

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉS

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

Ariès — Chaleur et Énergie

1

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie
scientifique des Aide-Mémoire ; F. Lafargue, ancien
élève de l'Ecole Polytechnique, Secrétaire général,
169, boulevard Malesherbes, Paris.*

• N° 166 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

CHALEUR & ÉNERGIE

PAR

E. ARIÈS

Chef de bataillon du Génie

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

Quai des Grands-Augustins, 55

MASSON et C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)

PREFACE

Le but de ce volume n'est pas de résumer et de condenser en quelques pages la thermodynamique tout entière, mais d'en présenter les principes sous un aspect nouveau, en les dégageant le plus possible des formules qui les accompagnent habituellement.

Les nombreuses applications de cette science dans les différentes branches de la physique agrandissent chaque jour son domaine, et il importe que le lecteur, entraîné dans des régions inconnues, ne perde pas de vue le point de départ qui est la base essentielle.

L'ouvrage, comme son titre l'indique, comprend deux parties : la *chaleur* et l'*énergie*.

La chaleur n'est qu'une des formes de l'énergie, mais une forme particulière, et qui joue un rôle prépondérant dans un grand nombre de phénomènes de la nature. Aussi, ne doit-on pas

s'étonner si une large place lui a été réservée dans cette étude.

Les trois premiers principes de la science de la chaleur ne sont pas nouveaux et remontent à nos plus anciennes connaissances sur la température et la quantité de chaleur ; l'auteur s'y arrête cependant, et il a raison, car leur fécondité n'est pas épuisée. Il trouve l'occasion d'y rattacher, et de préciser en même temps, les notions à la fois si importantes et si délicates de la réversibilité et de l'irréversibilité, notions que nous devons à Sadi Carnot, et qui ont puissamment contribué aux progrès de la science moderne, quoiqu'elles aient été souvent mal définies et mal comprises.

Il rattache également à la science de la chaleur proprement dite, les notions de la température absolue et de l'entropie, le théorème de l'augmentation de l'entropie et l'inégalité de Clausius.

Ce sont là les principales conclusions de cette première partie, déduites d'un quatrième et dernier principe, dans lequel toute idée de *travail* se trouve écartée, et dont le but est cependant de remplacer ce que l'on appelle le deuxième principe de la thermodynamique.

Arrivé à ce point, M. Ariès abandonne l'étude

de la chaleur pour aborder celle de l'énergie proprement dite, objet de la deuxième partie de l'ouvrage.

Il lui suffit d'ailleurs de substituer l'idée d'une *consommation de travail* à celle d'une *création de chaleur*, pour transformer le principe dont il vient d'être question, en un autre, qui devient la base de la thermodynamique.

Il déduit de là le théorème de l'équivalence entre la chaleur et le travail, ainsi que la notion de l'énergie soumise aux deux lois de la conservation et de la dissipation.

Ces deux principes analogues des sciences de la Chaleur et de la Thermodynamique sont finalement fondues dans un seul énoncé, qui est le suivant :

Un système ne peut décrire un cycle fermé irréversible à l'aide d'une seule source de chaleur, sans céder de la chaleur à cette source et sans consommer du travail.

Cet énoncé forme un postulat général qui contient et résume la plupart des conclusions tirées de l'ouvrage.

Si, dans une exposition de cette nature, il convenait de se soustraire à l'entraînement des développements mathématiques, il était nécessaire de la compléter par l'indication d'une méthode

générale qui permet d'appliquer, sans efforts, les principes de la thermodynamique ainsi comprise aux différentes branches de la physique.

C'est là l'objet du quatrième chapitre, inspiré par les idées précédemment émises. Les fonctions caractéristiques de Massieu, dont l'usage se répand de plus en plus, y apparaissent comme formes particulières d'une famille de fonctions jouissant des mêmes propriétés.

Ce rapide exposé suffit à montrer que l'œuvre du commandant Ariès n'est pas banale, et ne consiste pas dans un simple résumé des publications qui l'ont précédée ; elle a son caractère propre, elle est vraiment personnelle. Et c'est parce que nous lui avons reconnu cette originalité, parce que nous avons pensé qu'à ce titre, elle intéresserait les lecteurs de l'Encyclopédie, que nous avons été heureux de lui donner asile dans cette publication, et de la présenter nous-même.

H. LÉAUTÉ.

PREMIÈRE PARTIE

—

LA CHALEUR

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

I. LES SCIENCES DE LA CHALEUR ET DE LA THERMODYNAMIQUE BASÉES CHACUNE SUR DES PRINCIPES DISTINCTS

1. Principes de Joule et de Clausius. —
La thermodynamique est cette partie de la Science de l'Énergie qui traite des relations entre le travail mécanique et les quantités de chaleur ou les températures.

Dans la plupart des traités, on la considère comme reposant sur deux principes généraux fondés sur l'expérience :

1° Le principe de l'Équivalence, appelé aussi le principe de Joule ou de Mayer.

2° Le principe de Clausius ou le principe de Carnot.

On appelle aussi ces deux principes le *premier* et le *second* principes de la thermodynamique, ce qui tendrait à faire supposer qu'il y a un véritable intérêt, sinon une nécessité absolue, à commencer l'étude de la thermodynamique, ainsi qu'on le fait généralement, par le principe de l'Équivalence. La plupart des auteurs ne tirent, en effet, du second principe, quelles que soient les formes qu'on lui ait données, toutes ses conséquences, qu'en s'appuyant sur le premier.

M. G. Mouret ⁽¹⁾ a déjà fait ressortir l'indépendance des principes nécessaires pour fonder les deux sciences distinctes de la *chaleur* et de la *thermodynamique*.

2. Deux nouveaux principes. — Nous pensons que les deux principes en usage peuvent être remplacés par deux autres plus simples et plus accessibles à l'expérience. L'un joue un rôle capital dans la science de la chaleur, et conduit à lui seul aux notions si importantes de la température absolue et de l'entropie. L'autre est la base de la thermodynamique proprement

⁽¹⁾ G. MOURET. — *Sadi Carnot et la Science de l'Énergie*, Revue générale des Sciences pures et appliquées, n° 13 du 15 juillet 1892.

dite ; il conduit à la démonstration de l'équivalence de la chaleur et du travail, équivalence admise jusqu'ici comme un pur fait d'expérience.

Ces deux principes ont même entre eux une telle similitude de forme, qu'on peut les comprendre dans un seul énoncé ; mais avant de les formuler, nous pensons qu'il ne sera pas inutile de rappeler les notions les plus élémentaires de la science de la chaleur.

