres et s'abaisse ensuite de gauche à droite; ce dernier cas est représenté en la figure 13.

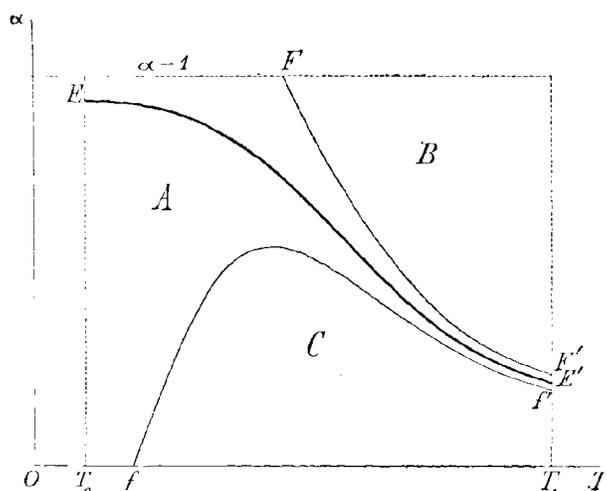


FIG. 13.

Dans la région des faux équilibres A, toutes les positions du point figuratif correspondent à des états d'équilibre du système; lorsque le point figuratif est dans la région B, au-dessus de la courbe FF' , le système est le siège d'une dissociation; lorsque le point figuratif est dans la région C, au-dessous de la ligne ff' , le système est le siège d'une combinaison.

Si l'on porte à une certaine température T un système qui, au début, ne renferme pas trace du composé, il s'y produira une combinaison jusqu'à ce que α atteigne la valeur α_1 , ordonnée du point d'abscisse T sur la ligne ff' . Si, au contraire, on porte à la même température T un système qui, au début, ne contient que le composé, il s'y produira une dissociation, jusqu'à ce que α soit réduit à la valeur α_2 , ordonnée du point d'abscisse T sur la ligne FF' . On a sûrement $\alpha_2 > \alpha_1$. *Le système, maintenu à une température donnée, ne tend donc pas vers le même état limite selon qu'il était au début à l'état de mélange ou à l'état de*

combinaison. C'est seulement aux températures élevées que les deux limites sont sensiblement égales entre elles.

Supposons maintenant que, sous le volume constant considéré et entre les limites de température entre lesquelles nous l'étudions, le composé soit endothermique ; le coefficient calorifique désigné par r_x est positif.

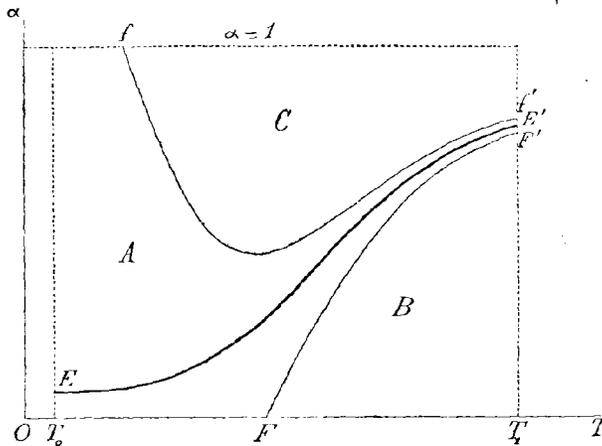


FIG. 16.

Traçons la ligne EE' (fig. 16) des équilibres véritables ; cette ligne monte de gauche à droite ; si l'équilibre véritable était à chaque instant établi, le point figuratif suivrait cette ligne ; le système renfermerait une fraction du composé d'autant plus grande que la température serait plus élevée.

Les deux lignes FF' , ff' , limitent la région A des faux équilibres ; la ligne FF' monte sans cesse de gauche à droite ; la ligne ff' commence assurément par descendre de gauche à droite ; il se peut qu'elle descende sans cesse ; il se peut aussi qu'elle présente un point plus bas que tous les autres ; c'est ce dernier cas qui est représenté en la figure 16.

Lorsque le point figuratif se trouve en la région A des faux équilibres, le système est en équilibre ; lorsqu'il se trouve en la région B, qui est située au-dessous de FF' , le système éprouve une combinaison ; lorsqu'il se trouve en la région C, qui est au-dessus de ff' , le système éprouve une dissociation.

Le système, maintenu à une température donnée T , ne tend pas vers le même état limite, selon qu'il était initialement à l'état de mélange ou

à l'état de combinaison ; la limite atteinte, il renferme une moindre proportion du corps composé dans le premier cas que dans le second ; c'est seulement aux températures élevées que les deux limites sont sensiblement égales entre elles.

L'étude d'un système maintenu sous pression constante donnerait lieu à des observations analogues.

On n'a guère, jusqu'ici, déterminé la forme des lignes FF' , ff' . Dans ses recherches sur la dissociation de l'acide sélénydrique, qui est un composé endothermique, M. Ditte ⁽¹⁾ a déterminé expérimentalement l'allure générale de la courbe ff' , sous volume constant ; cette courbe a la forme que représente la figure 16 ; des expériences encore inédites de M. Pélabon marquent plus nettement encore cette forme.

M. Armand Gautier et H. Hélier ⁽²⁾ ont montré que l'oxygène et l'hydrogène commençaient à se combiner, sous la pression de l'atmosphère, dès la température de 180° ; à la température de 300°-310°, la combinaison s'arrête lorsque $x_1 = 0,038$ environ ; à ces températures, cependant, l'eau n'offre aucune dissociation appréciable. Ce résultat est, pour une combinaison accompagnée d'un dégagement de chaleur, corrélatif de celui que M. Ditte a établi pour la dissociation d'un composé exothermique.

M. H. Hélier ⁽³⁾ a tracé une portion de la ligne ff' (fig. 15) pour les mélanges suivants : Oxygène et hydrogène, oxygène et oxyde de carbone, oxygène et méthane.

§ 4. — *Le point de réaction.*

Prenons un système à une très basse température où il est à l'état de faux équilibre ; élevons graduellement la température de ce système en le maintenant soit sous pression constante, soit sous volume constant.

Tout d'abord, le système demeure à l'état de faux équilibre ; le point figuratif décrit une parallèle à l'axe OT.

Mais cette parallèle, indéfiniment prolongée, finit par rencontrer l'une des lignes ff' , FF' , qui limitent la région des faux équilibres ; soit ε l'abscisse du point de rencontre ; si l'on élève la température un peu au-dessus de ε , le système cesse d'être en équilibre ; il éprouve soit une combinaison, soit une dissociation, selon la région dans laquelle

⁽¹⁾ DITTE, *Annales de l'École normale supérieure*, 2^e série, t. I, p. 293 ; 1872

⁽²⁾ ARMAND GAUTIER ET H. HÉLIER, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 566 ; 1896.

⁽³⁾ H. HÉLIER, *Recherches sur les combinaisons gazeuses* (Thèse de doctorat, Paris, 1896). — Malheureusement, M. H. Hélier a pris la ligne ff' pour la ligne d'équilibres véritables EE, ce qui ôte toute portée à la partie théorique de son travail.

pénètre le point figuratif. Nous pouvons donc énoncer les théorèmes suivants :

Un système étant pris avec une composition initiale donnée, α , est chauffé sous le volume constant V ; il n'éprouve aucune modification tant que la température est inférieure à une certaine valeur $\vartheta(\alpha, V)$; lorsque la température surpasse la valeur $\vartheta(\alpha, V)$, il éprouve soit une combinaison, soit une dissociation ;

Un système étant pris avec une composition initiale donnée α , est chauffé sous la pression constante P ; il n'éprouve aucune modification tant que la température est inférieure à une certaine valeur $\Theta(\alpha, P)$; lorsque la température surpasse la valeur $\Theta(\alpha, P)$, il éprouve soit une combinaison, soit une dissociation.

La température $\vartheta(\alpha, V)$ se nomme le *point de réaction sous le volume constant V* du système de composition α ; la température $\Theta(\alpha, P)$ se nomme le *point de réaction sous la pression constante P* du système de composition α .

Le point de réaction, soit sous pression constante, soit sous volume constant, dépend de la composition initiale α du système ; il y a, soit sous pression constante, soit sous volume constant, deux points de réaction principaux : l'un est relatif au cas où la valeur initiale de α est la valeur 0 ; c'est le *point de combinaison* au sein d'un système qui renferme les éléments propres à former un composé ; l'autre est relatif au cas où la valeur initiale de α est la valeur 1 ; c'est le *point de décomposition* au sein d'un système qui renferme uniquement le corps composé.

Le mélange d'oxygène et d'hydrogène nous fournit un exemple très net de point de combinaison ; chauffé soit sous pression constante, soit sous volume constant, ces deux gaz demeurent mélangés, à l'état de faux équilibre, tant que la température est basse ; vers 180°, ils commencent à se combiner ; à 200°, la combinaison devient mesurable (1).

L'acide hyperruthénique liquide, étudié par Debray et M. Joly (2), nous donne un exemple remarquable de point de décomposition sous pression constante. On peut le chauffer même rapidement, sous la pression atmosphérique, dans un bain de paraffine, jusqu'à + 106° C ; mais à peine le thermomètre atteint-il + 107° C qu'une brusque décomposition en bioxyde de ruthénium et oxygène se produit.

Les points de réaction peuvent s'échelonner dans toute l'échelle des températures ; certains d'entre eux sont situés à des températures extrêmement élevées, en sorte que les systèmes qui les présentent

(1) A. GAUTIER ET H. HÉLIER, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 566 ; 1896.

(2) H. DEBRAY ET JOLY, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 328 ; 1888.

s'offrent presque toujours à nous à l'état de faux équilibres ; de ce nombre est le système formé par un mélange d'hydrogène et d'azote.

Le gaz ammoniac se formerait avec un fort dégagement de chaleur à partir de l'hydrogène et de l'azote ; si donc un mélange de ces trois gaz, chauffé soit sous volume constant, soit sous pression constante, était à l'état d'équilibre véritable, la combinaison y serait sensiblement complète à basse température ; c'est seulement à température élevée que le gaz ammoniac présenterait une dissociation notable ; en fait, un mélange d'hydrogène et d'azote, contenant ou non du gaz ammoniac, peut être maintenu à l'état de faux équilibre presque à toute les températures que produisent nos foyers ; ce n'est qu'aux températures très élevées, engendrées par des étincelles électriques très chaudes, que la combinaison commence à se produire, ainsi que l'a montré Morren (1).

Au contraire, beaucoup de réactions, fort vives à la température ordinaire, cessent de se produire à une température plus basse, inférieure à leur point de réaction. M. Pictet (2) a signalé un grand nombre d'exemples très remarquables de points de réaction placés très bas sur l'échelle thermométrique :

A -125°C , on peut comprimer fortement un mélange d'acide sulfurique congelé et de soude caustique sans qu'aucune réaction se produise ; tant que la température est inférieure à -80°C , la combinaison n'a pas lieu ; elle se produit brusquement à cette température de -80°C en dégageant une quantité de chaleur telle que l'éprouvette renfermant le mélange est brisée.

Le point de combinaison de l'acide sulfurique et de la potasse est -90°C ; celui de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque concentrés est situé entre -65°C et -60°C . A -120°C , l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique laissent leur couleur bleue au tournesol ; la liqueur passe brusquement au rouge à -110°C avec l'acide chlorhydrique, à -105°C avec l'acide sulfurique.

Le point de réaction varie évidemment avec la composition du système étudié ; ainsi, la température d'inflammation d'un mélange de formène (grisou), d'oxygène et d'azote, ce dernier jouant le rôle de gaz inerte, varie avec la proportion d'air et de formène que le système renferme ; la variation est assez sensible pour que M. H. Le Chatelier (3), qui a fait de cette variation une étude expérimentale suivie, en ait tiré un mode de dosage du grisou dans l'air.

(1) MORREN, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 342 ; 1859.

(2) R. PICTET, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 814 ; 1892.

(3) H. LE CHATELIER, *Note sur le dosage du grisou par les limites d'inflammabilité*. (*Annales des Mines*, 8^e série, t. XIX, p. 338 ; 1891.)

Nous terminerons ces généralités sur le point de réaction en observant que la lumière paraît, pour certains corps, abaisser d'une manière très notable la valeur absolue des fonctions $\gamma(P, \alpha, T)$, $\Gamma(V, \alpha, T)$; il en résulte qu'un système qui demeure à l'état de faux équilibre à une certaine température T , lorsqu'on le maintient dans l'obscurité, cesse d'être en équilibre si on vient à l'éclairer ; le mélange d'hydrogène et de chlore, à la température ordinaire, en est un exemple classique. Nous n'insisterons pas sur cette remarque, qui nous entraînerait dans le domaine, encore fort mal connu, de la photochimie, domaine à l'étude duquel elle apporterait sans doute une précieuse contribution.

§ 5. — *Les équilibres chimiques dans les espaces inégalement chauffés.*

Les principes précédents vont nous permettre de discuter certains problèmes d'équilibre chimique dans des espaces dont les divers points sont portés à des températures différentes ; nous raisonnerons sur des réactions accomplies sous pression constante ; des considérations analogues s'appliqueraient aux réactions produites sous volume constant.

Nous prendrons, tout d'abord, un composé endothermique gazeux C formé par l'union d'un composant absolument fixe A et d'un autre composant gazeux B ; la chimie nous offre des exemples de semblables composés ; tels sont : les vapeurs d'acide hyperruthénique formées aux dépens du bioxyde de ruthenium solide et non volatil et de l'oxygène ; le trichlorure de silicium (Si^2Cl^6), formé aux dépens du silicium et du tétrachlorure ($SiCl^4$). Le caractère endothermique de ces composés n'a pas, il est vrai, été directement démontré, mais il se conclut indirectement de l'ensemble des actions exercées par la chaleur sur ces corps.

Imaginons que les gaz B et C remplissent d'un mélange homogène un espace soumis à une pression uniforme P et dont les diverses parties sont portées à des températures comprises entre T_0 et T_1 ($T_0 < T_1$) ; supposons, en outre, qu'un excès du composant fixe A se trouve, au début, dans la région de l'espace portée à la température T_1 ; cherchons quel est l'état d'équilibre qui s'établira dans l'espace considéré, au bout d'un temps suffisant.

Traçons (*fig. 17*) la courbe des équilibres véritables EE' et les lignes FF' , ff' ; supposons que cette dernière ait la même forme qu'en la figure 16, forme expérimentalement déterminée, dans le cas de l'acide sélénydrique, par les recherches de M. Ditte et de M. Pélabon.

Soit M le point le plus bas de la ligne ff' ; soient $T = \tau$ et $\alpha = a$ les coordonnées de ce point ; par le point M , menons une parallèle à la

droite OT ; cette parallèle touche en M la ligne ff' et rencontre en N la ligne FF' ; soient $T = \bar{t}$ et $\alpha = a$ les coordonnées du point N.

Nous distinguerons trois cas :

Premier cas : La température supérieure T_1 de l'espace considéré est inférieure à la température \bar{t} .

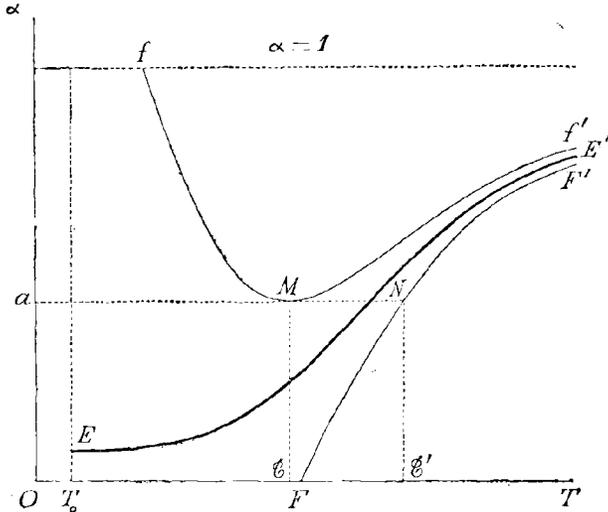


FIG. 17.

Deuxième cas : La température T_1 est supérieure à \bar{t} ; la température T_0 est inférieure à \bar{t} .

Troisième cas : La température T_1 est supérieure à \bar{t} ; la température T_0 est supérieure à \bar{t} .

Premier cas : La température supérieure T_1 de l'espace considéré est inférieure à la température \bar{t} .

Ce cas demande à être subdivisé :

Soit α_0 la valeur initiale de α ; sur l'axe Ox , prenons un point d'ordonnée α_0 et, par ce point, menons une parallèle à l'axe OT ; cette droite, prolongée, rencontre les lignes FF', ff' ; soit m le premier point de rencontre ; il se trouve sur la ligne FF' si α_0 est inférieur à a et sur la ligne ff' si α_0 est supérieur à a . Soit t l'abscisse du point m .

A) Supposons T_1 inférieur à t . Les points figuratifs qui correspondent aux diverses régions de l'espace considéré, pris dans son état initial, sont tous dans la région des faux équilibres ; le système demeure en équilibre dans son état initial.