II. LES DEUX PREMIERS PRINCIPES DE LA SCIENCE DE LA CHALEUR

3. Phénomènes thermiques ; la température. — Lorsque l'on met en présence deux corps, il se produit souvent dans chacun d'eux un changement, par exemple un changement de volume, que nos sens nous conduisent à attribuer à une espèce particulière de phénomène que nous nommons *phénomène thermique*, et que nous savons nettement distinguer des autres modifications qui se produisent dans la nature, qu'elles soient déterminées par l'électricité, le magnétisme, l'affinité chimique, ou par toute autre cause physique.

Le changement dont il s'agit finit par s'arrêter ; on dit alors que les deux corps sont en équilibre de température. Si aucun changement ne survient, quand ces deux corps sont mis en présence, c'est, dit-on, parce qu'ils sont déjà en équilibre de température.

4. Premier principe ; loi de l'équilibre de température. — Si deux corps sont en équilibre de température avec un troisième corps, l'expérience nous apprend qu'ils sont aussi en équilibre de température entre eux, ce que l'on exprime en disant qu'ils ont des températures égales. C'est la loi de l'équilibre des températures.

Nous sommes, dès lors, autorisés à caractériser l'état de divers corps qui ne sont pas en équilibre de température, et qui, par conséquent, s'influencent réciproquement quand ils sont en présence, en disant qu'ils ont des températures inégales.

5. Deuxième principe ; loi de la dégradation de la chaleur. — C'est encore un fait d'expérience que, si l'on considère un nombre quelconque de corps pris à des températures

toutes différentes, on peut toujours les ranger, et d'une seule façon, dans un ordre tel que chacun d'eux soit influencé de la même manière par tous ceux qui le suivent, et d'une autre manière par tous ceux qui le précèdent ; le volume de ce corps, par exemple, diminuera dans le premier cas, et augmentera dans le second ; l'ordre ainsi établi est l'ordre de croissance ou de décroissance des températures. Les impressions que nous ressentons des phénomènes thermiques, nous permettent de saisir nettement le sens de variation des températures, et nous disons que celles-ci sont croissantes, quand elles varient du froid au chaud.

Il suit de là que, quand un corps est influencé de deux manières différentes par deux autres corps, l'un de ces derniers est à une température plus basse et l'autre à une température plus élevée ; le changement que subit le premier corps s'opère, suivant le cas, dans deux sens opposés, mais absolument déterminés, en sorte que l'on peut appeler changement *positif* le changement subi en présence d'un corps plus chaud, et changement *négatif* le changement subi en présence d'un corps plus froid ; si donc deux corps, pris à des températures différentes, sont mis en relation, le corps froid subira un

changement positif et le corps chaud un changement négatif.

Ces changements positifs ou négatifs sont ce que l'on appelle des changements thermiques, et le phénomène qui y donne lieu s'appelle la *conduction*. D'après ce qui vient d'être dit, les changements par conduction entre deux corps de températures différentes ne peuvent avoir lieu que dans un sens déterminé. C'est là, en définitive, tout ce que nous voulons signifier dans le langage ordinaire, quand nous disons que la chaleur ne peut passer, par conduction, que des corps de température plus élevée à des corps de température moins élevée.

Telle est la première loi de la conduction qu'on pourrait aussi appeler le principe de la *dégradation* de la chaleur dans les phénomènes de simple conduction.

6. Le thermomètre. — Si nous choisissons un même corps, dont les changements, forcément distincts sous l'influence de diverses températures, nous soient en outre sensibles, comme la dilatation continue d'un gaz avec l'augmentation des températures, nous pouvons, en fixant par des repères les divers états de ce corps, constituer ce que l'on appelle un thermomètre,

c'est-à-dire, un instrument permettant de comparer les températures au moyen de degrés successifs marqués aux points de repère dans l'ordre des températures croissantes.

Mais un semblable instrument n'est pas un instrument de mesure ; il ne permet pas plus de mesurer la température qu'une ligne indéfiniment prolongée dans un sens, sur laquelle on aurait successivement marqué, à partir de son origine, à des intervalles arbitraires, la suite naturelle des nombres, ne permettrait de mesurer une longueur par superposition. Nous n'avons encore aucune idée de ce que l'on pourrait appeler une unité de température ; nous en indiquerons plus loin une définition qui a conduit Lord Kelvin (Sir William Thomson) à donner à la notion jusqu'alors vulgaire de température une haute portée scientifique.

7. Corps isolés thermiquement. — Les changements thermiques exigent pour se produire une certaine durée plus ou moins longue, suivant les corps en présence : on peut même les retarder considérablement par l'interposition de certains écrans qui ne jouent qu'un rôle passif ; on conçoit donc la possibilité de considérer chacun des deux corps comme soustrait à

l'action thermique de l'autre. Dans ce cas limite et forcément théorique, tout phénomène de conduction est suspendu ; et l'on dit qu'un corps est isolé au point de vue thermique, quand il est supposé soustrait à tout rapport par conduction avec l'extérieur.

8. Transformations adiabatiques et isothermes. — Parmi les transformations qu'un corps isolé au point de vue thermique peut subir, on distingue spécialement celles qui sont capables de le maintenir à une température uniforme dans toutes ses parties : ce sont les transformations *adiabatiques*.

L'expérience nous apprend que ces transformations entraînent des variations de température qui peuvent aussi être provoquées par des phénomènes de conduction. Le fait de la variation de la température dans un corps ne peut donc être considéré comme directement et nécessairement lié ni à des transformations adiabatiques, ni à des changements thermiques par conduction.

Mais de même que ces variations de température se produisent dans les transformations adiabatiques, de même on conçoit la possibilité de maintenir à une température constante et

uniforme un corps qui reste en rapport par conduction avec d'autres corps d'une température plus basse ou plus élevée suivant les nécessités de la transformation au moment considéré. On dit alors que ce corps subit un changement *isotherme*. Tel est le cas d'un gaz qui s'échaufferait sous l'effet d'une brusque compression, et qu'on pourra maintenir à température constante, si on le met en rapport avec un corps plus froid pendant qu'on le comprime lentement.

En dehors de ces deux cas très particuliers, un corps, sous l'influence des divers agents auxquels il est soumis, peut subir, en conservant une température uniforme, des transformations d'une nature plus générale qui ne sont ni adiabatiques ni isothermes ; mais dans toute science il importe d'examiner les cas simples, on y ramène ensuite les cas plus complexes ; à ce titre, l'étude des transformations isothermes et adiabatiques présente un intérêt capital.

Si nous nous bornons à n'envisager que les phénomènes thermiques, le volume v occupé par un corps dépend de sa température t et de sa pression p ; la relation qui existe entre ces trois variables est ce que l'on appelle la *relation fondamentale* du corps. Les divers états qu'il

peut prendre peuvent donc être représentés par une surface rapportée à trois axes, l'axe des volumes, des températures et des pressions.

Les transformations isothermes sont alors représentées par des courbes planes ; et l'on comprend facilement que les transformations adiabatiques sont aussi représentées par certaines lignes courbes tracées sur la surface. Quand les transformations isothermes et adiabatiques peuvent être ainsi figurées par des lignes, on appelle ces lignes des lignes isothermes et adiabatiques, ou plus simplement des isothermes et des adiabatiques.

Deux corps de température différente, mis en rapport par conduction, et maintenus à température constante, subissent des changements qui varient toujours dans le même sens, en sorte qu'aucun d'eux ne peut revenir à un état antérieur. Les différents états pris par l'un des corps correspondent, sur la surface qui représente la relation fondamentale de ce corps, à une ligne isotherme continue qui ne se ferme pas, et dont les points successifs indéfiniment prolongés marquent des changements thermiques variant toujours dans un même sens. Ce sont les lignes isothermes ainsi obtenues que nous aurons surtout à étudier.

9. Sources de chaleur. — On appelle, en général, sources de chaleur, des réservoirs complètement isolés, et dont les masses sont tellement grandes que les seuls phénomènes de conduction auxquels on les soumet avec les systèmes à étudier, sont sans influence sur leurs températures qui demeurent invariables. Quoique la température de chacun de ces réservoirs ne varie pas, ceux-ci ne subissent pas, à strictement parler, des transformations isothermes. Il nous semble préférable d'appeler sources de chaleur des corps isolés thermiquement les uns des autres, mais de dimensions finies; mis en rapport par conduction, comme les réservoirs dont nous venons de parler, avec les systèmes à étudier seulement, et soumis, en outre, suivant les besoins, à des agents extérieurs capables de les maintenir à température constante. Une source de chaleur ainsi comprise subit rigoureusement des transformations isothermes; mise en communication d'abord avec une source chaude, puis avec une source froide, elle subit deux changements thermiques opposés, et repasse dans le second changement, en sens inverse, par les mêmes états que dans le premier changement. Cette source peut être, par exemple, un gaz contenu dans un vase de forme cylindrique,

fermé sur l'une de ses bases par un piston mobile, sur lequel on exercerait une pression variable capable de réduire ou d'augmenter le volume du gaz, suivant que ce gaz tend à se refroidir ou à s'échauffer, pendant qu'il est en relation par conduction avec d'autres corps.

III. TROISIÈME PRINCIPE DE LA SCIENCE DE LA CHALEUR

10. La chaleur et les changements thermiques. — Dans le langage ordinaire, on traduit les changements inverses qui se produisent dans deux sources mises en relation par conduction, en disant que le corps froid qui a subi un changement positif a absorbé de la chaleur, et que le corps chaud qui a subi un changement négatif a cédé de la chaleur. Nous avons évité jusqu'ici d'employer cette expression, parce que, si la chaleur est une quantité susceptible de mesure, la chose est loin d'être évidente.

Mais les phénomènes de conduction sont soumis à une nouvelle loi fort simple, d'où dérive cette notion de la chaleur considérée comme quantité. Cette loi est la suivante :

11. Troisième principe. — *Étant données trois sources de températures différentes, si l'on met la source de température intermédiaire successivement en rapport avec les deux autres, de manière à lui faire subir deux changements inverses qui la ramènent à son état initial, l'effet produit sur les dernières sera le même que si on les avait mises directement en communication.*

Il suit de là que les changements de deux sources qui produisent un même changement, par exemple positif, dans une autre source de température plus basse que chacune d'elles, produisent aussi un même changement dans toute autre source, également de température plus basse, et nous sommes autorisés à considérer les changements subis par les deux premières sources comme équivalents ; nous sommes aussi autorisés à considérer les changements inverses, résultant d'une transmission thermique directe entre deux sources, comme équivalents et de signes contraires ; car une source de température intermédiaire, et d'ailleurs quelconque, peut produire les mêmes effets en subissant deux changements inverses qui se compensent.

12. La chaleur considérée comme quantité. — On peut donc mesurer les changements d'une source, ou, plus généralement, la somme algébrique des changements d'un nombre quelconque de sources, à l'aide d'une unité de changement, prise dans une source quelconque, que nous appellerons le *calorimètre*. Cette unité peut être, par exemple, celle qui correspond à la fusion d'un kilogramme de glace, dans une source constituée par un mélange d'eau et de glace, à la pression normale.

L'unité de chaleur n'est autre chose que l'unité de changement thermique pris dans le sens positif.

Pour rendre plus sensible la possibilité de mesurer les changements isothermes, on peut imaginer que les sources comportent une graduation repérée, de manière que chaque degré gagné corresponde à l'unité de changement thermique pris dans le sens positif, ou à l'absorption d'une unité de chaleur. On conçoit aisément une semblable graduation sur des sources formées, comme nous l'avons déjà indiqué, par un gaz enfermé dans un vase cylindrique, dont une des bases serait mobile ; le déplacement de cette base pourrait servir à repérer les degrés de cette graduation.

En supposant les sources rangées dans l'ordre des températures décroissantes, une unité de chaleur peut passer successivement de l'un à l'autre, depuis la plus chaude jusqu'à la plus froide, chacune d'elles gagnant un degré de changement, quand elle reçoit l'unité de chaleur de la source précédente, et revenant à son état primitif, quand elle cède cette même unité de chaleur à la source suivante.

Pour mesurer la quantité de chaleur reçue par un ensemble de sources mises en relation avec l'extérieur pendant un certain temps, il suffira d'examiner, au commencement et à la fin de la transformation, l'état des sources d'après leurs graduations, et de faire la somme algébrique des degrés gagnés ou perdus, les degrés perdus étant comptés négativement.

13. Mesure de la chaleur dégagée ou absorbée par un système quelconque. — Les considérations qui précèdent ne nous apprennent à mesurer que des changements isothermes, mais il est facile de les généraliser, et de les appliquer aux cas en apparence les plus complexes, par exemple, à la mesure d'une transmission thermique directe entre deux systèmes quelconques.

Dire que l'un des systèmes a cédé une quantité Q de chaleur à l'autre, c'est considérer tous les échanges thermiques entre parties des deux systèmes, supposés à températures uniformes, et envisagées comme sources, en divisant au besoin pour cela, les systèmes et le temps en parties infiniment petites. Ces échanges peuvent être supposés transmis, si l'on veut, d'après la deuxième loi de la conduction, à l'aide d'un système intermédiaire de sources, telles que nous les avons définies, qui seront en fin de compte ramenées à l'état initial ; en sorte que Q n'est autre chose que la quantité de chaleur traversant le système intermédiaire, c'est-à-dire, celle que lui cède le premier système, ou celle qu'il abandonne au second, cette quantité étant mesurée, dans le système intermédiaire de sources, comme nous l'avons indiqué plus haut.