B) Supposons T_1 supérieur à t et α_0 inférieur à a (fig. 18). Parmi les points qui figurent l'état initial des diverses parties du système, ceux

qui sont relatifs aux températures comprises entre t et T_1 se trouvent dans la région où la combinaison peut se produire et comme, aux points

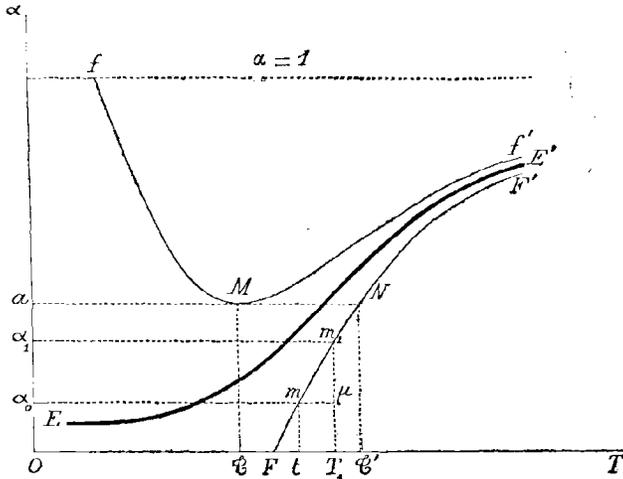


FIG. 18.

dont la température est T_1 , se trouve un excès du composant A à l'état solide, une combinaison se produira en ces points; α augmentera. Il en

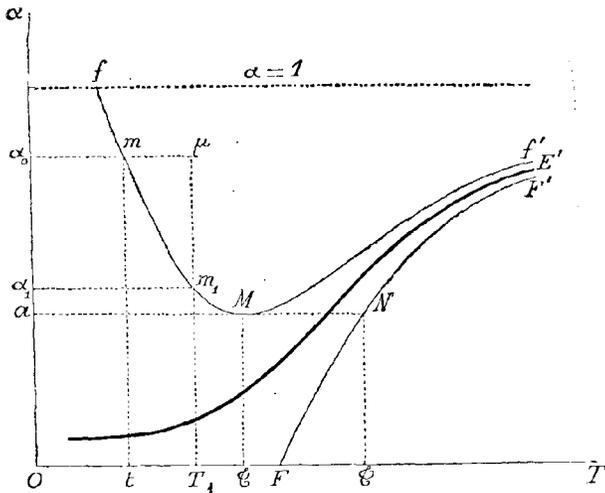


FIG. 19.

sera ainsi jusqu'à ce que α atteigne la valeur α_1 , ordonnée du point m_1 , qui a pour abscisse T_1 sur la ligne FF' . Lorsque α aura atteint cette valeur, l'équilibre sera établi en tous les points du système; aucune

dissociation ne s'y sera produite; on ne trouvera aucun dépôt du corps fixe A en dehors des points où l'on en avait placé au début.

C) Supposons α_0 supérieur à a et T_1 compris entre t et \mathcal{C} (fig. 19). Les points figuratifs qui représentent l'état initial des portions du système portées aux températures comprises entre t et T_1 sont dans la région de dissociation; en ces points, il se produit une décomposition du corps C; la valeur du rapport α diminue; il en est ainsi jusqu'au moment où cette valeur devient égale à l'ordonnée α_1 du point m_1 qui, sur la courbe ff' , a pour abscisse T_1 . Lorsque α a la valeur α_1 , le système est en équilibre; les parois portées aux températures comprises entre t et T_1 sont recouvertes d'un dépôt du corps A provenant de la dissociation du corps C.

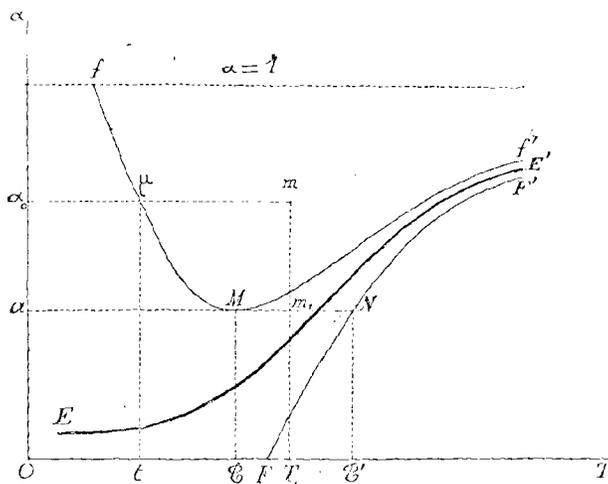


FIG. 20.

Dans chacun des trois cas que nous avons examinés, la valeur finale α_1 de α est indépendante de la température T_0 et des températures comprises entre T_0 et T_1 ; elle ne dépend que de la température T_1 ; on peut donc énoncer la proposition suivante :

La composition finale du mélange gazeux est la même que si le tube avait été porté tout entier à la température de son point le plus chaud.

D) Supposons que α_0 surpasse a , que T_1 soit compris entre \mathcal{C} et \mathcal{C}' , que T_0 soit inférieur à \mathcal{C} (fig. 20).

Les points figuratifs qui correspondent aux portions du système dont les températures sont comprises entre t et T_1 sont situés dans la région de dissociation; une partie du composé C se résout en ses éléments, α diminue; il en est ainsi tant que α est supérieur à a ; l'équilibre

est établi au moment où α atteint la valeur a . Les parois du récipient qui renferme le système sont recouvertes d'un enduit du corps fixe A dans la partie qui était portée aux températures comprises entre t et T_1 .

L'état final du mélange gazeux est indépendant des températures T_0 , T_1 ; il est le même que si le tube tout entier avait été porté à la température \bar{t} .

E) Supposons que α_0 surpasse a ; que T_0 et T_1 soient compris entre \bar{t} et \bar{t}' .

Il se peut que l'espace tout entier soit compris dans la région des faux équilibres; dans ce cas, aucune modification ne se produira dans le système. Il se peut aussi que la partie froide de l'espace qui renferme

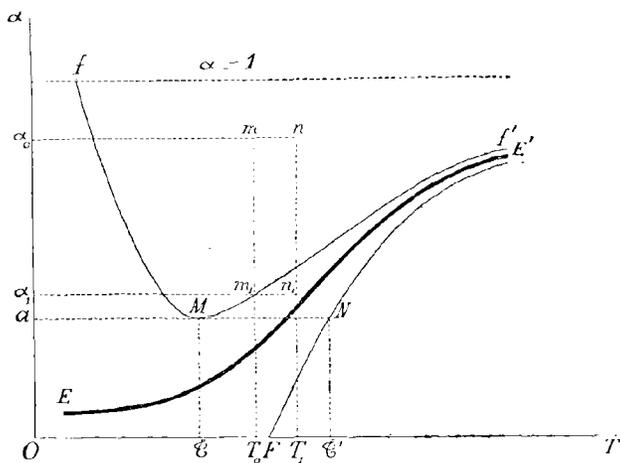


FIG. 21.

le système ou même cet espace tout entier se trouve dans la région de dissociation (Fig. 21); dans ce cas, α commence par diminuer, jusqu'au moment où ce rapport prend la valeur α_1 , ordonnée du point qui a pour abscisse T_0 sur la courbe ff' .

La composition finale du mélange, indépendante de la température T_1 du point le plus chaud, est la même que si le tube tout entier avait été porté à la température T_0 du point le plus froid.

Deuxième cas : La température T_1 est supérieure à \bar{t}' , la température T_0 est inférieure à \bar{t} .

La valeur finale α_1 de α ne peut être supérieure à a , car une partie du système se trouverait certainement dans la région de dissociation et α baisserait jusqu'à la valeur a .

Supposons que α soit, à un instant donné, inférieur à a ; la partie

chaude du système est alors dans la région de combinaison; par hypothèse, on a placé un excès du corps A en cette partie chaude; une combinaison s'y produit, qui élève le rapport α jusqu'à la valeur a .

Supposons, enfin, que α ait la valeur a , mais qu'il reste un excès du corps A dans la partie chaude; il se produira dans cette partie une combinaison continue tendant à élever α d'une petite quantité au-dessus de la valeur a , tandis qu'une dissociation continue se produira dans la partie du système qui est portée à la température \mathfrak{C} .

L'équilibre s'établira lorsque le corps fixe A aura été en entier transporté, par une *volatilisation apparente*, de la partie chaude de l'espace occupé par le système à la partie où la température est \mathfrak{C} ; le mélange gazeux aura alors la composition a .

La composition finale du mélange gazeux, indépendante des deux températures extrêmes, sera celle qui correspond au point le plus bas de la courbe ff' .

Troisième cas : La température T_1 est supérieure à \mathfrak{C}' ; la température T , est supérieure à \mathfrak{C} .

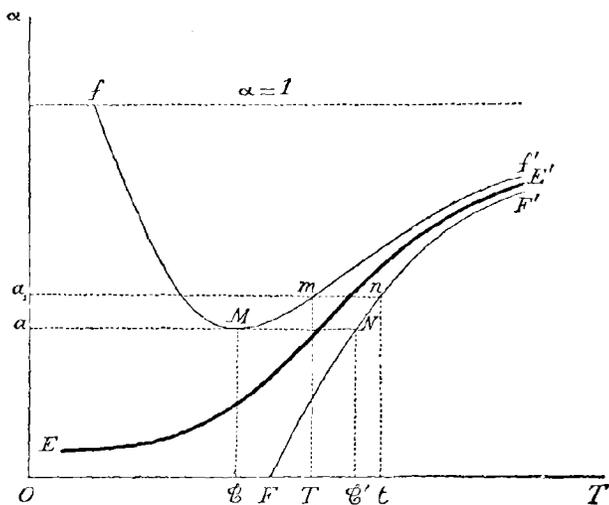


FIG. 22.

Soit a_1 l'ordonnée du point m de la courbe ff' qui a pour abscisse T_0 (fig. 22); prolongeons la ligne $\alpha = a_1$ jusqu'à sa rencontre en n avec la courbe FF' ; soit t l'abscisse du point n .

Nous scinderons ce troisième cas en divers sous-cas :

A) T_1 est inférieur à t ; α_0 est inférieur à a_1 .

Il se peut que le système tout entier soit dans la région des faux

équilibres ; il ne subit alors aucune modification. Il se peut que la partie chaude du système se trouve dans la région de combinaison ; dans ce cas, α augmentera jusqu'à la valeur α_1 , ordonnée du point qui a pour abscisse T_1 sur la ligne FF' .

Dans ce cas, la composition finale du mélange gazeux sera indépendante de la température T_0 de la région froide ; elle sera la même que si le système tout entier avait été porté à la température T_1 de la région chaude.

B) T_1 est inférieur à t ; α_0 est supérieur à a_1 .

Au début, une partie du système est dans la région de dissociation ; α diminue jusqu'à la valeur a_1 ; l'équilibre est alors établi.

C) T_1 est supérieur à t .

Tant que α est supérieur à a_1 , la partie froide du système est dans la région de dissociation et α diminue ; si α est inférieur ou égal à a_1 , la partie chaude du système est dans la région de combinaison ; α augmente, à moins que l'excès du corps fixe A, qui se trouvait dans cette partie, n'ait disparu. Au moment de l'équilibre, le mélange gazeux aura la composition a_1 ; le corps fixe A en excès aura été transporté, par *volatilisation apparente*, de la partie chaude du tube à la partie froide.

Dans ces deux derniers cas, la composition finale du mélange gazeux sera indépendante de la température de la région chaude du système ; elle ne dépendra que de la valeur la plus basse de la température.

Les phénomènes prévus dans cette discussion se sont trouvés réalisés dans diverses réactions chimiques ; ils ont parfois donné lieu à des interprétations inexactes.

MM. Troost et Hautefeuille (1) ont découvert certains faits remarquables de volatilisation apparente qui, tous, rentrent dans notre second cas.

Si, sur du silicium porté à 1.200° dans un four à réverbère, et parfaitement fixe à cette température, on fait passer un courant très lent de tétrachlorure de silicium $SiCl_4$, on constate qu'au bout d'un certain temps, le silicium a été transporté par volatilisation apparente dans la région moyennement chaude du tube, dont la température est comprise entre 500° et 800°.

En réalité, par l'action du tétrachlorure de silicium sur le silicium, il s'est formé un trichlorure de silicium, gazeux à ces températures, qu'un refroidissement brusque permet de recueillir, ainsi que nous l'expliquons plus loin. A la température ordinaire, ce trichlorure de silicium ne se décompose pas ; il demeure à l'état de faux équilibre ; à 350°, il

(1) TROOST ET HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 443 et 563 ; 1871.

commence à se décomposer avec une extrême lenteur ; la décomposition, beaucoup plus rapide à 440°, s'arrête en vase clos lorsqu'un dixième du trichlorure a été dissocié ; $\alpha = 0,9$ est, à cette température, et sous la pression qui règne dans l'appareil, l'ordonnée de la courbe ff' ; l'ordonnée de cette même courbe est très petite entre 700° et 800°.

Le fluorure de silicium SiF_4 , passant sur du silicium, le transporte également, par volatilisation apparente, dans les parties du tube portées au rouge vif ; un refroidissement brusque permet de recueillir le sous-fluorure auquel est dû ce transport.

Le chlore, passant sur du platine porté à 1.400°, le transporte, par volatilisation apparente, dans une région moins chaude du tube ; il s'est formé un protochlorure de platine qu'un refroidissement brusque permet de recueillir.

M. H. Debray et M. Joly ⁽¹⁾ ont trouvé de même que l'oxygène, passant lentement sur du bioxyde de ruthénium porté au rouge, le transportait, par volatilisation apparente, dans les parties médiocrement chaudes du tube ; si l'on fait passer rapidement le courant d'oxygène, on peut recueillir l'acide hyperruthénique qui a servi d'intermédiaire à ce transport ; cet acide demeure à l'état de faux équilibre à la température ordinaire.

Les lois précédentes s'étendent immédiatement aux réactions produites sous *volume constant*.

L'acide sélénhydrique se forme avec absorption de chaleur à partir du sélénium et de l'hydrogène ; M. Ditte ⁽²⁾ a étudié les diverses particularités de la formation et de la dissociation de ce corps ; M. H. Pélabon a repris cette étude en détail ; il a tracé la courbe des équilibres véritables EE' , et la courbe ff' .

Le point le plus bas de cette dernière courbe correspond à une température de 270° C. environ ; elle correspond à une proportion d'acide sélénhydrique telle que le rapport ρ de la pression partielle de cet acide dans le mélange gazeux à la pression totale du mélange gazeux soit égal à 16 environ.

M. Pélabon ⁽³⁾ s'est proposé de soumettre les théorèmes précédents à une vérification systématique ; une complication se présente : à la température de 270°, le sélénium est très notablement volatil ; au transport par volatilisation apparente peut se joindre un transport par *volatilisation réelle* qui masque en partie le premier phénomène ; mais la volati-

⁽¹⁾ H. DEBRAY ET JOLY, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 328 ; 1888.

⁽²⁾ DITTE, *Annales de l'École normale supérieure*, 2^e série, t. I, p. 293 ; 1872.

⁽³⁾ H. PÉLABON, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 142 ; 1894.

lité du sélénium ne trouble point les lois précédentes en ce qui concerne la composition du mélange gazeux ; l'expérience les vérifie très exactement.

1^o Prenons un tube qui contient tout d'abord du sélénium et de l'hydrogène ; portons l'une des extrémités de ce tube à 250°, tandis que l'autre extrémité est maintenue à la température ordinaire. Les conditions sont celles du 1^{er} cas, B. La composition du mélange gazeux doit être la même que si le tube tout entier était porté à la température du point le plus chaud. M. Pélabon a trouvé, en effet, que cette composition correspondait à $\rho = 0,057$, tandis qu'un tube chauffé en entier à 250° lui a donné $\rho = 0,059$.

2^o Prenons un tube dont les deux extrémités, inégalement chaudes, ont des températures très supérieures à 270° ; ce tube ne contient au début que du sélénium et de l'hydrogène ; les conditions sont celles du 3^e cas, C ; la composition finale du mélange gazeux, indépendante de la température de l'extrémité chaude, doit être la même que si le tube tout entier était porté à la température de l'extrémité froide.

Supposons, par exemple, que l'extrémité froide soit à 530° et l'extrémité chaude à 680° ; on trouve que la composition finale du mélange gazeux correspond à $\rho = 0,3608$. Pour un tube chauffé entièrement à 530°, on trouve sensiblement le même nombre : $\rho = 0,3597$, tandis que le tube chauffé entièrement à 680° donne $\rho = 0,3920$, nombre très supérieur au précédent.

3^o Prenons, enfin, un tube dont une extrémité est maintenue à la température ordinaire, tandis que l'autre extrémité est portée à des températures variant entre 500° et 700°.

Nous nous trouverons dans les conditions du 2^o cas ; la composition finale du mélange gazeux, indépendante de la température du point le plus chaud, doit être celle qui correspond au point le plus bas de la courbe *ff'* ; c'est ce que l'expérience vérifie.

Des considérations semblables de tout point à celles que nous avons exposées au sujet d'un composé endothermique gazeux dont un composant est fixe peuvent être développées au sujet d'un composé exothermique fixe dont les composants sont gazeux ; il suffit d'intervertir, dans ce qui précède, les mots combinaison et dissociation.

Ces considérations peuvent s'étendre également à certains phénomènes de double décomposition étudiés par H. Sainte-Claire-Deville (1).

L'hydrogène passant au rouge sur de l'oxyde de zinc, parfaitement

(1) H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLIII, p. 477 ; 1855.

fixe à cette température, peut le transformer, avec absorption de chaleur, en vapeur d'eau et vapeur de zinc ; inversement, ce dernier mélange peut redonner de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc ; selon les conditions de température et de pression et selon la composition du mélange gazeux, on observera la première ou la seconde réaction ; un courant très lent d'hydrogène, passant sur de l'oxyde de zinc amorphe contenu dans un tube qu'un four à réverbère porte au rouge vif, transporte cet oxyde, par volatilisation apparente, et le dépose, à l'état cristallisé, dans les régions moins chaudes du tube.

Par un phénomène de *minéralisation* analogue ⁽¹⁾ l'hydrogène, passant sur du sulfure de zinc amorphe, le déplace et le transforme en cristaux hexagonaux (Wurtzite).

Enfin, des phénomènes purement physiques, tels que la vaporisation d'un solide ou d'un liquide, donnent lieu à des observations analogues.

Aux températures où l'on observe d'ordinaire la vaporisation des liquides tels que l'eau, l'alcool, on peut considérer le frottement relatif à cette transformation comme ayant une valeur absolue négligeable ; dès lors, quelles que soient les températures des divers points d'une enceinte qui contient un liquide et sa vapeur, les conditions sont celles du 3^e cas, C ; la tension finale de la vapeur dans l'enceinte sera la même que si l'enceinte tout entière était portée à la température du point le plus froid ; c'est dans la région froide que le liquide sera entièrement condensé ; cette proposition constitue l'une des formes du *principe de Watt*.