14. Principe de la conservation du calorique dans la conduction. — D'après ce qui précède, quand des systèmes en nombre quelconque, isolés thermiquement de l'extérieur, sont mis en communication entre eux, les changements thermiques qu'ils subissent se compensent toujours. La loi énoncée plus haut peut

donc s'appeler le principe de la *conservation du calorique dans les transmissions par conduction*.

15. L'unité de chaleur ; la calorie. — Quand un système subit une transformation bien déterminée, il absorbe ou dégage une quantité définie de chaleur ; nous pouvons donc remplacer l'unité de chaleur que nous avons provisoirement adoptée, par toute autre, correspondant à la quantité de chaleur absorbée par un corps bien défini, dans une transformation également bien définie dans toutes ses phases intermédiaires. C'est ainsi que l'on emploie généralement, comme unité, la *grande calorie*, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour porter, de 0 à 1° centigrade, 1 kilogramme d'eau à la pression normale.

Si la chaleur obéit dans les phénomènes de simple conduction à une loi de conservation, elle n'est pas, pour cela, quelque chose d'indestructible comme la matière ; nous le verrons bientôt par l'énoncé même du quatrième principe, auquel obéissent les phénomènes thermiques, et qui fera l'objet du chapitre suivant.

IV. LA RÉVERSIBILITÉ ET L'IRRÉVERSIBILITÉ

16. La méthode de Carnot. — Les deux grandes idées qui forment la base de la méthode si puissante et si originale, qui a été introduite dans la science par Sadi Carnot, sont celle du cycle fermé d'opérations, et surtout celle du cycle réversible.

Un corps ou système qui décrit un cycle fermé est celui qui revient à son état initial ; c'est ce que l'on appelle souvent aujourd'hui une *machine*, parce que le cycle peut être décrit dans les mêmes conditions, un nombre quelconque de fois.

On appelle machine thermique celle qui, pour décrire son cycle, est mise en relation avec une ou plusieurs sources de chaleur.

17. Définition usuelle de la réversibilité. — On dit souvent qu'un cycle d'opérations entre deux états d'un système est réversible, quand le système qui le parcourt peut être ramené de son état final à son état initial, en passant, en ordre inverse, par les mêmes états intermédiaires.

Cette définition est incomplète ; il convient de la préciser pour dissiper la confusion qu'elle a jeté dans certains esprits, au sujet des notions de réversibilité et d'irréversibilité qui sont, sans contredit, les plus délicates de celles qui s'imposent dans l'étude de la thermodynamique, et qui y jouent, du reste, un rôle prépondérant.

Un exemple bien simple, et que l'on cite souvent comme le type de l'irréversibilité, va nous montrer l'insuffisance de cette définition. Prenons deux sources de chaleur de température différente, et mettons-les en communication par conduction pendant un certain temps ; la transformation est en réalité irréversible, et cependant il est possible de ramener le système de l'état final à l'état initial, en le faisant passer successivement, et dans un ordre inverse, par tous les états occupés dans la transformation directe ; il suffit, pour cela, d'isoler les deux sources entre elles, et de les mettre en communication par conduction, la plus chaude avec une source de température élevée, la plus froide avec une source de température moins élevée ; et, non seulement nous pouvons renverser la transformation directe, mais encore nous pouvons le faire d'une infinité de manières, puisque

nos deux sources auxiliaires n'ont pas des températures déterminées.

Cette dernière remarque conduit à admettre, d'une façon générale, si l'on y réfléchit bien, qu'il est toujours possible de faire passer un système d'un état à un autre, par une succession d'états intermédiaires, d'une infinité de manières, et dans les deux sens; mais nous verrons aussi, qu'une fois cette succession fixée, il n'y a qu'une manière d'opérer la transformation par voie réversible; dans l'exemple qui vient d'être cité, c'est en employant deux sources auxiliaires, de températures égales aux températures des deux sources données.

18. La réversibilité et l'équilibre. — On dit aussi qu'un cycle réversible est une succession d'états d'équilibre. La condition d'équilibre est en effet suffisante, mais elle ne nous parait pas indispensable pour réaliser la réversibilité.

Ce qui caractérise la réversibilité d'une transformation, c'est que, non seulement le système considéré peut passer d'un état extrême à l'autre, indifféremment dans les deux sens, en prenant successivement les mêmes états intermédiaires, mais encore que les circonstances

extérieures sont les mêmes, et se reproduisent exactement, à des infiniment petits près, en ordre inverse, dans les deux transformations; que les mêmes agents, les mêmes systèmes extérieurs, qui sont intervenus dans la première transformation, interviennent seuls et toujours dans la seconde, aux passages correspondants des deux cycles.

L'équilibre, sous toutes ses formes, suffit pour réaliser ces conditions, comme nous allons le voir, en nous arrêtant un instant sur la notion de l'équilibre.

Un système est en équilibre, quand il persiste dans son état actuel; il n'y peut du reste persister, que si les conditions dans lesquelles il se trouve placé, restent invariables; si certaines de ces conditions viennent à changer, si peu que ce soit, l'état du système change aussi, et des variations contraires dans ces conditions, entraînent des changements inverses.

La transformation d'un système se compose toujours d'une suite d'états infiniment voisins, qu'il a successivement quittés pour passer à l'état suivant; il ne s'est donc jamais trouvé dans des conditions telles qu'il aurait pu rester dans un des états intermédiaires; à proprement parler, un système ne peut réellement

prendre exactement une suite d'états d'équilibre.

Mais on conçoit cependant qu'une variation infinitésimale des conditions dans lesquelles il se trouve, puisse le faire passer d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre infiniment voisin ; de même qu'une autre modification très proche de la précédente, mais cependant essentiellement distincte, et, en quelque sorte opposée, pourra ramener le système du second au premier état, et cela uniquement parce que les deux états considérés sont des états d'équilibre.

Ce raisonnement peut s'étendre à toute une succession d'états intermédiaires d'équilibre séparant deux états extrêmes ; en sorte que l'on imagine aisément un système passant de l'un de ces états extrêmes à l'autre, indifféremment dans un sens ou dans l'autre par des voies et moyens différant d'aussi peu que l'on voudra, et séparés par une frontière commune, qui est une suite d'états d'équilibre. Une semblable transformation est évidemment réversible.