La condensation de la vapeur de phosphore à l'état de phosphore blanc se conforme à cette loi ; il n'en est point de même de la condensation de la vapeur de phosphore à l'état de phosphore rouge ; ici, le frottement a une valeur très notable et permet d'observer des états de faux équilibre ; à la température ordinaire, la vapeur de phosphore ayant la tension de vapeur saturée du phosphore blanc, qui surpasse de beaucoup la tension de vapeur saturée du phosphore rouge, demeure cependant à l'état de faux équilibre, *du moins dans l'obscurité* ; comme il arrive en bien des cas, la lumière atténuée le frottement et provoque la condensation de la vapeur à l'état de phosphore rouge ; elle provoque, en outre, la transformation directe du phosphore blanc en phosphore rouge, mais cette transformation ne nous occupe pas pour le moment.

Ces phénomènes nous font prévoir la possibilité de réaliser une enceinte remplie de vapeur de phosphore à une haute tension et inéga-

(1) H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE ET L. TROOST, *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. V, p. 118 ; 1865.

lement chauffée, dans laquelle le phosphore se condenserait, à l'état de phosphore rouge, ailleurs que sur les parois les plus froides de l'enceinte; c'est l'expérience qu'ont réalisée MM. Troost et Hautefeuille (1); elle est d'autant plus convaincante que la condensation du phosphore blanc, phénomène pour lequel le frottement est négligeable, se produit en même temps sur les parois les plus froides de l'enceinte.

Voici cette expérience :

Du phosphore blanc est chauffé à 500° environ dans la partie centrale d'un tube de verre dont les deux extrémités sont maintenues l'une à 350° C (vapeur de mercure bouillant) et l'autre à 324° C (vapeur de bromure de mercure). Au bout d'une heure trente minutes, la portion du tube portée à 350° présentait un enduit rouge orangé, uniforme et translucide, tandis que l'autre extrémité, maintenue à 324°, n'en présentait pas la moindre trace; on n'y voyait que quelques gouttes de phosphore blanc liquide.

Dans une autre série d'expériences, MM. Troost et Hautefeuille ont porté l'une des extrémités à 440° C (vapeur de soufre bouillant sous la pression atmosphérique) et l'autre extrémité à 420° (vapeur de soufre bouillant sous la pression de 0^m,470 de mercure); au bout de quinze à vingt minutes, ils ont constaté l'existence d'un bel enduit rouge dans l'extrémité portée à 440°, et tout au plus d'une couche jaune extrêmement ténue dans l'extrémité portée à 420°.

La transformation des vapeurs d'acide cyanique en cyamélide solide donne lieu à des observations analogues, dues également à MM. Troost et Hautefeuille; tandis que cette vapeur se transforme en cyamélide au bout de quelques heures à 250° C et en quelques minutes à 350° C, elle résiste pendant plusieurs jours à la température ordinaire.

Si, dans un espace dont une partie est portée à la température de 350°, tandis que le reste est maintenu à 100°, on fait arriver des vapeurs d'acide cyanique, ces vapeurs se condensent à l'état de cyamélide sur les parois chauffées à 350°, et la tension des vapeurs d'acide cyanique prend la valeur de 1.200 millimètres, qui est celle de la tension de vapeur saturée de cyamélide à 350°. L'équilibre qui s'établit est le même que si l'enceinte tout entière était portée à la température de son point le plus chaud.

Nous venons d'étudier, dans un certain nombre de cas, l'état stationnaire qui s'établit, au bout d'un certain temps, dans une enceinte dont les diverses parties sont inégalement chaudes; nous avons supposé que

(1) L. TROOST ET P. HAUTEFEUILLE, *Étude sur les transformations isomériques et allotropiques* (Annales de l'École normale supérieure, 2^e série, t. II, p. 253; 1873).

cet état stationnaire était un état d'équilibre ; il n'en est pas toujours ainsi ; l'enceinte considérée peut être le siège d'un cycle de transformations qui se répètent indéfiniment.

Un exemple très simple de ce dernier cas nous est fourni par un récipient dont la partie chaude renferme un liquide volatil, de l'eau par exemple, et dont la partie froide est un tube, vertical ou incliné, qui surmonte la chaudière ; le liquide, condensé dans le réfrigérant, retombe indéfiniment dans la chaudière pour y être volatilisé de nouveau. Dans ce cas, pour discuter l'état stationnaire qui s'établit dans le système, il ne suffit plus de considérer le frottement, il faut tenir compte de la viscosité, comme nous l'allons faire au Chapitre suivant.

CHAPITRE III

VITESSE DES RÉACTIONS

§ 1. — *Vitesse des réactions ; influence de la température sur la viscosité.*

Nous avons vu que, dans la *région de combinaison*, située au-dessous de la ligne [Chapitre II, égalité (16)] :

$$(1) \quad \frac{\partial \Pi (P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma (P, \alpha, T) = 0,$$

on a forcément :

$$\alpha' = \frac{d\alpha}{dt} > 0;$$

que, dans la *région de dissociation*, située au-dessous de la ligne [Chapitre II, égalité (15)] :

$$(2) \quad \frac{\partial \Pi (P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma (P, \alpha, T) = 0,$$

on a forcément

$$\alpha' = \frac{d\alpha}{dt} < 0;$$

enfin, que dans la *région des faux équilibres*, caractérisée par les conditions [Chapitre II, conditions (12)] :

$$(3) \quad \gamma (P, \alpha, T) \leq - \frac{\partial \Pi (P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leq - \gamma (P, \alpha, T),$$

on a forcément

$$\alpha' = \frac{d\alpha}{dt} = 0.$$

Prenons le système dans des conditions telles que $\frac{dx}{dt}$ diffère de 0 ; nous pourrions écrire l'égalité [Chapitre II, égalité (11)] :

$$(4) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, T, \alpha') - g(P, \alpha, T, \alpha') \frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0.$$

Si l'on se trouve dans la *région de combinaison*, où α' est positif, on pourra remplacer l'égalité précédente par l'égalité :

$$(5) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, T, \alpha') - g(P, \alpha, T, \alpha') = 0.$$

Si l'on trouve dans la *région de dissociation*, où α' est négatif, on pourra remplacer l'égalité (4) par l'égalité suivante :

$$(6) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, T, \alpha') + g(P, \alpha, T, \alpha') = 0.$$

Lorsqu'on veut déterminer la vitesse de transformation du système, on commence par examiner si les conditions initiales du système placent le point figuratif dans la région de combinaison ou dans la région de dissociation, et l'on fait alors usage soit de l'égalité (5) soit de l'égalité (6).

Pour pousser plus loin l'étude de ces égalités, nous ferons certaines **HYPOTHÈSES** :

1^o Nous savons que la fonction $g(P, \alpha, T, \alpha')$ tend vers une limite finie et négative $\gamma(P, \alpha, T)$ lorsque α' tend vers 0 ; nous admettrons que la fonction $g(P, \alpha, T, \alpha')$ ne dépend pas de α' , cas auquel on a sans cesse :

$$(7) \quad g(P, \alpha, T, \alpha') = \gamma(P, \alpha, T).$$

2^o Nous savons que la fonction $\varphi(P, \alpha, T, \alpha')$ s'annule avec α' et est toujours de signe contraire à α' ; nous admettrons que l'on a :

$$(8) \quad \varphi(P, \alpha, T, \alpha') = \Phi(P, \alpha, T) \alpha',$$

$\Phi(P, \alpha, T)$ étant une fonction essentiellement négative.

Ces hypothèses sont les plus simples que nous puissions faire sur les fonctions $g(P, \alpha, T, \alpha')$, $\varphi(P, \alpha, T, \alpha')$; elles sont assurément vérifiées tant que la valeur absolue de la vitesse de modification $\frac{dx}{dt} = \alpha'$ est petite ; le sont-elles encore lorsque cette valeur absolue devient

notable? les progrès ultérieurs de la physique expérimentale pourront seuls nous renseigner à cet égard.

Moyennant les hypothèses (7) et (8), l'égalité (5), vérifiée en tout point de la *région de combinaison*, devient :

$$(9) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial x} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)},$$

tandis que l'égalité (6), vérifiée en tout point de la *région de dissociation*, devient :

$$(10) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial x} H(P, \alpha, T) + \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)}.$$

L'égalité (9) nous montre que $\frac{dx}{dt}$, positif dans la *région de combinaison*, tend vers 0 lorsque le point figuratif tend vers la ligne, définie par l'équation

$$(1) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

qui sépare cette région de la *région des faux équilibres*; l'égalité (10) nous montre que $\frac{dx}{dt}$, négatif dans la *région de dissociation*, tend vers 0 lorsque le point figuratif tend vers la ligne, définie par l'équation

$$(2) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

qui sépare cette région de la *région des faux équilibres*.

On ne saurait trop insister sur les différences essentielles qui séparent la théorie précédente de la théorie du mouvement des systèmes, telle que l'enseigne la dynamique.

Lorsque l'on considère un système dépendant d'une variable x , et dont la force vive varie avec x , l'équation du mouvement du système a pour objet immédiat de déterminer $\frac{d^2x}{dt^2}$ lorsque l'on connaît, non seulement l'état du système à l'instant t et l'action extérieure qui le sollicite à cet instant, mais encore la valeur de $\frac{dx}{dt}$, c'est-à-dire la vitesse des divers points du système à cet instant.

Au contraire, la théorie de la modification d'un système, lorsqu'on néglige les variations de force vive que ce système peut éprouver, nous montre que la vitesse de transformation $\frac{dx}{dt}$ est déterminée à un instant donné lorsque l'on connaît, à cet instant, l'état du système et l'action extérieure qui le sollicite. La notion d'inertie ne s'étend pas à de semblables modifications.

Dans le premier cas, un système soumis à l'action d'une force extérieure peut, sous l'action de cette force, parvenir à un état d'équilibre, avec une vitesse finie et, dans ce cas, il ne demeure point dans cet état, mais le transgresse ; ainsi un pendule lorsque, au cours de ses oscillations, il passe par la verticale.

Dans le second cas, un système qui s'approche d'un état d'équilibre a certainement une vitesse qui tend vers 0 ; s'il parvient à cet état, il y parvient avec une vitesse nulle et y demeure ; nous n'avons ici rien d'analogue à ce qu'expriment, dans la langue vulgaire, les mots *vitesse acquise*.

L'expérience nous apprend que la valeur absolue de la vitesse d'une réaction donnée croît extrêmement lorsqu'on élève la température ; ainsi, selon M. Berthelot ⁽¹⁾, la vitesse de transformation d'un alcool en éther par un acide est 22.000 fois plus grande à + 200° C qu'au voisinage de + 7° C. Ces résultats de l'expérience nous conduisent à énoncer l'hypothèse suivante :

La valeur absolue de la fonction $\Phi(P, \alpha, T)$, grande à basse température, devient extrêmement petite lorsque la température s'élève suffisamment.

Cette hypothèse est analogue à celle qu'au chapitre précédent, nous avons faite au sujet de la fonction $\gamma(P, \alpha, T)$; en l'une comme en l'autre, le sens des mots : *température basse, température élevée*, doit être précisé pour chaque réaction particulière.

§ 2. — Refroidissement lent. — Refroidissement brusque.

Considérons un système porté à une température élevée où la fonction $\gamma(P, \alpha, T)$ a une très petite valeur absolue ; le système est dans un état d'équilibre très voisin d'un équilibre véritable ; abaissons-en la température et demandons-nous ce qui se produira selon la rapidité plus ou moins grande de ce refroidissement.

⁽¹⁾ BERTHELOT. *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. II, p. 93.

Commençons par nous demander si le point figuratif du système pénétrera tout d'abord dans la région de dissociation ou dans la région de combinaison.

Deux cas sont à distinguer :

1^o *Composé exothermique.* — Au début de la modification, on a $\frac{dT}{dt} < 0$; si l'on avait, en même temps, $\frac{dx}{dt} < 0$, le point figuratif descendrait de droite à gauche et pénétrerait dans la région de combinaison, ce qui est incompatible avec l'inégalité $\frac{dx}{dt} < 0$. On est donc tenu de supposer que $\frac{dx}{dt}$ est tout d'abord positif, ce qui ne se peut que si le point figuratif pénètre dans la région de combinaison.

2^o *Composé endothermique.* — Au début de la modification, on a $\frac{dT}{dt} < 0$; si l'on avait, en même temps, $\frac{dx}{dt} > 0$, le point figuratif monterait de droite à gauche et pénétrerait dans la région de dissociation, ce qui est incompatible avec l'inégalité $\frac{dx}{dt} > 0$. On est donc tenu de supposer que $\frac{dx}{dt}$ est tout d'abord négatif, ce qui ne se peut que si le point figuratif pénètre dans la région de dissociation.

Le point figuratif demeurant dans une région de transformation, $\frac{dx}{dt}$ gardera une valeur finie et un signe invariable; demandons-nous à quel moment cette modification, de sens bien déterminé, sera interrompue, ce qui ne pourra avoir lieu qu'au moment où le point figuratif quittera la région de transformation où il se trouve pour pénétrer dans la région des faux équilibres.

1^o *Composé exothermique.* — Le point figuratif est dans la région de combinaison; $\frac{dx}{dt}$ est positif; $\frac{dT}{dt}$ est négatif par hypothèse; le point figuratif P monte constamment de droite à gauche; pour qu'il quitte la région de combinaison, il faut et il suffit qu'il atteigne en τ la ligne fMf' (fig. 23).

2^o *Composé endothermique.* — Le point figuratif est dans la région de dissociation; $\frac{dx}{dt}$ est négatif; $\frac{dT}{dt}$ est négatif par hypothèse; le point figuratif P descend constamment de droite à gauche; pour qu'il quitte la région de dissociation, il faut et il suffit qu'il atteigne en τ la ligne fMf' (fig. 24).

Supposons, tout d'abord, que le refroidissement du système soit *inf-*

niment lent; on pourra admettre que l'état du système, à chaque température, diffère infiniment peu d'un état d'équilibre; la trajectoire du

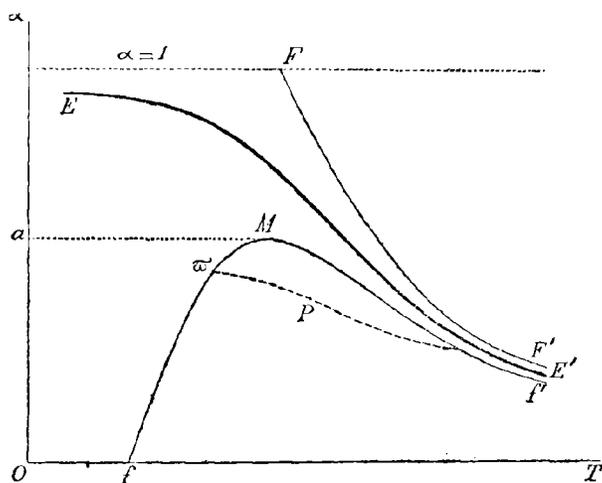


FIG. 23.

point figuratif, tandis qu'il se trouve dans la région de transformation, différera extrêmement peu de la partie $f'M$ de la ligne limite qui

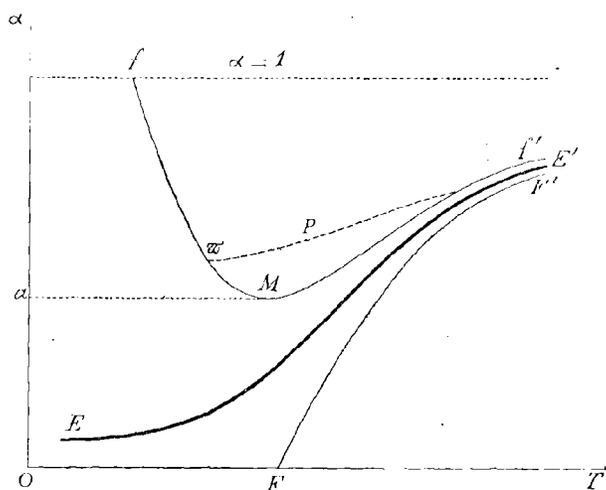


FIG. 24.

sépare cette région de la région des faux équilibres; arrivé au point M, le point figuratif pénétrera dans la région des faux équilibres; à partir

de ce moment, $\frac{dz}{dt}$ sera égal à 0 ; la valeur de z demeurera invariable et égale à l'ordonnée a du point M (fig. 23 et 24).

Ainsi, si un système a été porté à une très haute température, puis refroidi avec une extrême lenteur, sa composition finale est indépendante de la température à laquelle il a été porté ; si le système renferme un composé exothermique, cette composition finale est celle qui correspond au point le plus élevé M (fig. 23) de la courbe fMf' ; si le système renferme un composé endothermique, cette composition est celle qui correspond au point le moins élevé M (fig. 24) de la courbe fMf' .

Supposons maintenant que le refroidissement soit très rapide ; soit t_0 l'instant où ce refroidissement a commencé à se produire ; soit t_1 l'instant où le point figuratif a pénétré dans la région des faux équilibres ; aux instants postérieurs à t_1 , le système garde la composition α_1 qu'il avait à cet instant.

S'il s'agit d'un composé exothermique, entre les instants t_0 et t_1 , le point figuratif se trouvait dans la région de combinaison ; on pouvait à chaque instant écrire l'égalité (9), en sorte que l'on a :

$$(11) \quad \alpha_1 - \alpha_0 = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\frac{\partial}{\partial z} \Pi(P, z, T) - \gamma(P, z, T)}{\Phi(P, z, T)} dt.$$

S'il s'agit d'un composé exothermique, entre les instants t_0 et t_1 , le point figuratif se trouvait dans la région de dissociation ; on pouvait à chaque instant écrire l'égalité (10), en sorte que l'on a

$$(12) \quad \alpha_1 - \alpha_0 = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\frac{\partial}{\partial z} \Pi(P, z, T) + \gamma(P, z, T)}{\Phi(P, z, T)} dt.$$

Supposons que $(t_1 - t_0)$ soit très petit par rapport à la valeur absolue que prend $\Phi(P, z, T)$ à l'instant t_0 ; comme la valeur absolue de $\Phi(P, z, T)$ croît rapidement lorsque T diminue, $(t_1 - t_0)$ sera très petit par rapport à la valeur absolue de $\Phi(P, z, T)$ à un instant quelconque t , intermédiaire entre t_0 et t_1 ; $(\alpha_1 - \alpha_0)$ aura alors une très petite valeur absolue ; après le refroidissement, le système aura sensiblement la même composition qu'avant le refroidissement.