19. L'irréversibilité et la dégradation de la chaleur. — Mais nous pensons que le caractère distinctif de l'irréversibilité résulte de la

deuxième loi des phénomènes calorifiques, en vertu de laquelle les changements par conduction, entre deux corps de température différente, ne peuvent avoir lieu que dans un sens à l'exclusion du sens opposé. Le maintien de l'équilibre thermique est seul nécessaire et suffisant pour réaliser la réversibilité d'une transformation ; et si les autres genres d'équilibre paraissent le plus souvent accompagner la réversibilité, c'est parce que la rupture dans ces genres d'équilibre entraîne généralement la rupture de l'équilibre thermique.

Il n'y a pas d'irréversibilité sans phénomène thermique, et faut-il encore y observer des changements par conduction, déterminés par des différences de température.

Le mouvement d'un système matériel, pris en dehors des chocs qui peuvent se produire entre ses différentes parties, est réversible, étant admis qu'il existe, pour un état donné de ce système, un moyen d'imprimer à tous les points matériels qui le composent, des vitesses égales et de signes contraires. Le mouvement d'un pendule dans le vide est réversible, et cependant le système est hors d'équilibre mécanique.

20. Le choc au point de vue de la réversibilité. — Nous sommes ici conduits à examiner le phénomène du choc au point de vue de la réversibilité.

Si les corps composant un système, sont de températures différentes, les transmissions thermiques par conduction, qui se produiront pendant les chocs, rendront le phénomène irréversible. Il faut donc, avant tout, pour que le phénomène soit réversible, que les corps qui se choquent soient à même température. Il faut en outre que, durant le choc, les déformations subies soient de nature à maintenir l'uniformité de la température dans tout l'ensemble des corps en contact; ces conditions nécessaires sont, sans doute, suffisantes; nous ne nous étendrons pas sur ce sujet délicat, mais nous savons que les corps reviennent naturellement à leur température après le choc, quand il se produit entre corps parfaitement élastiques. L'élasticité parfaite et la réversibilité ne sont qu'une seule et même propriété de certains corps dans le phénomène du choc.

On conçoit assez difficilement les moyens de maintenir à une même température dans toutes ses parties, un corps de dimensions finies qui se transforme; aussi les chocs ne sont-ils jamais

parfaitement élastiques ; nous savons cependant que les gaz et les vapeurs, et sans doute les liquides et même les solides, soumis à une pression uniforme qui s'exerce normalement à la surface, sont susceptibles de transformations parfaitement réversibles ou élastiques, notamment s'ils sont isolés thermiquement, de manière à subir une transformation adiabatique, ou s'ils sont maintenus en équilibre de température avec une source, de manière à subir une transformation isotherme.

21. Réversibilité des transformations adiabatiques et isothermes. — Des considérations qui précèdent, il résulte qu'une transformation adiabatique est nécessairement réversible, puisque, toutes les parties du corps restant à une même température, l'équilibre thermique n'est pas troublé. Il en est de même pour une transformation isotherme, étant observé que cette transformation résulte, ou tout au moins peut résulter, de changements thermiques par conduction, entre deux corps à même température ; à ce point de vue, les changements des sources de chaleur sont toujours réversibles.

22. Possibilité de faire passer un système d'un état à un autre par voie réversible. — Nous avons vu qu'une transformation irréversible est caractérisée par ce fait qu'il n'est pas possible de la renverser, sans mettre le système donné en relation, par conduction, avec des sources auxiliaires ; mais il est toujours possible de passer de l'irréversibilité à la réversibilité par l'introduction de sources auxiliaires convenablement choisies, ainsi que nous l'avons déjà montré dans un cas particulier très simple. L'artifice que nous avons alors employé peut être appliqué d'une façon plus générale aux cas les plus complexes, en divisant au besoin, à chaque instant, le système donné en parties infinitésimales, et en remplaçant les transmissions thermiques entre parties à des températures différentes, par des transmissions entre ces parties et des sources auxiliaires de même température. On peut même imposer au système, par voie réversible, toute succession d'états qu'on peut concevoir, par exemple, la succession d'états obtenue dans une transformation irréversible quelconque ; et alors les sources à introduire sont déterminées ainsi que les changements qu'elles auront à subir. Ainsi se trouve justifiée l'hypothèse généralement ad-

mise, et dont il est fait un constant usage en thermodynamique, à savoir que :

Quand un système est passé d'un état à un autre, par voie irréversible, il est toujours possible de le ramener du dernier au premier état par voie réversible.

Bien des faits semblent, au premier abord, donner un démenti à cette affirmation, à savoir qu'un système peut toujours être ramené par voie réversible à son état initial, en partant d'un état final auquel il est réellement parvenu par voie irréversible, et cela, non seulement par un procédé que l'expérience nous permet toujours de concevoir dans chaque cas particulier, ainsi qu'on se contente de l'admettre en général, mais encore par un procédé tout trouvé, qui consiste à faire reprendre au système successivement ses états antérieurs, et en sens inverse. D'ailleurs, le premier cas n'est pas une restriction du second, car s'il est possible de faire revenir un système d'un état final à un état initial par une certaine voie réversible, la chose est encore possible si voisins que soient ces deux états, et, dès lors, toute succession d'états d'un cycle donné peut être obtenue en sens inverse par voie réversible.

Cette proposition est d'une importance capi-

tale ; le principe de l'équivalence entre la chaleur et le travail étant admis, elle contient le principe de la conservation de l'énergie, comme nous le verrons au Chap. III. Elle exigerait, sans doute, un examen approfondi pour indiquer comment peut se concevoir le renversement de certaines transformations complexes qui mettent en jeu des décharges ou des courants électriques, des frottements, des mélanges, etc. ; l'analyse de ces phénomènes ne manque pas de difficulté, mais elle présente un véritable intérêt, et pourrait jeter quelque lumière sur certains effets restés jusqu'ici sans explication satisfaisante.

CHAPITRE II

LE QUATRIÈME PRINCIPE DE LA SCIENCE DE LA CHALEUR

I. QUATRIÈME PRINCIPE ET SES COROLLAIRES

23. Énoncé du quatrième principe ; non-matérialité de la chaleur. — Dans le premier chapitre, nous avons jeté un regard en arrière, et rappelé trois lois depuis longtemps connues, auxquelles obéissent les phénomènes thermiques. Il en existe une quatrième qui joue un rôle capital dans la science de la chaleur, et qu'il y aurait tout intérêt, avons-nous dit dès le début, à substituer à ce que l'on appelle le deuxième principe de la thermodynamique. Cette loi est la suivante :

Une machine thermique irréversible ne peut fonctionner avec une seule source de chaleur sans lui céder de la chaleur.

C'est là un fait d'expérience confirmé par de nombreux exemples, nous n'en citerons qu'un.