La conclusion que nous venons d'énoncer n'est légitime qu'autant que $(t_1 - t_0)$ est très petit par rapport à la valeur absolue que prend la fonction $\Phi(P, z, T)$ dans l'état initial du système ; or, cette valeur abso-

lue décroît rapidement lorsque la température s'élève ; la proposition précédente exige que le refroidissement soit d'autant plus brusque que la température initiale est plus élevée.

Le refroidissement très brusque apparaît donc comme une méthode propre à étudier la constitution chimique d'un système à température très élevée ; nous avons justifié ce procédé en supposant le système maintenu sous pression constante ; des considérations analogues s'appliquent à un système maintenu sous volume constant.

La méthode du refroidissement brusque a été employée par M. G. Lemoine pour étudier la dissociation de l'acide iodhydrique ; par M. Ditté et par M. Pélabon, pour suivre la formation de l'acide sélénydrique. Ainsi, M. Pélabon sort brusquement du fourneau où il a été chauffé le tube qui contient le système étudié, et il tourne en fronde ce tube, afin d'en activer le refroidissement.

Sous sa forme typique, la méthode du refroidissement brusque ne s'applique pas aisément aux températures très élevées ; on se contente alors de faire *écouter rapidement* le mélange gazeux d'une région chaude à une région froide ; dans ces conditions, la précision atteinte est beaucoup moindre que dans les conditions où opère M. Pélabon ; on peut demander à cette méthode des renseignements qualitatifs, mais point de données quantitatives ; H. Sainte-Claire-Deville l'a employée pour mettre en évidence la dissociation de l'eau et de l'acide carbonique ; en commun avec H. Debray, il en a fait usage pour recueillir l'acide hyperruthénique qui se forme à haute température par l'action de l'oxygène sur le bioxyde de ruthénium ; MM. Troost et Hautefeuille s'en sont servi pour reconnaître et recueillir le trichlorure de silicium obtenu en faisant passer du tétrachlorure de silicium sur du silicium ; le sous-fluorure de silicium obtenu en faisant passer du tétrafluorure sur du silicium ; le protochlorure de platine obtenu en faisant passer du chlore sur du platine. On doit y rattacher le procédé qui consiste à aspirer avec une trompe les gaz d'une flamme (H. Sainte-Claire-Deville) ou d'un haut fourneau (L. Cailletet), que l'on désire étudier.

Sous ces formes directes, la méthode du refroidissement ne peut être appliquée avec une brusquerie assez grande pour fournir des renseignements sur les réactions chimiques produites aux températures extrêmement élevées. H. Sainte-Claire-Deville a montré qu'au sein d'un système gazeux où jaillissent des *étincelles électriques* étaient réalisées des conditions qui assuraient le passage soudain du gaz d'une température extrêmement élevée à la température ordinaire. M. Perrot ⁽¹⁾, en fai-

(1) PERROT, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 351 ; 1858.

sant passer rapidement de grandes masses d'eau entre les étincelles multipliées d'un courant d'induction, avait obtenu une décomposition partielle de la vapeur d'eau en ses éléments. H. Sainte-Claire-Deville⁽¹⁾ n'hésita pas à voir dans cette expérience l'analogue de l'expérience de Grove : l'étincelle, trait de feu dont la température est extrêmement élevée, dissocie la vapeur d'eau comme le fait la sphère de platine de Grove ; l'oxygène et l'hydrogène mis en liberté sont brusquement refroidis par le contact des gaz froids qui environnent l'étincelle ; ramenés ainsi à une température où ils demeurent à l'état de faux équilibre, ils ne peuvent échapper à l'observation.

Ainsi interprété, le rôle d'une série d'étincelles électriques paraît très clair et l'on s'explique fort bien les réactions chimiques que peut produire une telle série d'étincelles en traversant un mélange gazeux.

Elle peut détruire un composé exothermique ; dans les expériences de M. Perrot, la vapeur d'eau est détruite ; elle décompose l'acide carbonique en oxyde de carbone et oxygène. Elle peut déterminer la formation d'un composé endothermique ; elle transforme partiellement l'oxygène en ozone ; éclatant entre des pointes de charbon dans l'hydrogène, elle provoque, comme Morren⁽²⁾ l'a montré dès 1859, la formation d'un carbure d'hydrogène qui est, comme M. Berthelot⁽³⁾ l'a reconnu en 1862, de l'acétylène, corps dont la formation absorbe une grande quantité de chaleur.

C'est pour vérifier cette féconde interprétation du rôle chimique joué par une série d'étincelles électriques que H. Sainte-Claire-Deville⁽⁴⁾ imagina l'appareil à tubes chaud et froid, dont la description se trouve dans tous les traités de chimie.

L'appareil à tubes chaud et froid a permis à H. Sainte-Claire-Deville de mettre en évidence la dissociation qu'éprouvent, à très haute température, certains composés exothermiques : l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique ; il a permis à MM. Troost et Hautefeuille⁽⁵⁾ de mettre en évidence la formation, à température très élevée, de certains composés endothermiques : l'ozone, l'eau oxygénée, l'oxyde d'argent.

⁽¹⁾ H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *Bibliothèque Universelle, Archives*, Nouvelle période, t. VI, p. 267 ; 1859.

⁽²⁾ MORREN, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 342 ; 1859.

⁽³⁾ BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. LIV, p. 940 ; 1862.

⁽⁴⁾ H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *Leçons sur la dissociation. (Leçons de la Société chimique, t. IV, p. 316.)*

⁽⁵⁾ TROOST ET HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 749 ; 1871.

CHAPITRE IV

LES EXPLOSIONS

§ 1. -- *Stabilité des états de faux équilibre.*

Prenons, pour fixer les idées, un système maintenu sous une pression normale, uniforme et constante P .

La ligne des équilibres véritables est définie par l'équation [Chapitre II, égalité (14)]:

$$(1) \quad \frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) = 0.$$

Admettons que l'on ait, dans tout le champ des valeurs des variables, l'inégalité [Chapitre II, inégalité (13)]:

$$(2) \quad \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} H(P, \alpha, T) > 0.$$

Nous avons alors le droit d'énoncer les propositions suivantes, qui ont été démontrées au Chapitre II, § 1 :

Lorsque le point figuratif de l'état du système se trouve dans la *région des faux équilibres*, caractérisée par les conditions [Chapitre II, conditions (12)]:

$$(3) \quad \gamma(P, \alpha, T) \leq - \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leq - \gamma(P, \alpha, T),$$

on a forcément :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0.$$

Lorsque le point figuratif se trouve dans la *région de combinaison*, où l'on a :

$$(4) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) < 0,$$

on a forcément :

$$\frac{dx}{dt} > 0.$$

Lorsque le point figuratif se trouve dans la *région de dissociation*, où l'on a :

$$(5) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) > 0,$$

on a forcément :

$$\frac{dx}{dt} < 0.$$

Ces principes nous fournissent immédiatement la démonstration de la proposition suivante :

Si le point figuratif est situé dans la région des faux équilibres, à une distance finie des deux lignes [Chapitre II, égalités (15) et (16)] :

$$(6) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

$$(7) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

qui délimitent cette région, l'équilibre du système est indifférent.

Supposons, en effet, que l'on écarte infiniment peu le système de son état initial ; le point figuratif demeurera dans la région des faux équilibres ; on aura donc, après cette perturbation, $\frac{dx}{dt} = 0$, et le système demeurera dans son nouvel état.

Il nous suffit désormais de discuter la stabilité des états d'équilibre dont le point figuratif est sur l'une des lignes (6) et (7) : à un tel état d'équilibre, nous donnerons le nom d'*état limite de faux équilibre*, ou de *faux équilibre limite*.

Nous discuterons, tout d'abord, la *stabilité isothermique des états limites de faux équilibre* ; à cet égard, nous pouvons énoncer la proposition suivante :

Si la température du système troublé est maintenue invariable, tout état de faux équilibre limite est stable ou indifférent.

Prenons, par exemple, un état de faux équilibre dont le point figuratif se trouve sur la ligne :

$$(7) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

qui sépare la région des faux équilibres de la région de combinaison ; soit $M_0 (x_0, T_0)$ ce point figuratif.

Troublons infiniment peu l'état du système, de manière que le point figuratif vienne en $M_1 (x_1, T_1)$; trois cas sont à distinguer :

1° On a :

$$\frac{\partial H (P, x_1, T_1)}{\partial x_1} - \gamma (P, x_1, T_1) > 0.$$

Le point M_1 est à l'intérieur de la région des faux équilibres ; on a alors $\frac{dx}{dt} = 0$; l'état du système demeure invariable ; pour un tel dérangement, l'équilibre du système est indifférent.

2° On a :

$$\frac{\partial H (P, x_1, T_1)}{\partial x_1} - \gamma (P, x_1, T_1) = 0.$$

Le point M_1 est sur la courbe (7) ; il représente encore un état de faux équilibre ; on a $\frac{dx}{dt} = 0$, et l'équilibre du système est indifférent pour de semblables dérangements.

3° On a :

$$\frac{\partial H (P, x_1, T_1)}{\partial x_1} - \gamma (P, x_1, T_1) < 0.$$

Le point M_1 est dans la région de combinaison ; on a alors $\frac{dx}{dt} > 0$; comme la température T est maintenue invariable, le point figuratif s'élève sur une parallèle à l'axe Ox ; il se rapproche donc de la ligne (7), dont il avait été écarté ; l'équilibre est stable.

Des démonstrations analogues s'appliqueraient à un faux équilibre limite représenté par un point de la courbe (6).

Si les modifications que le système est susceptible d'éprouver ne sont plus isothermiques, il faut, pour pouvoir discuter la stabilité ou l'instabilité des faux équilibres limites, se donner la loi de variation de la température. Le cas le plus intéressant est celui où l'on suppose le système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur, et la modification *adiabatique*.

En général, la quantité de chaleur dQ dégagée dans une modification élémentaire sous pression constante du système est donnée par l'égalité :

$$(8) \quad dQ = - (R_x dx + C dT),$$

\mathcal{R}_α et C ayant les valeurs suivantes, données par les égalités (10) du Chapitre II :

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} E\mathcal{R}_\alpha = \frac{\partial H}{\partial \alpha} - T \frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T}, \\ EC = -T \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}. \end{array} \right.$$

On sait, en outre, que l'on a :

$$(10) \quad C > 0.$$

Une modification adiabatique sera caractérisée par l'égalité :

$$(11) \quad CdT + \mathcal{R}_\alpha d\alpha = 0.$$

Supposons le système dans un état initial qui est un état limite de faux équilibre et que représente le point M_0 ; dérangeons-le infiniment peu, de manière à l'amener en un nouvel état représenté par le point M_1 ; si le point M_1 est intérieur à la région des faux équilibres, le système dérangé ne peut éprouver aucune nouvelle modification; supposons que le point M_1 ne soit pas intérieur à la région des faux équilibres et demandons-nous si, à partir de l'état représenté par ce point, le système peut éprouver une modification adiabatique.

Premier cas. — Imaginons que le point M_0 soit un point de la ligne définie par l'équation :

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0;$$

$\gamma(P, \alpha, T)$ étant négatif, le point M_0 et le point M_1 seront dans la région où l'on a :

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} > 0.$$

Dès lors, à partir du point M_1 , le système ne pourra éprouver que des modifications pour lesquelles on ait :

$$\alpha' < 0.$$

Mais, en outre, pour qu'une modification adiabatique finie puisse se produire à partir de l'état représenté par le point M_1 , il faut que la ligne figurative de cette modification ne pénètre pas à l'intérieur de la région des faux équilibres.

En la région des faux équilibres, on a :

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) > 0.$$

tandis qu'au point M_1 , le premier membre de l'inégalité précédente est infiniment petit ; donc, pour qu'une modification adiabatique soit possible à partir de l'état représenté par le point M_1 , il faut que la quantité :

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T)$$

ne commence pas par décroître ; toute modification adiabatique finie sera impossible à partir de l'état M_1 , si l'on a, au début :

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \right) \alpha' + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right) \frac{dT}{dt} < 0.$$

Mais l'égalité (11) donne :

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{R_\alpha}{C} \alpha'$$

et comme C est positif, l'inégalité précédente peut s'écrire :

$$\left[C \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \right) - R_\alpha \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right) \right] \alpha' < 0.$$

D'ailleurs, les modifications où α' serait positif étant déjà reconnues impossibles, il suffit, pour que toute modification adiabatique soit impossible, que cette inégalité ait lieu pour les valeurs négatives de α' , c'est à-dire que l'on ait :

$$(12) \quad C \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \right) - R_\alpha \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right) > 0.$$

Ainsi, un état de faux équilibre en lequel l'égalité :

$$(6) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0$$

est vérifiée sera un équilibre stable, si le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur et si, en cet état, l'inégalité (12) est vérifiée.

On démontrerait de même qu'un état de faux équilibre limite en lequel l'égalité:

$$(7) \quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) = 0$$

est vérifiée est un état d'équilibre stable si le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur et si, en cet état, l'inégalité:

$$(13) \quad C \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \right) - \mathfrak{R}_\alpha \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right) > 0$$

est vérifiée.

On peut énoncer les conditions précédentes sous une forme géométrique qui les rend d'une application facile. A une température T, correspond (si $\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2}$ est constamment positif) un seul état de véritable équilibre μ ; la région des faux équilibres relatifs à cette température T s'étend, au-dessous du point μ , jusqu'au point M_0 et, au-dessus du point μ , jusqu'au point M'_0 .

Au point M_0 , traçons un segment ayant pour coefficient angulaire $\frac{d\alpha}{dT}$ la valeur prise, en ce point, par le rapport $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$; prenons la portion ascendante de ce segment; si cette portion ascendante pénètre dans la région des faux équilibres, le point M_0 représente un équilibre stable pour le système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur.

Au point M'_0 , traçons un segment ayant pour coefficient angulaire $\frac{d\alpha}{dT}$ la valeur prise, en ce point, par le rapport $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$; prenons la portion descendante de ce segment; si cette portion descendante pénètre dans la région des faux équilibres, le point M'_0 représente un équilibre stable pour le système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur.

Cette règle s'applique sans peine lorsque les lignes ff' , FF' , qui bornent la région des faux équilibres, sont supposées tracées.

Supposons, en premier lieu, qu'il s'agisse d'un composé exothermique; la ligne EE' des équilibres véritables, les lignes FF' , ff' qui limitent la région des faux équilibres ont la forme indiquée dans la fig. 25; la ligne FF' descend constamment de gauche à droite; la ligne ff' monte d'abord de gauche à droite jusqu'au point M (\bar{c} , a), puis descend.

\mathcal{R}_α est négatif ; la ligne menée par un point du plan et ayant pour coefficient angulaire la valeur prise, en ce point du plan, par la quantité $\frac{\alpha\alpha}{dT} = -\frac{C}{\mathcal{R}_\alpha}$, monte de gauche à droite et a une inclinaison finie.

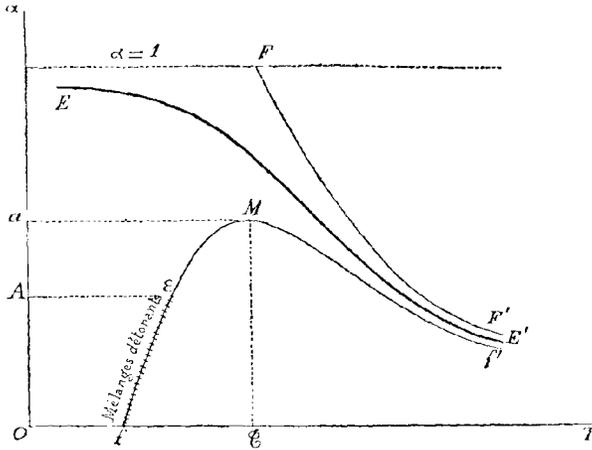


FIG. 23.

En tout point de la ligne FF' , la partie descendante de cette ligne pénètre assurément dans la région des faux équilibres; les faux équilibres limites représentés par les divers points de la ligne FF' sont assurément stables.

En tous points de la ligne Mf' la partie ascendante de la ligne qui a pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathcal{R}_\alpha}$ pénètre également dans la région des faux équilibres; les états limites de faux équilibres représentés par les divers points de cette ligne sont stables.

Il en est assurément de même pour les points de la ligne fM qui sont suffisamment voisins du point M ; en est-il de même pour tous les points de la ligne fM ?

Il peut arriver qu'en tous les points de la ligne fM , le coefficient angulaire de la tangente à cette ligne soit inférieur à $-\frac{C}{\mathcal{R}_\alpha}$; dans ce cas, tous les états limites de faux équilibre seront stables, si le système est maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur.

Il peut arriver, au contraire, qu'il existe sur l'arc fM un point ϵ où la tangente à cet arc ait pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathcal{R}_\alpha}$; dans ce cas,

les états limites de faux équilibre représentés par divers points de la ligne $f\epsilon$ seront instables, si le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur ; tous les autres états limites d'équilibre seront stables.

Si nous prenons un système en équilibre dans un état représenté par un point de la ligne $f\epsilon$; si nous l'enfermons dans une enceinte imperméable à la chaleur, et si nous lui faisons subir un dérangement infiniment petit, il pourra subir une modification finie, qui sera forcément une combinaison et qui, forcément, élèvera sa température ; le système placé dans l'un des états représentés par les points de l'arc $f\epsilon$ constituera un *mélange détonant*.

On voit que le mélange des corps capables, par leur combinaison, d'engendrer un composé exothermique, peut fort bien n'être, en aucune circonstance, un mélange détonant. On voit aussi que, lors même qu'un semblable mélange est susceptible de détoner dans certaines circonstances, il deviendra incapable de détoner, si la valeur de α dans ce mélange surpasse l'ordonnée A du point ϵ ; un mélange détonant étant donné, on pourra toujours le rendre incapable de détoner en le mélangeant avec une proportion suffisante du produit auquel la détonation donnerait naissance.