Prenons un gaz parfait sous une pression et à une température déterminées ; faisons-lui subir une détente dans le vide ; d'après les expériences de Joule, sa température ne changera pas. Comprimons-le brusquement, de manière à le ramener à son volume primitif, sans qu'il ait eu le temps d'échanger de la chaleur avec l'extérieur, nous savons que sa température augmentera. Mettons-le enfin en relation avec une source ayant sa température primitive, il cédera de la chaleur à cette source jusqu'à ce qu'il se soit mis en équilibre de température avec elle ; il sera alors revenu à son état initial, avec même volume, même température, même pression, après avoir *cédé* de la chaleur à une source unique.

Cette loi met en évidence la possibilité de créer de la chaleur ; nous en déduirons bientôt la possibilité de détruire aussi de la chaleur ; elle réduit à néant l'hypothèse admise jusqu'au commencement de ce siècle, d'après laquelle la chaleur serait un fluide indestructible ; aussi peut-on l'appeler le principe de la *non-conservation de la chaleur*.

On tire tout de suite de cette nouvelle loi les conclusions suivantes :

24. Premier corollaire. — *Une machine thermique réversible ne peut fonctionner avec une seule source de chaleur qu'à la condition d'échanger avec cette source des quantités de chaleur qui se compensent exactement à chaque période d'évolution complète de la machine.*

D'abord une machine réversible M ne peut recevoir de la chaleur d'une source unique S à la température t ; car en faisant verser à la source S par une autre source S' de température t' plus élevée, la quantité de chaleur perdue par cette source S , celle-ci et la machine thermique donnée formeront ensemble une machine complexe (M, S) irréversible, qui aura accompli une période d'évolution complète, quand la source S sera revenue à son état initial ; la source S' aurait cependant cédé de la chaleur au système (M, S) , ce qui est impossible d'après notre quatrième principe.

Cette machine M ne peut non plus céder de la chaleur à la source S ; autrement, en la faisant fonctionner en sens inverse, elle recevrait de la chaleur de cette source, et nous venons de voir que c'est impossible.

Une machine thermique réversible ne peut donc ni prendre ni céder de la chaleur à une source unique qui la ferait fonctionner.

Nous verrons bientôt le parti à tirer de ce corollaire, qui serait évident si la machine n'était elle-même qu'une source de chaleur subissant une transformation isotherme.

25. Deuxième corollaire. — *Une machine thermique irréversible qui fonctionne avec plusieurs sources, cède de la chaleur à l'une au moins de ces sources.*

Nous ferons d'abord remarquer qu'on ne peut supposer toutes les sources revenues à leur état initial après une évolution de la machine. S'il y a n sources, $n-1$ d'entre elles étant revenues à l'état initial, la n^{e} aura nécessairement reçu de la chaleur d'après le quatrième principe ; car les autres forment avec la machine donnée une machine complexe irréversible fonctionnant à l'aide de cette n^{e} source seulement.

Il y aura donc toujours une ou plusieurs sources dont l'état aura varié. Nous disons que l'une au moins d'entre elles aura reçu de la chaleur : car, s'il en était autrement, en les mettant en communication par conduction avec une source auxiliaire de température plus chaude

que chacune d'elles, on pourrait faire revenir à leur état initial toutes ces sources qui sont supposées avoir perdu de la chaleur. Le système complexe formé de la machine et de ses sources aurait ainsi accompli un cycle complet fermé irréversible en empruntant de la chaleur à cette seule source auxiliaire, ce qui est impossible.

Il en résulte qu'une machine irréversible qui fonctionne avec deux sources, cède de la chaleur à l'une au moins de ces sources.

26. Troisième corollaire. — *Si une machine thermique réversible fonctionne avec plusieurs sources, il y a toujours l'une de ces sources qui gagne de la chaleur, et une autre qui en perd.*

Toutes ces sources ne peuvent échanger avec la machine de la chaleur dans un même sens ; car on pourrait faire fonctionner cette machine dans un sens tel qu'elle reçut de la chaleur de toutes les sources. Si alors, après lui avoir fait accomplir une évolution complète, on met toutes ces sources qui ont perdu de la chaleur, en communication par conduction avec une source auxiliaire de température plus élevée, on pourra ramener les premières à leur état initial par une opération *irréversible* ; la source auxiliaire

leur aura cédé de la chaleur, et le système complexe, formé de la machine et de ses sources, aura accompli un cycle fermé irréversible en empruntant de la chaleur à une seule source, la source auxiliaire, ce qui est impossible.

Comme cas particulier, une machine réversible, qui fonctionne entre deux sources seulement, prend de la chaleur à l'une d'elles, et en cède à l'autre.

27. Quatrième corollaire. — *Dans une machine réversible qui fonctionne entre deux sources, la plus grande quantité de chaleur est échangée, dans un sens, avec la source la plus chaude, et la plus petite quantité de chaleur est échangée, en sens inverse, avec la source la plus froide.*

On peut supposer que la machine fonctionne dans un sens convenable pour que la source la plus chaude reçoive de la chaleur, et la source la plus froide en cède.

Soient t_1 et t_0 , les deux températures; Q_1 et Q_0 , les quantités de chaleur échangées respectivement à ces deux températures, nous disons que

$$Q_1 > Q_0 \quad \text{si} \quad t_1 > t_0.$$

Après avoir fait subir à la machine une évolution complète, mettons les deux sources en communication par conduction, ce qui donnera lieu, entre elles, à un échange irréversible : maintenons la communication jusqu'à ce que la source froide ait reçu Q_0 de chaleur. Elle sera revenue à son état primitif, et formera avec la machine réversible un système complexe, qui aura accompli un cycle complet irréversible, à l'aide de la seule source à température t_1 .

Celle-ci doit donc avoir conservé de la chaleur d'après le quatrième principe. Dans l'ensemble des opérations, elle a reçu Q_1 cédé Q_0 de chaleur, $Q_1 - Q_0$ doit donc être positif ; donc $Q_1 > Q_0$.

28. Cinquième corollaire. — *Dans une machine thermique réversible fonctionnant entre deux sources, le rapport de la quantité de chaleur puisée à l'une des sources à la quantité de chaleur versée à l'autre, est indépendant de la nature des systèmes employés dans les opérations.*

Soit M, une première machine thermique réversible qui prend une quantité Q_1 de chaleur à une source S_1 , et verse une quantité Q_0 à une

autre source S_0 de température différente. Considérons une seconde machine thermique réversible M' de nature différente, et supposons qu'elle prenne également une quantité Q_1 de chaleur à la source S_1 , nous disons qu'elle versera à la source S_0 la même quantité Q_0 de chaleur que la machine M .

Faisons, en effet, fonctionner ce système M' suivant le cycle inverse de celui que nous venons de supposer, de telle façon qu'il cède Q_1 de chaleur à la source S_1 , et supposons qu'il reçoive de la source S_0 une quantité de chaleur Q'_0 différente de Q_0 .

Considérons la double opération obtenue par une transformation de la machine M suivant un cycle direct et de la machine M' suivant un cycle inverse.

La source S_1 sera revenue à son état initial avec les machines M et M' , et la source unique S_0 aura reçu une quantité de chaleur $Q_0 - Q'_0$. Nous avons ainsi réalisé une machine complexe (M, M', S_1) réversible fonctionnant avec une seule source S_0 ; donc, d'après notre premier corollaire, la quantité $Q'_0 - Q_0$ que reçoit cette source à chaque période, doit être nulle, et $Q'_0 = Q_0$.

Cette démonstration, comme celle déjà donnée

par M. G. Mouret (1), offre une remarquable supériorité sur celles que l'on trouve dans les traités de thermodynamique, en ce qu'elle ne fait nullement intervenir le principe de l'équivalence, dont nous parlerons plus tard.

29. Nouvel énoncé du principe de Clausius. — Le deuxième et le troisième corollaires contiennent, comme cas particulier, quand le nombre des sources est réduit à deux, ce que l'on appelle parfois le principe de Clausius; on l'a présenté sous bien des formes peu précises, en y faisant intervenir le travail mis en jeu, et on le considère alors comme second principe de la thermodynamique. Pour être clair, il doit être énoncé comme il suit, et ne se rattache qu'à la théorie de la chaleur.

Une machine thermique qui fonctionne avec l'aide de deux sources, ne peut emprunter de la chaleur à la source froide, sans en céder une plus grande quantité à la source chaude.

Dans un pareil ensemble, une certaine quantité de chaleur peut passer, comme par simple conduction, de la source chaude à la source

(1) Numéro déjà cité de la *Revue générale des sciences pures et appliquées*.

froide, mais l'inverse est impossible ; il ne peut pas y avoir simple transport de chaleur de la plus froide à la plus chaude de ces sources ; il faut qu'il y ait, en outre, création de chaleur dans la plus chaude.

Q_0 étant la quantité de chaleur puisée à la source froide, et Q_1 celle versée à la source chaude, on doit avoir $Q_1 > Q_0$.

Laissons, en effet, tomber directement par conduction Q_0 de chaleur de la source chaude sur la froide, de manière à ramener cette dernière à son état initial ; la machine complexe formée par la source froide et par la machine considérée qui peut être réversible ou irréversible, aura accompli un cycle fermé irréversible avec une seule source, la source chaude ; celle-ci a donc dû, en définitive, gagner de la chaleur. Elle a reçu Q_1 et cédé Q_0 de chaleur ; donc $Q_1 > Q_0$.

II. CYCLE DE CARNOT

30. Le cycle de Carnot et sa représentation schématique. — Le quatrième et le cinquième corollaires ont une importance capitale. Ils vont nous conduire rapidement aux notions

fondamentales de la température absolue et de l'entropie. La machine idéale que l'on y considère s'appelle la machine de Carnot ; elle fonctionne par transformations successivement adiabatiques et isothermes, ces dernières s'opérant alternativement à deux températures différentes. Cette machine est ainsi nommée, parce qu'elle décrit le cycle ingénieux imaginé par Carnot, cycle dont l'étude a tant contribué aux progrès de la thermodynamique. Dans le cas le plus simple, et que l'on se borne, en général, à considérer, la machine de Carnot revient à son état initial, après avoir subi deux transformations isothermes séparées par deux transformations adiabatiques.

Nous ne nous arrêterons pas longtemps sur les moyens pratiques de réaliser le cycle de Carnot. Quand la relation fondamentale du corps formant la machine s'exprime à l'aide de trois variables dont une est la température, le cycle de Carnot peut être figuré d'une façon schématique par un quadrilatère gauche et curviligne sur la surface représentant la relation fondamentale ; les côtés opposés de ce quadrilatère sont deux lignes isothermes ou deux lignes adiabatiques.

31. Quelques propriétés des isothermes et adiabatiques. — Deux lignes isothermes, répondant à deux températures différentes, ne peuvent évidemment se rencontrer ; une même isotherme ne peut, non plus, revenir sur elle-même et se fermer, ainsi que nous l'avons déjà fait observer, étant entendu que nous ne considérons que des lignes isothermes dont les points successifs, indéfiniment prolongés, marquent des changements thermiques variant toujours dans un même sens, c'est-à-dire une absorption ou un dégagement continu de chaleur.

Mais il existe quelques autres propriétés moins évidentes des isothermes et des adiabatiques.

Une adiabatique ne peut rencontrer une isotherme en plus d'un point.

Si la rencontre pouvait avoir lieu en deux points a et b , la partie d'isotherme ab formerait avec la partie d'adiabatique interceptée entre ces deux points un cycle fermé réversible que l'on pourrait faire parcourir au corps ; or, ce corps ne serait en communication qu'avec une seule source, à laquelle il céderait ou emprunterait de la chaleur pendant sa transformation isotherme, ce qui est impossible d'après le premier corollaire.

Deux adiabatiques ne peuvent se rencontrer.

Il s'agit de deux adiabatiques distinctes, c'est-à-dire partant de deux points différents d'une même isotherme, les points a et b ; si, en effet, ces deux adiabatiques se rencontraient en un point c , nous pourrions, comme dans le cas précédent, faire accomplir au corps un cycle complet réversible $abca$, à l'aide d'une seule source qui aurait à recevoir ou à perdre une certaine quantité de chaleur, et nous avons vu que c'était impossible.

Sur une même adiabatique, la température varie toujours dans le même sens.

S'il en était autrement, on pourrait trouver, sur cette adiabatique, des couples de points répondant à une même température, et qu'on pourrait toujours relier, deux à deux, par des isothermes, ce que nous avons démontré être impossible.

III. LA TEMPÉRATURE ABSOLUE

32. Échelle absolue de température. — Prenons un corps à température bien définie et l'isotherme ab correspondant à l'absorption, par ce corps, d'une quantité de chaleur Q égale-

ment bien définie ; si nous imaginons les deux adiabatiques passant par les points a et b , le quatrième et le cinquième corollaires conduisent aux conséquences suivantes.

La quantité de chaleur absorbée par ce corps pour passer par une isotherme quelconque de la première à la seconde adiabatique croît avec la température, et est indépendante de la nature de ce corps.

Prolongeons l'isotherme ab , en fournissant au corps une nouvelle quantité de chaleur Q égale à la première, ce qui conduira à l'état marqué par le point c sur l'isotherme, et ainsi de suite, de manière à déterminer sur cette ligne les points $b, c, d...$ correspondant à des quantités de chaleur $Q, 2Q, 3Q...$ absorbées à partir de l'état a .