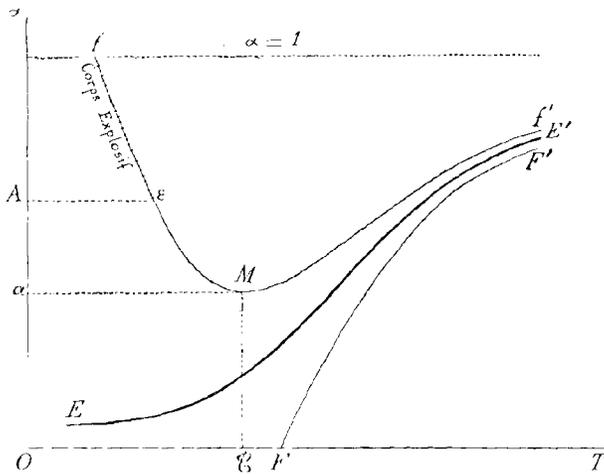


FIG. 26.

Supposons maintenant qu'il s'agisse d'un *composé exothermique*.

La ligne des équilibres véritables EE' , les lignes FF' , $f'f'$, qui limitent la région des faux équilibres, ont la disposition représentée par la *fig. 26* ; la ligne FF' monte constamment de gauche à droite ; la

ligne f' descend de gauche à droite jusqu'au point M et remonte ensuite.

La quantité \mathfrak{R}_α étant constamment positive et finie, la quantité $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$ est négative et finie; dès lors, on obtient sans peine les propositions suivantes :

S'il n'existe sur l'arc fM aucun point ε où la tangente à cet arc ait pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$, tous les états limites de faux équilibre seront stables, pourvu que le système soit maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur.

S'il existe sur l'arc fM un point ε où la tangente à cet arc ait pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$, les états limites de faux équilibre, représentés par les divers points de l'arc $f\varepsilon$, seront instables, si le système est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur; tous les autres états limites de faux équilibre seront stables dans ces conditions.

Si le système se trouve en équilibre dans un état représenté par un point de la ligne $f\varepsilon$, et s'il est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur, il suffira de lui imposer un dérangement infiniment petit pour qu'il éprouve une modification finie; cette modification sera nécessairement une dissociation; elle élèvera nécessairement la température du système; on dira alors que l'on a affaire à un *corps explosif*.

On voit qu'un composé endothermique peut fort bien n'être jamais explosif; un composé explosif cessera de l'être si le système renferme une proportion suffisante des corps auxquels sa décomposition donnerait naissance; il n'est explosif, en effet, que si la valeur de α dans le système surpasse l'abscisse Λ du point ε .

Tout ce que nous venons de dire au sujet d'un système maintenu sous pression constante peut se répéter d'un système maintenu sous volume constant, à la condition de remplacer, dans les raisonnements, les fonctions $H(P, \alpha, T)$, $\gamma(P, \alpha, T)$, $\varphi(P, \alpha, T, \alpha')$, par les fonctions $F(V, \alpha, T)$, $\Gamma(V, \alpha, T)$, $\psi(V, \alpha, T, \alpha')$; de substituer à la chaleur de formation sous pression constante \mathfrak{R}_α la chaleur de formation sous volume constant r_α ; à la capacité calorifique sous pression constante C , la capacité calorifique sous volume constant c .

Quelques faits d'expérience à l'appui de ce qui précède :

Tout d'abord, nous avons vu qu'un état limite de faux équilibre était toujours stable, si la température était maintenue constante, tandis qu'il pouvait devenir instable, si le système était maintenu dans une enceinte

impermeable à la chaleur. M. R. Pictet ⁽¹⁾ a, en effet, reconnu, dans ses recherches sur les points de réaction qui correspondent à de très basses températures, que l'on pouvait changer une réaction brusque, se produisant en masse, en une réaction lente et limitée, en enlevant par rayonnement la chaleur dégagée par la réaction.

Certains mélanges, formés par les éléments d'un composé exothermique, peuvent n'être jamais détonants; certains composés endothermiques peuvent n'être jamais explosifs; l'acide sélénhydrique, si bien étudié par M. Ditte et par M. Pélabon, offre un remarquable exemple de ce dernier cas; la ligne ff' , qui sépare la région des faux équilibres de la région de dissociation, représente, dans toute son étendue, des états d'équilibre stable; aussi M. Ditte et M. Pélabon ont-ils pu déterminer cette ligne par points, en recherchant l'état d'équilibre final auquel parvient un mélange, riche en acide sélénhydrique, maintenu très longtemps à une température fixe.

Le cyanogène, l'hydrogène arsénié ⁽²⁾ se comportent de même; on peut, sans faire détoner ces corps, qui sont énergiquement endothermiques, élever la température jusqu'à pénétrer dans la région de dissociation; l'hydrogène arsénié se trouve déjà en cette région à la température ordinaire; on ne parvient à faire détoner ces corps qu'en faisant usage de l'extrême élévation de température produite par la compression subite que détermine l'explosion d'une capsule au fulminate de mercure.

L'influence que les produits de la réaction exercent pour empêcher les explosions est généralement reconnue.

La forme des lignes ff' , FF' , dépend de la composition et de la nature du système; la présence d'un excès de l'un des corps composants, incapable de prendre part à la réaction, la présence d'un corps inerte déplacent et déforment ces lignes; ces présences modifient également la valeur du rapport $\frac{R_2}{C}$; leur influence porte surtout sur la valeur de C , qui s'en trouve augmentée notablement; on conçoit donc sans peine que l'introduction de tels corps dans le système puisse avoir pour effet de faire disparaître le point ε et de rendre non détonant un mélange qui était auparavant détonant, non explosif un composé qui était explosif.

En voici quelques exemples ⁽³⁾:

Trois volumes du gaz tonant formé par 1 volume d'oxygène et

⁽¹⁾ R. PICTET, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 814; 1892.

⁽²⁾ M. BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, t. I, pp. 106 et suiv.; (Paris, 1883).

⁽³⁾ M. BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 161.

2 volumes d'hydrogène cessent de s'enflammer lorsqu'ils sont mélangés avec 27 volumes d'oxygène, ou avec 24 volumes d'hydrogène, 18 volumes d'azote, 12 volumes d'oxyde de carbone, 9 volumes d'acide carbonique; 6 volumes de gaz ammoniac, ou d'acide chlorhydrique, ou d'acide sulfureux, empêchent également l'inflammation du mélange.

Trois volumes du gaz tonant formé par 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'oxyde de carbone cessent de s'enflammer lorsqu'ils sont mélangés avec 10 volumes d'oxyde de carbone, ou avec 29 volumes d'oxygène.

On peut nommer *mélange limite* un mélange pour lequel l'ordonnée A du point ϵ est égale à 0, s'il s'agit d'un mélange tonant susceptible de fournir un composé exothermique, et à 1, s'il s'agit d'un composé endothermique susceptible de se dissocier.

Dans un mélange gazeux d'oxygène et d'hydrogène dont la composition est voisine de la limite, et que l'on essaye d'enflammer au moyen d'étincelles électriques, se produisent de petites flammes disséminées, qui voltigent ou s'éteignent, selon que les faibles variations de composition du mélange imparfaitement homogène assurent la combustion ou la rendent impossible (1).

§ 2 — Accélération des réactions.

Nous allons maintenant, par une autre voie, pénétrer plus avant dans l'étude des réactions explosives.

Nous admettons les deux hypothèses exprimées par les égalités [Chapitre III, égalités (7) et (8)] :

$$(14) \quad g(P, \alpha, T, \alpha') = \gamma(P, \alpha, T),$$

$$(15) \quad \varphi(P, \alpha, T, \alpha') = \Phi(P, \alpha, T) \alpha'.$$

Dans la région de combinaison, la vitesse de la réaction est donnée par l'égalité [Chapitre III, égalité (9)] :

$$(16) \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)}.$$

(1) SCHLÖESING et DEMONDÉSIR — *apud*: H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *Leçons sur la dissociation*, p. 46, et BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 162.

On a d'ailleurs :

$$\frac{dx}{dt} > 0.$$

Dans la région de dissociation, la vitesse de réaction est donnée par l'égalité [Chapitre III, égalité (10)] :

$$(17) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} \Pi(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)}.$$

On a d'ailleurs :

$$\frac{dx}{dt} < 0.$$

Les deux égalités (16) et (17) peuvent se réunir en une seule :

$$(18) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} \Pi(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T) \frac{\alpha'}{|\alpha'|}}{\Phi(P, \alpha, T)}.$$

Enfin, dans la région des faux équilibres, où l'on a [Chapitre II, conditions (12)] :

$$(19) \quad \gamma(P, \alpha, T) \leq - \frac{\partial \Pi(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leq -\gamma(P, \alpha, T),$$

on a :

$$\frac{dx}{dt} = 0.$$

Évaluons maintenant l'accélération de la réaction.

La pression étant maintenue constante, l'égalité (18) donne :

$$(20) \quad \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{\Phi} \left[\left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right) \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right) \frac{dT}{dt} \right] - \frac{\frac{\partial \Pi}{\partial \alpha} - \gamma \frac{\alpha'}{|\alpha'|}}{\Phi^2} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \Phi}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right).$$

Dans le cas particulier où le point figuratif est infiniment voisin de l'une des deux lignes ff' , FF' qui limitent la région des faux équilibres, $\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \alpha} - \gamma \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right)$ est infiniment petit et l'égalité précédente se réduit à :

$$(21) \quad \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{\Phi} \left[\left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right) \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right) \frac{dT}{dt} \right].$$

Ces formules montrent que l'accélération de la réaction dépend de la loi selon laquelle la température varie avec le temps ; nous traiterons deux cas extrêmes :

1° *La température du système est maintenue constante ; dans ce cas, les termes en $\frac{dT}{dt}$ disparaissent au second membre d'équations (20) et (21) ; cette dernière, en particulier est réduit à :*

$$(22) \quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\Phi} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{dx}{dt} \right) \frac{d\alpha}{dt}$$

Supposons que le point figuratif de l'état considéré soit dans la région de combinaison ; $\alpha' = \frac{dx}{dt}$ est positif ; au contraire, la quantité

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T) \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)$$

est assurément négative.

Prenons, sur la ligne qui limite la région des faux équilibres, un point infiniment voisin du précédent, ayant la même abscisse T ; soit α_0 son ordonnée ; $(\alpha - \alpha_0)$ sera négatif ; or, nous aurons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha_0} H(P, \alpha_0, T) &= \frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) + \frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} (\alpha_0 - \alpha) \\ \gamma(P, \alpha_0, T) &= \gamma(P, \alpha, T) + \frac{\partial \gamma(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} (\alpha_0 - \alpha) \end{aligned}$$

D'ailleurs :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_0} H(P, \alpha_0, T) - \gamma(P, \alpha_0, T) = 0.$$

Nous avons donc :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T) = \left[\frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \right] (\alpha - \alpha_0).$$

Le premier membre est négatif ; $(\alpha - \alpha_0)$ est négatif ; nous pouvons donc écrire l'inégalité

$$\frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} < 0.$$

Comme Φ est essentiellement négatif, l'égalité (22) nous donne

l'inégalité

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} < 0.$$

En supposant le point figuratif de l'état du système situé dans la région de dissociation, au voisinage de la région des faux équilibres, on obtiendrait de même l'inégalité :

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0.$$

Si l'état initial du système est très voisin d'un état limite de faux équilibre, et si la température du système est maintenue invariable, la valeur absolue de la vitesse de la transformation dont le système est le siège diminue lorsque le temps va croissant.

En est-il de même lorsque l'état du système est notablement éloigné de la région des faux équilibres? nous discuterons plus loin cette question; le résultat que nous venons d'obtenir s'accorde avec la stabilité des états limites de faux équilibre, lorsque la température du système est maintenue invariable.

2° *Le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur.*
Nous avons alors, en vertu de l'égalité (11),

$$C \frac{dT}{dt} + \mathfrak{R}_\alpha \frac{d\alpha}{dt} = 0.$$

L'égalité (20) devient :

$$(23) \quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\Phi C} \left[C \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right) - \mathfrak{R}_\alpha \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right) \right] \frac{d\alpha}{dt} \\ - \frac{\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma \frac{\alpha'}{|\alpha'|}}{\Phi^2 C} \left(C \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} - \mathfrak{R}_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) \frac{d\alpha}{dt}.$$

L'égalité (21) devient :

$$(24) \quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\Phi C} \left[C \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right) - \mathfrak{R}_\alpha \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right) \right] \frac{d\alpha}{dt}.$$

Discutons, en particulier, cette dernière égalité.

Supposons le point figuratif dans la *région de combinaison*, au voisinage de la région des faux équilibres; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est positif; il en est de

même de C; Φ est négatif; $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ a le signe de :

$$- \left[C \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \right) - R_\alpha \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right) \right].$$

Supposons, au contraire, le point figuratif dans la *région de dissociation*, au voisinage de la région des faux équilibres ; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est négatif ; il en est de même de Φ ; C est positif ; $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ a le signe de :

$$C \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \right) - R_\alpha \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right).$$

Si l'on compare ces résultats à ceux que nous avons obtenus au paragraphe précédent, on obtient la proposition suivante :

Un système, enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur, est dans un état voisin d'un faux équilibre limite ; la valeur absolue de la vitesse de la modification dont le système est le siège est une fonction croissante ou décroissante du temps, selon que le faux équilibre limite au voisinage duquel se trouve le système est instable ou stable dans les conditions considérées.

Convenons désormais de nommer *explosion* une réaction dont la vitesse croît en valeur absolue avec le temps, lorsque le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur ; *réaction modérée*, une réaction dont la vitesse, dans les mêmes conditions, décroît en valeur absolue lorsque le temps croît ; nous pourrions énoncer comme suit le théorème précédent :

Au voisinage d'un faux équilibre limite stable, le système est le siège d'une réaction modérée ; au voisinage d'un faux équilibre limite instable, le système est le siège d'une explosion.

Quelle sorte de modification se produit-il dans un système dont l'état est loin d'être un état de faux équilibre ? Pour répondre à cette question, nous nous appuyerons sur deux inégalités fondamentales.

Reprenons l'expression de la vitesse de réaction, donnée par l'égalité :

$$(18) \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) \frac{\alpha'}{|\alpha'|}}{\Phi(P, \alpha, T)}.$$

Supposons que, conservant la même température T et la même pression P, nous fassions varier α ; comment variera $\frac{d\alpha}{dt}$?

Nous admettons l'HYPOTHÈSE suivante :

Si l'on introduit, dans un système où une réaction se produit, une certaine quantité des produits de la réaction, on ralentit cette réaction, c'est-à-dire que l'on diminue la valeur absolue de la vitesse de réaction.

Pour appliquer cette hypothèse, distinguons deux cas :

1° La réaction est une combinaison ; elle a pour effet de faire croître α ; introduire dans le système une certaine quantité des produits de la réaction revient à faire croître α ; donc, en faisant croître α , on doit diminuer la valeur absolue de $\frac{d\alpha}{dt}$ et, comme cette dernière quantité est positive, diminuer $\frac{d\alpha}{dt}$; on a donc, dans ce cas,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

2° La réaction est une dissociation ; elle a pour effet de faire décroître α ; introduire dans le système une certaine quantité des produits de la réaction revient à faire décroître α ; cette opération doit diminuer la valeur absolue de $\frac{d\alpha}{dt}$, ou, puisque $\frac{d\alpha}{dt}$ est négatif, augmenter la valeur de $\frac{d\alpha}{dt}$; on a donc encore, dans ce cas,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

Cette inégalité a lieu dans tous les cas. Moyennant l'égalité (18), elle peut s'écrire :

$$(25) \quad \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right) \Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma \frac{\alpha'}{|\alpha'|} \right) \frac{\partial \Phi}{\alpha}}{\Phi^2} < 0.$$

Cette inégalité (25) est la première des inégalités auxiliaires que nous voulions établir.

La seconde repose sur l'HYPOTHÈSE suivante :

Une réaction accompagnée d'une absorption de chaleur est toujours accélérée, si l'on élève la température sans changer la composition du système ni la pression qu'il supporte ; en d'autres termes, un accroissement de température augmente la valeur absolue de la vitesse de réaction.

Pour appliquer cette hypothèse, distinguons deux cas :

1° *Cas d'une combinaison endothermique.* — Dans la région de combinaison, la valeur absolue de la vitesse $\frac{d\alpha}{dt}$ doit être d'autant plus

grande que la température T est plus élevée; d'ailleurs, dans cette région, $\frac{d\alpha}{dt}$ est positif; on doit donc avoir :

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{d\alpha}{dt} > 0.$$

En se reportant à l'expression (18) de $\frac{d\alpha}{dt}$, on voit que, pour une combinaison endothermique, on a, en tout point de la région de combinaison,

$$(26) \quad \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right) \Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\right) \frac{\partial \Phi}{\partial T}}{\Phi^2} > 0;$$

2° Cas d'une combinaison exothermique. — Dans la région de dissociation, la valeur absolue de la vitesse $\frac{d\alpha}{dt}$ doit être d'autant plus grande que la température T est plus élevée; d'ailleurs, dans cette région, $\frac{d\alpha}{dt}$ est négatif; on doit donc avoir :

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

En se reportant à l'expression (18) de $\frac{d\alpha}{dt}$, on voit que, pour une combinaison exothermique, on a en tout point de la région de dissociation,

$$(27) \quad \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right) \Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} + \gamma\right) \frac{\partial \Phi}{\partial T}}{\Phi^2} < 0.$$

On voit sans peine que l'on ne pourrait, sans contradiction avec ce qui précède, faire une hypothèse analogue au sujet des réactions qui dégagent de la chaleur; celles-ci, en effet, qu'il s'agisse de combinaisons ou de décompositions, se produisent dans une région séparée de la région des faux équilibres par la ligne que nous avons constamment nommée fMf' . Une parallèle à l'axe OT peut rencontrer cette ligne en deux points; donc, pour un même système de valeurs de P et de α et pour deux valeurs différentes de la température T , on peut avoir $\frac{d\alpha}{dt} = 0$; $\frac{\partial}{\partial T} \frac{d\alpha}{dt}$ ne peut donc avoir un signe constant.

Faisons, dans l'égalité (20), $\frac{dT}{dt} = 0$, ou, en d'autres termes, supposons que la température du système soit maintenue invariable. Nous trouvons :

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right) \Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma \frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right) \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dt}}{\Phi^2}$$

D'après l'inégalité (25), $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est de signe contraire à $\frac{d\alpha}{dt}$. Donc, *en un système dont la température est maintenue constante, on ne peut jamais observer que des réactions modérées.*

M. Pictet (1), en étudiant les réactions qui commencent à se produire à de très basses températures, avait déjà remarqué qu'une réaction accélérée, si on laisse le système s'échauffer, se transforme en une réaction modérée et limitée, si on laisse se perdre la chaleur dégagée par la réaction, de manière que la température du système varie peu. Plus récemment, MM. Armand Gautier et H. Hélier (2) ont montré que le mélange de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène, explosif, d'après MM. Mallard et Le Châtelier, dès la température de 550°, pouvait être chauffé jusqu'à 840° en présentant seulement une combinaison modérée, pourvu que la température du mélange soit maintenue à peu près invariable ; aux températures supérieures à 840°, la combinaison est trop rapide pour que le dispositif employé par MM. Armand Gautier et H. Hélier suffise à assurer la constance de la température, et des explosions se produisent.

Prenons maintenant un système enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur.

Considérons le cas d'une *combinaison endothermique* et supposons que le point figuratif soit situé dans la région de combinaison ; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est alors positif, et, en vertu de l'égalité (23), on a :

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right) \Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\right) \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}}{\Phi^2} - \frac{R_\alpha}{C} \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right) \Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\right) \frac{\partial \Phi}{\partial T}}{\Phi^2} \frac{d\alpha}{dt} \right]$$

(1) PICTET, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 814 ; 1892.

(2) A GAUTIER et H. HÉLIER, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 566 ; 9 mars 1896.

\mathfrak{R}_x est, ici, une quantité positive; C est une quantité essentiellement positive; dès lors, en vertu des inégalités (25) et (26), $\frac{d^2x}{dt^2}$ est de signe contraire à $\frac{dx}{dt}$, en sorte que la combinaison est modérée.

Considérons, de même, le cas d'une *combinaison exothermique* et supposons que le point figuratif soit situé dans la région de dissociation; $x' = \frac{dx}{dt}$ est alors négatif et, en vertu de l'égalité (23), on a :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial x}\right) \Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial x} + \gamma\right) \frac{\partial \Phi}{\partial x}}{\Phi^2} - \frac{\mathfrak{R}_x}{C} \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial \Gamma} + \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma}\right) \Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial x} + \gamma\right) \frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma}}{\Phi^2} \right] \frac{dx}{dt}$$

\mathfrak{R}_x est, ici, une quantité négative; C est une quantité essentiellement positive; dès lors, en vertu des inégalités (25) et (27), $\frac{d^2x}{dt^2}$ est de signe contraire à $\frac{dx}{dt}$, en sorte que la dissociation est modérée.

Ainsi, dans une enceinte imperméable à la chaleur, la formation d'une combinaison endothermique ou la dissociation d'une combinaison exothermique sont toujours des réactions modérées; en d'autres termes, toute réaction qui absorbe de la chaleur est une réaction modérée.

Comment se comporte, dans une enceinte imperméable à la chaleur, la dissociation d'une combinaison endothermique ou la formation d'une combinaison exothermique? Nous ne pourrions répondre à cette question que si le point désigné par ϵ existe réellement sur la ligne ff' .

1^o Cas d'un composé exothermique (fig. 27). — Dans la région de combinaison, $\frac{d^2x}{dt^2}$ est positif pour les points infiniment voisins de la ligne fz et négatif pour les points infiniment voisins de la ligne $\epsilon Mf'$; pour les points infiniment voisins de ϵ , $\frac{d^2x}{dt^2}$ est infiniment petit d'ordre supérieur. Le point ϵ est donc le point de départ d'une ligne $\epsilon\eta$, définie en égalant à 0 le second membre de l'égalité (23), après y avoir remplacé $\frac{dx}{dt}$ par sa valeur (16). Cette ligne $\epsilon\eta$ partage la région de combinaison en deux sous-régions; l'une, située au-dessus de $\epsilon\eta$, où $\frac{d^2x}{dt^2}$ est négatif =

c'est la *région de combinaison modérée*; l'autre, située au-dessous de $\epsilon\eta$, où $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est positif: c'est la *région de combinaison explosive*.

Supposons que la ligne $\epsilon\eta$ monte d'abord de gauche à droite du point ϵ au point μ , puis descende à partir du point μ ; c'est une disposition qui, dans la plupart des cas, semble s'accorder avec les faits d'expérience; soit β l'ordonnée du point μ .

Prenons un système de composition α et élevons-en graduellement la température.

Si α est inférieur à l'ordonnée A du point ϵ , le système, d'abord en équilibre, est, à partir d'une certaine température, le siège d'une combinaison explosive.

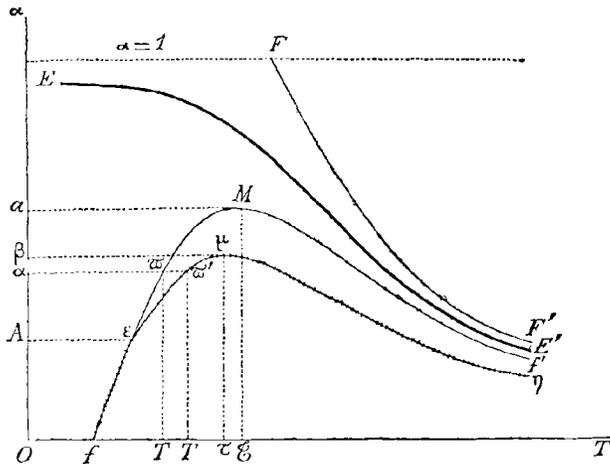


FIG. 27.

Si α est compris entre A et β , menons la ligne $\alpha'\alpha\alpha'$ (fig. 27); soient T, T' , les abscisses des points α, α' ; pris au-dessous de la température T , le système est en équilibre; pris, entre les températures T, T' , il éprouve une combinaison modérée; à une température supérieure à T' , il est le siège d'une explosion.

Si α est compris entre β et l'ordonnée α du point M , le système, d'abord en équilibre, éprouve, à partir d'une certaine température, une combinaison modérée.

Si, enfin, α est supérieur à α , le système n'est plus susceptible de combinaison.

2° Cas d'un composé endothermique (fig. 28). — Du point ϵ part une

ligne $\epsilon\eta$ en tout point de laquelle on a, pour un système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur, $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$. Cette ligne partage en deux-sous régions la région de décomposition : au-dessus de la ligne $\epsilon\eta$, on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} < 0$ et la décomposition du corps est explosive; au-dessous de la ligne $\epsilon\eta$, on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$ et la décomposition du corps est modérée.

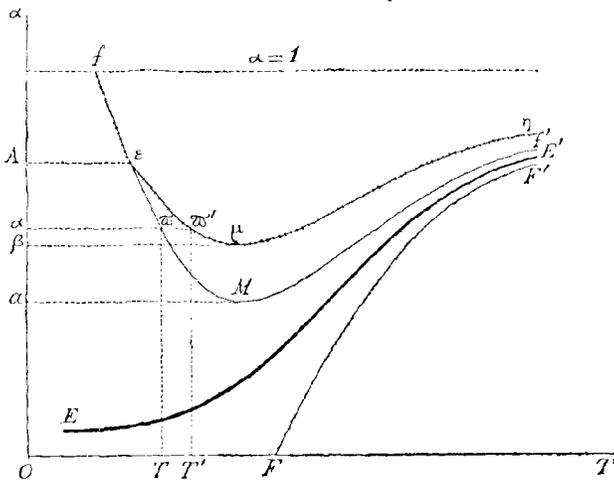


FIG. 28.

Les faits d'expériences connus jusqu'ici semblent s'expliquer d'une manière satisfaisante, si l'on admet que la ligne $\epsilon\eta$ a, en général, la forme qui lui est attribuée en la figure 28; cette ligne descendrait de gauche à droite jusqu'au point μ et remonterait ensuite.

Soit β l'ordonnée du point μ .

Un système enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur et correspondant à une valeur α supérieure à l'ordonnée A du point ϵ , serait en équilibre au-dessous d'une certaine température; au-dessus de cette température, il serait le siège d'une décomposition explosive.

Si la composition α du système est comprise entre A et β , le système serait en équilibre au-dessous d'une certaine température T ; entre la température T et la température T' , il s'y produirait une décomposition modérée; aux températures supérieures à T' , la décomposition modérée se changerait en explosion.

Si la composition α du système est comprise entre β et α , le système,

en équilibre au-dessous d'une certaine température, éprouvera au-dessus de cette température une décomposition modérée.

Enfin, si la valeur de α est inférieure à α , le système ne peut plus éprouver aucune décomposition.

Qu'arrive-t-il lorsque la ligne ff' ne porte plus un point tel que ϵ , ou, en d'autres termes, lorsque les états limites de faux équilibre sont tous stables ?

1° *Cas d'un composé exothermique.* — Examinons seulement les propriétés que présente un système enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur, lorsque le point figuratif est dans la région de combinaison.

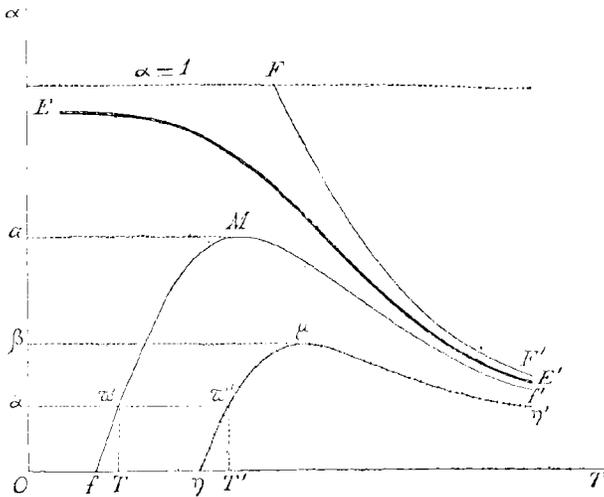


FIG. 29.

Si le point figuratif est assez voisin de la ligne ff' , on a assurément $\frac{d^2\alpha}{dt^2} < 0$, et le système est le siège d'une combinaison modérée. Il peut arriver que, dans cette région de combinaison, on puisse tracer une ligne définie par l'équation $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$. Au-dessus de cette ligne $\eta\eta'$ (fig. 29) on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} < 0$ et la combinaison est modérée ; au-dessous de cette ligne, on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$, et la combinaison est explosive.

Soit β l'ordonnée du point le plus élevé μ de la ligne $\eta\eta'$.

Prenons un mélange dont la richesse α soit inférieure à β ; la ligne qui

a pour ordonnée constante α coupe la ligne ff' en ϖ et la ligne $\tau\tau'$ en ϖ' ; soient T, T', les abscisses des points ϖ , ϖ' ; au-dessous de la température T, le système est en équilibre; porté, dans une enveloppe imperméable à la chaleur, à une température comprise entre T et T', il est le siège d'une combinaison modérée; porté à une température supérieure à T', il devient explosif.

Ces propriétés paraissent être celles d'un mélange d'oxygène et de formène; MM. Mallard et Le Chatelier ⁽¹⁾ ont fixé à 650° C. environ la température où l'oxygène et le formène entrent en combinaison modérée; la réaction ne s'accélérerait qu'à une température beaucoup plus élevée; de là la possibilité d'employer sans danger, en présence de mélanges grisouteux, des explosifs ⁽²⁾ qui développent une température supérieure au point de réaction du mélange, mais inférieure à la température qui détermine la combinaison explosive; aucun mélange gazeux ne présente ces particularités au même degré que le mélange d'oxygène et de formène; le mélange d'oxygène et d'hydrogène offre aux observations superficielles le cas auquel correspond la figure 23; il semble qu'aussitôt que le point de réaction est atteint, les gaz se combinent avec explosion.

En réalité, le mélange d'oxygène et d'hydrogène se comporte comme le mélange de formène et d'oxygène ⁽³⁾; dès la température de 180°, l'oxygène et l'hydrogène entrent en combinaison modérée; la combinaison ne devient explosive, dans une enceinte imperméable à la chaleur, qu'aux températures voisines de 550°. D'ailleurs, on sait depuis longtemps ⁽⁴⁾ que les mélanges d'hydrogène et d'oxygène, de formène et d'oxygène, de sulfure de carbone et d'oxygène, d'oxyde de carbone et d'oxygène, de chlore et d'hydrogène, aux températures comprises entre 350° et 500°, s'unissent lentement et sans explosion; ce sont donc là autant de mélanges pour lesquels le point ϵ n'existe pas; l'existence de ce point sur la ligne ff' , relative à une combinaison exothermique, est sans doute fort rare; on n'en peut citer avec certitude aucun exemple.

Il pourrait se faire que la ligne $\tau\tau'$ n'existe pas et que, dans toute

⁽¹⁾ MALLARD ET LE CHATELIER, *Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs* (Annales des Mines, 8^e série, t. IV, p. 294; 1883).

⁽²⁾ COMMISSION DES SUBSTANCES EXPLOSIVES : SOUS-COMMISSION SPÉCIALE (E. MALLARD, rapporteur), *Rapport sur l'étude des questions relatives à l'emploi des substances explosives en présence du grisou* (Annales des Mines, 8^e série, t. XIV, p. 497; 1888).

⁽³⁾ ARMAND GAUTIER ET H. HÉLIER, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 566; 1896.

⁽⁴⁾ ARMAND GAUTIER, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XIII, p. 4; 1869. — M.-J. H. VAN T'HOFF et M. V. MEYER ont confirmé postérieurement ces observations.

l'étendue de la région de combinaison, $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ soit négatif; le système ne subirait alors, en aucun cas, de combinaison explosive, mais seulement une combinaison modérée.

2° *Cas d'un composé endothermique.* — Examinons seulement les phénomènes qui peuvent se produire lorsque le point figuratif est dans la région de décomposition.

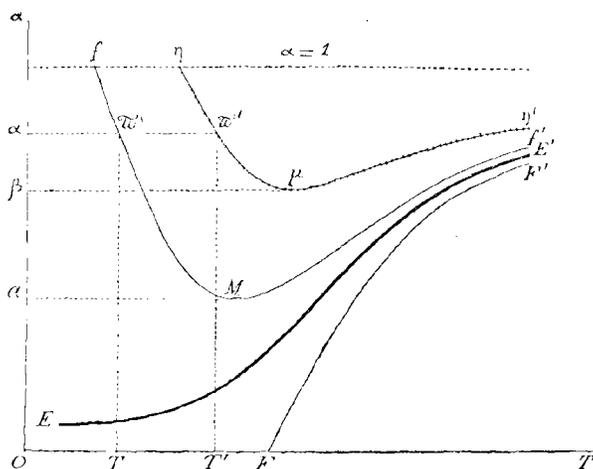


FIG. 30.

Si le point figuratif est assez voisin de la ligne ff' , on a assurément $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$, et le système est le siège d'une décomposition modérée, il peut arriver que, dans cette région de décomposition, il existe une ligne $\eta\eta'$ (fig. 30) définie par l'égalité $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$; au-dessous d'une telle ligne, on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$, et la décomposition du système, au sein d'une enveloppe imperméable à la chaleur, est une décomposition modérée; au-dessus d'une telle ligne, on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} < 0$, et la décomposition du système est explosive.

Soit β l'ordonnée du point le plus bas de la courbe $\eta\eta'$. Prenons un mélange renfermant le corps composé en proportion α supérieure à β ; la ligne qui a pour ordonnée constante α coupe la ligne fMf' au point ϖ , d'abscisse T , et la ligne $\eta\mu\eta'$ au point ϖ' , d'abscisse T' .

Au-dessous de la température T , le système est en équilibre; porté,

dans une enceinte imperméable à la chaleur, à une température comprise entre T et T', il éprouve une dissociation modérée; porté à une température supérieure à T', il se décompose avec explosion.

La période de décomposition modérée, précédant la décomposition explosive, n'existait pas pour un composé endothermique pris à l'état de pureté et présentant un point ϵ et, par conséquent, des faux équilibres limites instables; un tel composé était en équilibre au-dessous d'une certaine température; au-dessus de cette température, il se décomposait brusquement; c'est ainsi que l'acide hyperruthénique liquide, en équilibre au-dessous de 107°, se décomposait brusquement à cette température ou en bioxyde de ruthenium ou en oxygène; mais de semblables composés sont rares; pour la plupart des composés endothermiques, la température T' de décomposition explosive est précédée d'une température T à partir de laquelle se produit une décomposition modérée. «Au-dessous de la température à laquelle elles deviennent explosives, et pendant un intervalle de température plus ou moins étendu, toutes les décompositions exothermiques doivent se produire d'une manière progressive (1).» « Certaines matières explosives se décomposent parfois spontanément avec une grande lenteur, dès la température ordinaire, et ne produisent de détonations que si la température vient à être élevée par intention ou par accident (2). »

Il peut arriver qu'il n'existe, dans le domaine de décomposition, aucune ligne telle que $\tau\tau'$; le système, enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur, peut éprouver une décomposition modérée; mais il ne peut éprouver de décomposition explosive; c'est le cas que nous présente l'acide sélénydrique.

Un système maintenu sous pression constante peut, selon la valeur de cette pression, appartenir à l'une ou à l'autre des deux catégories que nous venons de définir; ainsi, au sein de l'oxygène ozonisé, sous la pression ordinaire, l'ozone subit la décomposition modérée; mais, à aucune température, cette décomposition ne devient explosive; lorsque, au contraire, l'oxygène ozonisé est fortement comprimé, l'ozone peut s'y décomposer avec explosion (3).

C'est, sans doute, par une action analogue de la pression que l'on doit expliquer les propriétés de l'hydrogène arsénié, composé endothermique qui se détruit lentement à la température ordinaire et qui, sous la pression atmosphérique, ne devient détonant à aucune température, pas même celle que développe l'étincelle électrique; cependant l'explo-

(1) BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. II, p. 66.

(2) BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 71.

(3) P. HAUTEFECILLE et J. CHAPPUIS, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 522; 1880.

sion d'une capsule de fulminate de mercure provoque la décomposition explosive de l'hydrogène arsénié (1).

§ 3. — *L'onde explosive.*

Dans ce qui précède, nous avons discuté un cas idéalement simplifié; nous avons supposé que, à chaque instant t , le système étudié avait en tout point la même température; que la pression avait en tout point la même valeur; que la force vive du système éprouvait des variations négligeables; ces hypothèses sont, en général, loin d'être réalisées, même d'une manière approximative, lorsqu'il s'agit de réactions très rapides et très violentes, comme le sont les explosions.

Pour aborder avec plus de rigueur les phénomènes explosifs, il faut diviser le système étudié en éléments de volume, tenir compte des différences de pression sur les différentes faces de chaque élément, des forces d'inertie, des actions de viscosité qui résultent de son mouvement, et appliquer seulement aux modifications qui se produisent à l'intérieur de chaque élément de volume des considérations analogues à celles qui précèdent.

Nous allons donner un exemple de cette méthode.

Nous considérerons un système formé de fluides mélangés, de gaz par exemple; nous nous supposons placés dans des conditions telles que l'on n'ait pas à tenir compte de la diffusion; les divers fluides mélangés posséderont un mouvement d'ensemble; pour définir ce mouvement, il suffira de connaître en fonctions de x, y, z, t , les composantes u, v, w , de la vitesse commune des divers gaz au point (x, y, z) , à l'instant t .

Soient P et ω la pression et le volume spécifique du mélange gazeux au point (x, y, z) , à l'instant t ; négligeons la viscosité et le frottement relatifs au déplacement sans changement de densité et d'état des divers éléments gazeux; nous pourrions écrire, pour chaque point et chaque instant, les équations de l'hydrodynamique sous la forme due à Euler :

$$\begin{aligned} \omega \frac{\partial P}{\partial x} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial t} &= 0, \\ \omega \frac{\partial P}{\partial y} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial t} &= 0, \\ \omega \frac{\partial P}{\partial z} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial t} &= 0, \\ \omega \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) - \left(u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} + w \frac{\partial \omega}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial t} \right) &= 0. \end{aligned}$$

(1) BERTHELOT. *Sur la force des matières explosives*, t. 1, p. 114.

Par la méthode très générale due à Hugoniot⁽¹⁾, nous pourrions, même sans supposer très petit le mouvement étudié, déterminer la vitesse de propagation de ce mouvement dans un fluide primitivement au repos, à la condition que la pression P soit liée au volume spécifique ω , dans toute l'étendue du fluide étudié, par UNE MÊME RELATION ANALYTIQUE :

$$(28) \quad P = f(\omega).$$

Dans ce cas, la surface qui sépare la partie du fluide qui est en repos de la partie du fluide qui est en mouvement se propage avec une vitesse qui a pour valeur absolue :

$$(29) \quad u = \sqrt{-\omega^2 \frac{df(\omega)}{d\omega}}.$$

Comment connaissons-nous, dans le cas actuel, la liaison entre P et ω ?

Nous supposons chaque élément de volume du système dans un état que définissent sa température T et deux variables normales, savoir : le volume spécifique ω et la composition α ; si dm est la masse de cet élément, son potentiel thermodynamique interne est de la forme $\int \mathfrak{F}(\omega, \alpha, T) dm$.

Nous admettons que, seule, la variable α correspond à une viscosité et à un frottement différents de 0; dès lors, nous aurons en premier lieu [Chapitre II, égalités (3)], dans toute l'étendue du fluide :

$$(30) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}(\omega, \alpha, T)}{\partial \omega} + P = 0.$$

Mais cette relation contient, outre les deux variables P et ω , deux autres variables α et T ; il faut donc obtenir deux nouvelles relations entre les quatre mêmes variables, afin de pouvoir éliminer α et T entre ces deux relations et l'égalité (194).

Une première relation nous est donnée par la loi qui régit les variations de α ; cette loi se réduit à :

$$(31) \quad \frac{d\alpha}{dt} = 0,$$

(1) HUGONIOT, *Mémoire sur la propagation du mouvement dans un fluide indéfini* (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 4^e série, t. III, p. 477 et t. IV, p. 453).
— Voir aussi : P. DUBEM, *Hydrodynamique, Élasticité, Acoustique*, t. I, p. 188-205.

aux points où le système est à l'état de faux équilibre [Chapitre II, égalité (25)], et à :

$$(32) \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} (\omega, \alpha, T) - \Psi (\omega, \alpha, T, \alpha') - G (\omega, \alpha, T, \alpha') \frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0,$$

aux points où le système n'est pas à l'état de faux équilibre.

Une seconde relation s'obtiendra au moyen d'une hypothèse faite sur les échanges de chaleur entre l'élément considéré et les éléments voisins : la quantité de chaleur dégagée dans l'élément de masse dm , pendant le temps dt , a pour valeur :

$$dQ = - \left(r_\omega \frac{d\omega}{dt} + r_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + c \frac{dT}{dt} \right) dm dt,$$

r_ω , r_α , c , ayant pour valeurs, en vertu des égalités (22) du Chapitre II,

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} r_\omega = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T}, \\ r_\alpha = \frac{1}{E} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - \frac{T}{T} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T}, \\ c = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}. \end{array} \right.$$

Nous étudierons le cas où la modification dont chaque élément de volume est le siège est une modification adiabatique ; nous aurons alors entre α , ω et T , pour chaque élément de volume, la relation différentielle :

$$(34) \quad r_\omega d\omega + r_\alpha d\alpha + c dT = 0.$$

Il ne serait pas possible, en général, de déduire des égalités (30), (31), (32) et (34), une relation analytique unique, vraie en tous les points du système, portant sur les deux variables P , ω ; cela deviendra possible seulement en vertu de certaines hypothèses, telles que celles que nous allons faire :

1° La partie du système qui est en repos est dans un état de faux équilibre limite ; supposons, pour fixer les idées, que cet état soit à la limite de la région de faux équilibre et de la région de combinaison ; nous avons alors, en désignant par α_0 , ω_0 , T_0 , les valeurs constantes de α , ω , T , dans cette région, par $\Gamma (\omega, \alpha, T)$ la limite vers laquelle tend $G (\omega, \alpha, T, \alpha')$, lorsque α' tend vers 0,

$$(35) \quad \frac{\partial \mathcal{F} (\omega_0, \alpha_0, T_0)}{\partial \alpha_0} - \Gamma (\omega_0, \alpha_0, T_0) = 0.$$

2° En tout point de la partie du système qui n'est pas en repos, la réaction est de même sens ; par exemple, elle consiste en tout point en une combinaison ; on a, alors, en tout point de cette région,

$$\frac{dx}{dt} > 0$$

et l'égalité (32) devient :

$$(36) \quad \frac{\partial \bar{f}}{\partial \alpha} (\omega, \alpha, T) - \psi (\omega, \alpha, T, \alpha') - G (\omega, \alpha, T, \alpha') = 0.$$

Mais, pour $\omega = \omega_0$, $\alpha = \alpha_0$, $T = T_0$, cette égalité donne $\alpha' = 0$, et se réduit alors à l'égalité (35). On peut donc dire que l'égalité (36) est vraie à tout instant, en tout point du système.

3° La viscosité est négligeable ; le frottement ne dépend pas de la vitesse α' de la réaction.

Moyennant cette hypothèse, qu'expriment les inégalités :

$$\begin{aligned} \psi (\omega, \alpha, T, \alpha') &= 0, \\ G (\omega, \alpha, T, \alpha') &= \Gamma (\omega, \alpha, T), \end{aligned}$$

l'égalité (36) prend la forme :

$$(37) \quad \frac{\partial \bar{f}}{\partial \alpha} (\omega, \alpha, T) - \Gamma (\omega, \alpha, T) = 0.$$

Les égalités (30), (34), (37) nous permettraient d'obtenir une relation analytique unique, entre les variables P et ω , relation valable en tous les points du système.

La valeur que prend $\frac{dP}{d\omega}$, en un point de la surface qui sépare la région en équilibre de la région qui se modifie, nous importe seule ; calculons la valeur générale de $\frac{dP}{d\omega}$.

Les égalités (30) et (37), différenciées, donnent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega^2} d\omega + \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega \partial T} dT + dP &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega \partial \alpha} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \omega} \right) d\omega + \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha} \right) d\alpha + \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right) dT &= 0. \end{aligned}$$

Ces égalités, jointes à l'égalité (34), permettraient, par voie d'intégration, de trouver les expressions de P , α , T , en fonctions de ω , et, en par-

ticulier, la relation $P = f(\omega)$. Mais nous n'avons pas besoin de connaître cette équation ; il nous suffit de connaître la valeur de $\frac{df(\omega)}{d\omega} = \frac{dP}{d\omega}$. Les équations précédentes, jointes à l'équation (34), nous donnent :

$$(38) \quad -\frac{dP}{d\omega} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} - \frac{r_\omega}{r_\alpha} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} \\ - \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T} - \frac{c}{r_\alpha} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} \right) \frac{r_\alpha \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \omega} \right) - r_\omega \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha} \right)}{r_\alpha \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right) - c \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha} \right)}$$

Si, dans cette expression de $-\frac{dP}{d\omega}$, on remplace ω, α, T , par ω_0, α_0, T_0 , et si l'on substitue le résultat obtenu à $-\frac{df(\omega)}{d\omega}$ dans l'égalité (29), on obtient l'expression de la *vitesse avec laquelle se propage l'ONDE DE COMBINAISON*.

Proposons-nous de discuter ce résultat.

L'égalité (30) nous montre que, si, la composition α demeurant constante et la température T constante, P croît de δP , le volume spécifique ω croît de $\delta \omega$ et l'on a :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} \delta \omega + \delta P = 0.$$

Comme $\frac{\delta P}{\delta \omega}$ est assurément négatif, on a :

$$(39) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} > 0.$$

La même égalité nous montre que si, sous pression constante, à température constante, α croît de $\delta \alpha$, ω croît de $\delta \omega$, et l'on a :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} \delta \omega + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} \delta \alpha = 0.$$

Cette égalité, jointe à l'inégalité (39), nous montre que $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}$ est positif, nul ou négatif, selon que la combinaison considérée se produit avec contraction, sans variation de volume, ou avec dilatation.

Commençons par étudier le CAS OU LA COMBINAISON SE PRODUIT SANS VARIATION DE VOLUME ; on a alors :

$$(40) \quad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} = 0.$$

Il est fort difficile, faute de données expérimentales suffisantes, de déterminer la valeur ou même le signe de $\frac{\partial \Gamma}{\partial \omega}$; force nous est donc, pour pouvoir pousser plus loin la discussion, de faire l'hypothèse suivante :

Le terme $\frac{\partial \Gamma}{\partial \omega}$ est négligeable.

L'égalité (38) se réduit alors à :

$$(41) \quad -\frac{\partial P}{\partial \omega} = \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega^2} + \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega \partial T} \frac{r_\omega \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial z^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial z} \right)}{r_\alpha \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial z \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right) - c \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial z^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial z} \right)}$$

Mais, d'autre part, si l'on désigne par C la chaleur spécifique sous pression constante, on vérifie sans peine que l'on a :

$$C - c = -r_\omega \frac{\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega \partial T}}{\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega^2}}$$

L'égalité (41) peut donc s'écrire :

$$(42) \quad -\frac{dP}{d\omega} = \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \omega^2} \left[1 + \frac{C - c}{c} \frac{1}{1 - \frac{r_\alpha \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial z \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial z^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial z}}} \right]$$

Imaginons que nous étudions la stabilité adiabatique, sous volume constant, des états limites de faux équilibres, comme au § 1, nous avons étudié leur stabilité sous pression constante ; nous trouverions que, *sous volume constant, dans une enceinte imperméable à la chaleur, un état de faux équilibre limite qui confine à la région de combinaison est stable, si l'on a l'inégalité :*

$$c \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial z^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial z} \right) - r_\alpha \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial z \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right) > 0,$$

et instable si l'on a l'inégalité :

$$c \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial z^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial z} \right) - r_\alpha \left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial z \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right) < 0.$$

Au point limite, que nous avons désigné par ε , on a :

$$c \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha} \right) - r_\alpha \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right) = 0.$$

Si la combinaison est exothermique, la ligne qui représente, sous volume constant, les états limites de faux équilibres, que nous considérons, présente un point M plus élevé que les autres ; en ce point, on a :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} = 0.$$

Observons maintenant que la chaleur spécifique sous volume constant c est assurément positive ; observons aussi que, au-dessous de la ligne limite considérée, on a :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - \Gamma < 0,$$

et, au-dessus,

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - \Gamma > 0,$$

en sorte qu'en tout point de cette ligne, on a assurément :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha} > 0.$$

Un raisonnement analogue montre que, pour une combinaison exothermique, on a, aux températures supérieures à l'abscisse du point M,

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} > 0,$$

et aux températures inférieures à l'abscisse du point M.

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} < 0.$$

Cette dernière égalité est sans cesse vérifiée pour les combinaisons endothermiques.

Nous voyons que nous pouvons énoncer les propositions suivantes :

1° Si l'état limite de faux équilibre considéré est stable pour les modifi-

cations adiabatiques produites sous volume constant, on a l'inégalité:

$$(43) \quad 1 - \frac{r_{\alpha}}{c} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \Gamma} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}} > 0.$$

S'il s'agit d'un composé *exothermique*, on a, au point M :

$$(44) \quad 1 - \frac{r_{\alpha}}{c} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \Gamma} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}} = 1;$$

aux températures inférieures à l'abscisse du point M :

$$(45) \quad 1 - \frac{r_{\alpha}}{c} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \Gamma} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}} < 1;$$

aux températures supérieures à l'abscisse du point M :

$$(46) \quad 1 - \frac{r_{\alpha}}{c} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \Gamma} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}} > 1.$$

Cette dernière inégalité a toujours lieu pour les combinaisons *endothermiques*.

2° Si l'état limite de faux équilibre considéré est instable pour les modifications adiabatiques produites sous volume constant, on a :

$$(47) \quad 1 - \frac{r_{\alpha}}{c} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \Gamma} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}} < 0.$$

3° En l'état ε , on a :

$$(48) \quad 1 - \frac{r_{\alpha}}{c} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \Gamma} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}} = 0.$$

Appliquons les résultats de cette discussion, en premier lieu, à une combinaison *endothermique*.

Dans ce cas, l'inégalité (46) est constamment vérifiée ; l'égalité (42) nous donne pour $-\frac{dP}{d\omega}$ une valeur positive, mais inférieure à :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} \left(1 + \frac{C-c}{c} \right) = \frac{C}{c} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}.$$

L'égalité (29) nous donne alors :

$$u < \sqrt{\omega^2 \frac{C}{c} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}}.$$

Mais le second membre de cette inégalité est la *vitesse du son* dans le mélange gazeux, déterminée selon la formule de Laplace ; nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

En un système, susceptible de fournir une combinaison endothermique et dont l'état est un faux équilibre limite, l'onde de combinaison se propage avec une vitesse inférieure à la limite de la vitesse avec laquelle le son se propage dans le système pris à l'état de faux équilibre.

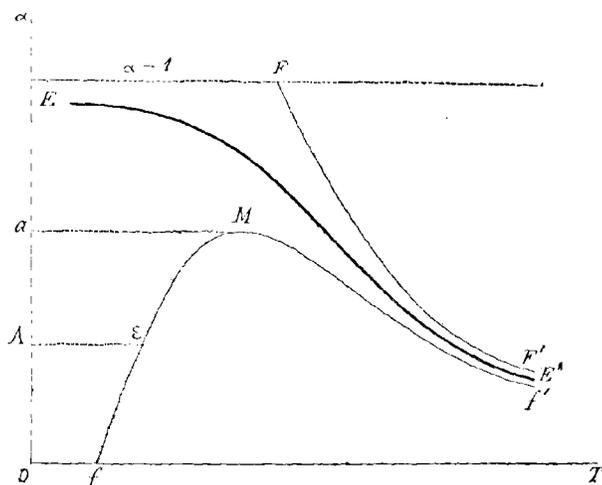


FIG. 31.

Traisons maintenant le cas d'une *combinaison exothermique* et distinguons divers cas :

Premier cas. — *L'état d'équilibre limite du système est représenté par un point situé au-delà du point M sur la courbe fMf' (fig. 31).*

L'inégalité (208 *ter*) est alors vérifiée, en sorte que l'on a :

$$v < \sqrt{\omega^2 \frac{C}{c} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}}$$

La vitesse de propagation de l'onde de combinaison est inférieure à la valeur limite de la vitesse du son ; elle tend vers cette valeur limite lorsque le point figuratif de l'état de faux équilibre limite tend vers le point M.

La dernière partie de cette proposition résulte de l'égalité (44).

Deuxième cas. — L'état d'équilibre limite du système est représenté par un point situé entre M et ϵ sur la ligne ff'.

Les inégalités (43) et (45), qui sont alors vérifiées, donnent :

$$v > \sqrt{\omega^2 \frac{C}{c} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}}$$

L'onde de combinaison se propage avec une vitesse supérieure à la valeur limite de la vitesse du son ; ces deux vitesses partent d'une même valeur lorsque le point figuratif de l'état initial part du point M ; la vitesse de l'onde de combinaison croît au-delà de toute limite, lorsque ce point figuratif tend vers le point ϵ .

La dernière partie de cette proposition résulte de l'égalité (48).

Troisième cas. — L'état d'équilibre limite du système est représenté par un point situé entre f et ϵ , sur la ligne ff' ; ce point est voisin du point ϵ .

Le point figuratif étant situé entre f et ϵ , l'inégalité (47) est vérifiée ; d'ailleurs, le premier membre de cette inégalité, nul lorsque le point figuratif est au point ϵ , a une très petite valeur absolue lorsque le point figuratif est voisin de ϵ ; la quantité

$$1 - \frac{r_\alpha \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \Gamma} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}{c \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}$$

est alors une quantité négative qui a une très grande valeur absolue ; l'égalité (42) nous donne pour $\left(-\frac{d\Gamma}{d\omega}\right)$ une valeur négative ; l'égalité (29) nous apprend que *la vitesse de l'onde de combinaison est imaginaire.*

Ce résultat, qui, au point de vue physique, constitue une absurdité, nous apprend que l'hypothèse qui nous a servi de point de départ est, dans

ce cas, inadmissible ; on ne peut, à aucun instant, tracer une surface qui sépare une partie du système encore en équilibre d'une autre partie du système où la réaction chimique se produit ; dès l'ébranlement initial, la combinaison commence à se produire dans toute l'étendue du système, si grande soit-elle.

Quatrième cas. — Si le point figuratif pouvait s'éloigner suffisamment du point ϵ sur l'arc ϵf , il pourrait arriver que, pour une position de ce point, la vitesse de combinaison soit nulle ; ensuite, elle deviendrait réelle, et inférieure, non seulement à la valeur limite de la vitesse du son, mais à : $\sqrt{\omega^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}}$ qui est cette valeur, selon la formule de Newton.

Nous allons étudier maintenant le CAS OU LA COMBINAISON SE PRODUIT AVEC VARIATION DE VOLUME. Nous ne supposerons donc plus l'égalité (40) ; toutefois, faute de renseignements suffisants sur la valeur de $\frac{d\Gamma}{d\omega}$, nous continuerons à supposer que cette quantité est négligeable. Une transformation analogue à celle qui, de l'égalité (41), a tiré l'égalité (42), nous permettra de transformer l'égalité (38) en la suivante :

$$(49) \quad \frac{dP}{d\omega} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} \left[1 - \frac{r_\omega}{r_\alpha} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}} + \left(\frac{C - c}{c} \frac{r_\omega}{r_\alpha} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}} \right) \frac{1 - \frac{r_\omega}{r_\alpha} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}{1 - \frac{r_\alpha}{c} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}} \right].$$

Nous avons, d'après la première égalité (33),

$$r_\omega = - \frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T}.$$

D'ailleurs, si l'on élevait la température de dT en maintenant constantes la composition α et la pression P , le volume spécifique varierait de $d\omega$ et l'on aurait, d'après l'égalité (30),

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} d\omega + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T} dT = 0.$$

Si donc le système de composition constante, maintenu sous pression constante, se dilate par une élévation de température, l'égalité précédente, jointe à l'inégalité (39), nous apprend que l'on a :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T} < 0,$$

et, par conséquent,

$$r_\omega > 0.$$

Cela posé, voyons ce que donne l'égalité (49) dans le cas où l'on a :

$$(50) \quad r_\omega \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} < 0.$$

Cette inégalité est vérifiée pour deux catégories de réactions :

1° *Combinaisons exothermiques* ($r_\alpha < 0$) accompagnées d'une contraction ($\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} > 0$);

2° *Combinaisons endothermiques* ($r_\alpha > 0$) accompagnées d'une dilatation ($\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} < 0$).

Ce second cas n'est point réalisé dans les systèmes entièrement gazeux qu'étudie la chimie.

Dans ce cas, on voit facilement que $\left(-\frac{dP}{d\omega}\right)$ est négatif lorsque le point figuratif se trouve sur l'arc f_ϵ , au voisinage du point ϵ ; que $\left(-\frac{dP}{d\omega}\right)$ est infini au point ϵ ; que, lorsque le point figuratif est situé sur l'arc $\epsilon M f'$, $\left(-\frac{dP}{d\omega}\right)$ est positif et a une plus grande valeur que si la combinaison n'était accompagnée d'aucune variation de volume.

Ainsi : *Dans le cas où l'inégalité (50) est vérifiée, la vitesse de propagation de l'onde de combinaison demeure réelle dans les mêmes conditions que si la combinaison n'entraînait aucune variation de volume, mais elle est plus grande que si la combinaison avait lieu sans variation de volume.*

La discussion ne peut plus être menée avec la même simplicité dans le cas où l'on a :

$$(51) \quad r_\omega \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} > 0,$$

cas qui se présente en deux circonstances :

1° *Combinaisons endothermiques* ($r_{\alpha} < 0$) *accompagnées d'une contraction* ($\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} > 0$);

2° *Combinaisons endothermiques* ($r_{\alpha} > 0$) *accompagnées d'une dilatation* ($\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} < 0$).

Le second cas ne se présente pas dans l'étude chimique des systèmes entièrement gazeux.

Nous ne poursuivrons cette discussion que dans l'hypothèse où $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}$ a une petite valeur absolue.

L'égalité (49) nous montre alors que *les circonstances où la vitesse de propagation de l'onde de combinaison est réelle ou imaginaire sont les mêmes que si la combinaison avait lieu sans variation de volume; mais, lorsque cette vitesse est réelle, elle est plus petite dans le premier cas que dans le second.*

Nous avons supposé, dans tout ce qui précède, que nous avions affaire à une combinaison; des considérations analogues s'étendent évidemment à la propagation d'une décomposition.

Dans la comparaison de l'expérience avec la théorie précédente, il ne faut pas oublier que celle-ci repose sur un certain nombre d'hypothèses qui peuvent fort bien n'être pas réalisées.

En premier lieu, elle suppose la viscosité négligeable, alors que, dans beaucoup de réactions, celle-ci a une valeur notable; elle néglige également l'influence de la densité sur le terme relatif au frottement, bien que l'on n'ait aucune donnée expérimentale touchant cette influence.

En second lieu, elle suppose que l'état d'équilibre du système où va se faire la propagation est infiniment voisin d'un faux équilibre limite; il serait, en général, bien difficile de réaliser cette condition.

Elle suppose, en troisième lieu, la propagation assez rapide pour que l'on puisse négliger la diffusion et regarder comme adiabatique la modification qui se produit en chaque élément de volume; c'est là une condition limite qui n'est jamais réalisée rigoureusement et qui, dans beaucoup de cas, ne l'est même pas approximativement.

Les expériences sur la question qui nous occupe sont d'ailleurs peu nombreuses; MM. Berthelot et Vieille (1) ont constaté, en certains mélanges gazeux détonants, la formation d'une onde de combinaison qu'ils ont nommée *l'onde explosive*, onde dont la vitesse de propagation

(1) BERTHELOT et VIEILLE, *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 21 (1881); t. XCVII, p. 101, 149, 822 (1882); t. XCV, p. 151, 190 (1882). — BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 132.

surpassait de beaucoup la vitesse du son dans le mélange gazeux considéré. Cette vitesse atteignait 2.800 mètres par seconde dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène.

Auparavant, les artilleurs autrichiens ⁽¹⁾ avaient observé une vitesse de propagation de plus de 6.000 mètres par seconde en faisant détoner un cylindre de dynamite de 67 mètres de longueur; M. le général Sebert avait observé des vitesses de 5.000 mètres à 7.000 mètres par seconde sur le coton-poudre pulvérulent et comprimé dans de longs tubes de plomb. Dans ces divers cas, les conditions de continuité du milieu, supposées par la théorie précédente, ne sont point réalisées; ce n'est qu'à titre de grossière approximation que l'on peut assimiler un mélange pulvérulent à un système continu; cette assimilation ne peut cependant être évitée, si l'on veut aborder la théorie des systèmes explosifs pulvérulents.

(1) M. BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 93.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME I

	Pages.
PRÉFACE	v
INTRODUCTION. — RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS D'ANALYSE ET DE MÉCANIQUE.	1
§ 1. — De l'intégrale curviligne.	1
§ 2. — Des différentielles totales	6
§ 3. — Travail des forces appliquées à un point matériel. — Fonction potentielle.	7
§ 4. — Travail des forces appliquées à un système matériel.	10
§ 5. — Potentiel des forces appliquées à un système.	13
§ 6. — Principe des vitesses virtuelles.	17
§ 7. — Liaisons unilatérales ; extension du principe des vitesses virtuelles	20
§ 8. — Principe de d'Alembert	22
§ 9. — Loi des forces vives.	22
§ 10. — Stabilité de l'équilibre.	25

LIVRE PREMIER

LES PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE PREMIER

Le principe de la conservation de l'énergie

§ 1. — L'équivalent mécanique de la chaleur.	29
§ 2. — Le principe de la conservation de l'énergie	31
§ 3. — Propriétés d'un système en équilibre.	32
§ 4. — Passage d'un système de variables normales au système inverse.	33

	Pages.
§ 5. — Application des considérations précédentes aux fluides homogènes, soumis à une pression normale et uniforme	35
§ 6. — D'un nouveau système de variables, spécial aux fluides homogènes. Détente adiabatique de ces fluides.	38
§ 7. — Des systèmes soumis à une pression normale et uniforme . . .	43

CHAPITRE II

La thermochimie

§ 1. — Théorème fondamental de la thermochimie	49
§ 2. — Influence de la température sur la chaleur de transformation sous volume constant	51
§ 3. — Influence de la température sur la chaleur de transformation sous pression constante	53

CHAPITRE III

Le théorème de Carnot et la température absolue

§ 1. — Définition d'un cycle.	56
§ 2. — Définition d'une modification réversible.	56
§ 3. — Définition du cycle de Carnot.	60
§ 4. — Postulats de Clausius et de W. Thomson.	61
§ 5. — Le théorème de Carnot.	63
§ 6. — La température absolue.	65
§ 7. — Énoncé définitif du théorème de Carnot.	71

CHAPITRE IV

L'entropie et le potentiel thermodynamique

§ 1. — Hypothèse fondamentale	72
§ 2. — L'égalité de Clausius	73
§ 3. — Application de l'égalité précédente aux cycles isothermiques. Théorème de J. Moutier.	74
§ 4. — L'entropie.	77
§ 5. — Les cycles non réversibles; l'inégalité de Clausius.	78
§ 6. — La transformation non compensée	81
§ 7. — Principe de l'accroissement de l'entropie	82
§ 8. — Le potentiel thermodynamique	85
§ 9. — L'énergie utilisable.	91
§ 10. — Le principe du travail maximum.	93

CHAPITRE V

Les équations générales de la thermodynamique

§ 1. — Relations qui se déduisent des deux principes fondamentaux.	95
§ 2. — Étude calorimétrique d'un système dont on connaît les équations d'équilibre	97

	Pages.
§ 3. — Équations d'équilibre d'un système dont l'étude calorimétrique est supposée faite.	102
§ 4. — Étude d'un système dont on connaît le potentiel thermodynamique interne.	104
§ 5. — Étude d'un système dont on connaît le potentiel thermodynamique sous actions constantes.	107

CHAPITRE VI

Étude particulière d'un système soumis à une pression normale et uniforme

§ 1. — Étude du système au moyen du potentiel thermodynamique sous pression constante.	114
§ 2. — Étude du système au moyen du potentiel thermodynamique sous volume constant.	118

CHAPITRE VII

Les gaz parfaits

§ 1. — Remarque préliminaire	122
§ 2. — La loi de Boyle-Mariotte.	123
§ 3. — La loi de Gay-Lussac.	126
§ 4. — Emploi des gaz parfaits dans la détermination des températures absolues	129
§ 5. — Chaleurs spécifiques d'un gaz parfait	130
§ 6. — Hypothèse de Clausius.	132
§ 7. — Potentiels thermodynamiques d'un gaz parfait.	134
§ 8. — Valeur numérique de la constante R	135
§ 9. — Détente adiabatique des gaz parfaits.	136

CHAPITRE VIII

Stabilité et déplacement isothermique de l'équilibre

§ 1. — Stabilité de l'équilibre d'un système maintenu à température constante.	137
§ 2. — Le déplacement isothermique de l'équilibre.	138
§ 3. — Le déplacement de l'équilibre par variation de pression.	142
§ 4. — Le déplacement de l'équilibre par variation de volume.	150
§ 5. — Sens d'une modification non réversible.	153

CHAPITRE IX

Théorèmes sur les capacités calorifiques

§ 1. — Relation entre la capacité calorifique sous actions constantes et la capacité calorifique normale.	159
§ 2. — Relation générale entre la capacité calorifique sous pression constante et la capacité calorifique sous volume constant.	161

CHAPITRE X

Stabilité et déplacement isentropique de l'équilibre

	Pages.
§ 1. — Stabilité isentropique de l'équilibre.	163
§ 2. — Postulat de Helmholtz.	164
§ 3. — La stabilité isothermique d'un système entraîne la stabilité isentropique.	165
§ 4. — Le déplacement isentropique de l'équilibre.	168
§ 5. — Généralisation du théorème de Reech.	172
§ 6. — Variation de température par l'effet d'une modification isentropique.	175

CHAPITRE XI

Déplacement de l'équilibre par une variation de température

§ 1. — Déplacement de l'équilibre par une variation de température.	181
§ 2. — Loi de J. Moutier.	187
§ 3. — Retour au principe du travail maximum.	194
§ 4. — Stabilité du point de transformation.	198

LIVRE II

FAUX ÉQUILIBRES ET EXPLOSIONS

CHAPITRE PREMIER

Viscosité et frottement

§ 1. — Des faux équilibres.	201
§ 2. — Analogie des faux équilibres avec les équilibres dus au frottement.	204
§ 3. — Les équations de la thermodynamique classique et de la mécanique sans frottement sont-elles générales?	206
§ 4. — Équation générale de la transformation d'un système.	209
§ 5. — L'inégalité de Clausius.	212
§ 6. — Équilibre d'un système à frottement.	214
§ 7. — Application des théories précédentes à un point mobile avec frottement sur une courbe.	217

CHAPITRE II

Les faux équilibres chimiques et le point de réaction

§ 1. — Région des faux équilibres sous pression constante.	218
§ 2. — Région des faux équilibres sous volume constant.	224

TABLE DES MATIÈRES

299

	Pages.
§ 3. — Application aux faux équilibres chimiques. Hypothèse fondamentale.	227
§ 4. — Le point de réaction.	231
§ 5. — Les équilibres chimiques dans les espaces inégalement chauffés.	234

CHAPITRE III

Vitesse des réactions

§ 1. — Vitesse des réactions ; influence de la température sur la viscosité.	246
§ 2. — Refroidissement lent. Refroidissement brusque.	249

CHAPITRE IV

Les explosions

§ 1. — Stabilité des états de faux équilibre.	255
§ 2. — Accélération des réactions	265
§ 3. — L'onde explosive.	280
TABLE DES MATIÈRES.	295

DERNIÈRES PUBLICATIONS DE LA LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE HERMANN

(Voir le Catalogue spécial)

- DESPEYROUS.** — Cours de Mécanique, avec des notes de M. BOUX. 1885-86, 2 vol. 25 fr.
- KÖENIGS.** — Développement nouveaux sur la Géométrie. 1892. 4 fr.
- PAINLEVÉ.** — Leçons sur l'intégration des équations différentielles. 1895. 3 fr.
- PAINLEVÉ.** — Leçons sur le frottement. 1895 (coordonnées d'agrégation pour 1897). 3 fr.
- LOBATSCHESKY.** — Études géométriques sur la géométrie, suivies de: **HELMHOLTZ.** — Sur les faits qui se rapportent à la géométrie. 1895, in-8. 3 fr.
- RIEMANN (B.).** — Sur les hypothèses fondamentales de la Mécanique. Houel. 1895, in-4. 3 fr.
- BOLYAI (Jean).** — Géométrie absolue, indépendante de l'axiome XI d'Euclide, trad. Houel. 1895, in-8. 3 fr.
- TERGUER et DAMIEN.** — Introduction à la physique expérimentale. — Calcul des erreurs. — Mesure des grandeurs physiques. Gr. in-8, 300 p., fig. 1888. 3 fr.
- GOURSAT (E.).** — Leçons sur l'intégration des équations différentielles du premier ordre. In-8, 1891. 3 fr.
- GOURSAT (E.).** — Leçons sur l'intégration des équations différentielles du second ordre. Tome I. 1896, in-8. 1^{re} d'impression. 3 fr.
- NEPER (J.).** — Mirifici logarithmorum canonis constructio (fac-similé). 1895. 3 fr.
- POINCARÉ (H.).** — Les Équations de la Physique. In-8. 3 fr.
- DUHEM.** — Le Potentiel thermodynamique et ses applications. 1895. Nouvelle édition. 3 fr.
- FITZ-PATRICK et CHEVREL.** — Exercices d'Arithmétique de J. TANNERY (Arithmétique sup. — Théorie des fractions mathématiques) 1893. 3 fr.
- HERMITE.** — Leçons sur les intégrales définies, fonctions d'une variable imaginaire et les fonctions elliptiques. 1891, 4^e édition. 3 fr.
- TANNERY.** — Introduction à la Théorie des fonctions. 4 vol. gr. in-8, 1886. 3 fr.
- DEPARTRES.** — Cours de Calcul différentiel et intégral. 1892-96. 3 fr.
(Le Tome III : Équations différentielles et aux différences est vendu séparément 8 fr.)
- CLEBSCH (A.).** — Sur les courbes planes dont les équations sont rationnelles d'un paramètre. 1894, 1^{re} grammaire d'agrégation pour 1896). 3 fr.
- KÖENIGS (G.).** — Leçons de Cinématique théorique, systèmes articulés, professées à la Faculté des Sciences de Tours, notes de l'auteur et de MM. G. DARBOUX et COSSE. 300 pages. 3 fr.
- PAINLEVÉ (P.).** — Leçons sur la théorie analytique des équations différentielles, professées à Stockholm. (Septembre, Octobre, 1897). In-4^e lith. 530 pages, 1897. 3 fr.
- DARBOUX (G.).** — Sur une classe remarquable de courbes algébriques et sur la théorie des imagines. 1896. 3 fr.

Tours. — Imprimerie DESLIS FRÈRES