Figurons-nous maintenant les différentes adiabatiques partant des points $a, b, c,...$ et prenons sur chacune d'elles des points $a', a'', a''',...$ $b', b'', b''',...$ $c', c'', c''',...$ tels que, en $a', b', c',...$ le corps soit à une même température plus basse qu'en $a, b, c,...$ en $a'', b'', c'',...$ à une autre même température plus basse qu'en $a', b', c',...$ et ainsi de suite. Les points $a', b', c',...$ se trouveront sur une même isotherme, le long de laquelle, entre deux points consécutifs, le corps absorbera des quantités égales de chaleur Q' ,

Q' étant inférieur à Q . De même, les points a'' , b'' , c'' ,... a''' , b''' , c''' ,... se trouveront sur des isothermes à température décroissante, le long desquelles le corps absorbera une même quantité de chaleur Q'' ou Q''' entre deux points consécutifs, ces quantités décroissant avec la température, en sorte que Q'' sera plus petit que Q' et Q''' plus petit que Q'' .

Or, l'examen de ce système de lignes isothermes et adiabatiques va nous permettre de trouver une méthode générale pour graduer des thermomètres sans avoir recours à un thermomètre étalon, et de telle façon que ces thermomètres seront exactement comparables, quels que soient les corps expérimentés pour arriver à les graduer.

Naturellement, deux choses restent arbitraires, la température qui sert de point de départ, et le nombre de degrés que devra représenter cette température.

Supposons que cette température, celle de l'isotherme a , b , c , considérée plus haut, soit celle de la glace fondante, et que, dans notre nouvelle échelle, le nombre de degrés correspondant à cette température soit fixé à n . Nous aurons tous les éléments nécessaires à notre graduation.

Choisissons les points a' , a'' , a''' , .. sur l'adiabatique passant par a , de telle sorte que les quantités de chaleur absorbées sur une même isotherme, entre deux adiabatiques consécutives, soient inférieures de $\frac{Q}{n}$ aux quantités absorbées sur l'isotherme immédiatement supérieure. Par définition, l'isotherme abc , sera à la température de n degrés, l'isotherme $a'b'c'$... à la température de $n - 1$ degrés, l'isotherme $a''b''c''$... à la température de $n - 2$ degrés, et ainsi de suite.

Une température est parfaitement définie, quand on dit qu'elle est de n' degrés, par exemple ; et, pour la produire, il suffit de prendre un corps quelconque, un gaz, par exemple, de le porter à la température de repère, n degrés : de le dilater à température constante, jusqu'à ce qu'il ait absorbé une quantité Q de chaleur, quelconque mais que l'on mesurera, et de compléter le cycle de Carnot ainsi commencé, de manière que la quantité Q' de chaleur abandonnée pendant la seconde transformation isotherme, quantité qu'il faudra également mesurer, soit à la quantité Q dans le rapport de n' à n : quand, par tâtonnements, en faisant varier la seconde température, on sera arrivé à

ce résultat, cette seconde température sera égale à n' .

Réciproquement, étant donné un corps, il sera possible de fixer sa température n' . Il suffira, pour cela, de prendre toujours un corps quelconque, et de lui faire décrire un cycle de Carnot entre la température de repère et la température donnée. Le rapport des quantités de chaleur échangées avec l'extérieur aux deux transformations isothermes, donnera le rapport des deux températures correspondantes ; comme l'une, la température de repère n , est connue, l'autre s'en déduira, et sera toujours indiquée par un même nombre de degrés, quelle que soit la nature de la machine de Carnot employée.

Il est vrai que les expériences nécessaires pour graduer un thermomètre d'après cette méthode seraient loin d'être simples et pratiques ; mais il ne s'agit ici que d'établir théoriquement les avantages scientifiques de cette méthode de graduation.

33. Le zéro absolu. — Aucune limite supérieure ne paraît imposée aux températures ainsi mesurées, mais on ne peut concevoir une température inférieure au zéro de cette nouvelle échelle.

Il semblerait même que ce zéro, qu'on appelle le *zéro absolu*, ne peut avoir aucune existence réelle. Un corps, se transformant suivant le cycle de Carnot entre le zéro absolu et une température quelconque plus élevée, ne prendrait ou ne verserait de la chaleur, suivant le sens du cycle réversible, qu'à une seule source, ce qui n'est pas possible d'après le premier corollaire ; mais ni la théorie ni l'expérience n'empêchent de concevoir qu'on puisse s'approcher de plus en plus de cette température. On ne peut, dans tous les cas, admettre qu'elle puisse être dépassée pour obtenir des températures négatives. Dire que la température pourrait s'abaisser à $-n'$ degrés, c'est dire qu'une source à cette température, combinée avec une source de température n , dans une machine réversible de Carnot, céderait de la chaleur à la machine, en même temps que la source de température supérieure n , ce qui est impossible d'après le troisième corollaire. Le zéro absolu est donc la température limite d'un corps qui ne pourrait plus céder de chaleur ; et on peut considérer l'isotherme du zéro absolu comme une adiabatique. Ceci semblerait prouver que les adiabatiques en s'approchant du zéro absolu tendent, sans l'atteindre, vers l'isotherme limite du zéro absolu.

La température du zéro absolu correspond à $273^{\circ},7$ au-dessous du zéro du thermomètre à air, lequel, dans les limites de températures pour lesquelles il a été construit, est sensiblement comparable à l'échelle absolue de température. Ce n'est pas dire pour cela que la graduation d'un thermomètre à air, poussée jusqu'à 273 divisions au-dessous du repère 0° , représente le point où descendrait l'index d'un semblable thermomètre, s'il était plongé dans un milieu sans chaleur. Une telle opération n'a jamais été tentée, et ne sera certainement jamais réalisée, en sorte qu'il nous est impossible de rien préjuger sur l'indication qui serait donnée par un thermomètre à air. En fixant à $273^{\circ},7$ du thermomètre à air la température du zéro absolu, nous entendons dire seulement que, si l'échelle absolue de température est déterminée de façon à présenter, comme le thermomètre à air, 100° entre les températures de la glace fondante et de l'eau bouillante à la pression normale, la température de la glace fondante sera de $273^{\circ},7$ et celle de l'eau bouillante de $373^{\circ},7$; et si les degrés de l'échelle absolue concordent sensiblement avec les degrés d'un thermomètre à air, dans les limites ordinaires de température, c'est parce que l'air, se dilatant

à température constante entre deux adiabatiques, la quantité de chaleur qu'il absorbe augmente, par degré du thermomètre à air, de $\frac{1}{273,7}$ de la quantité absorbée à la température de la glace fondante.

34. La température considérée comme quantité mesurable. — Un thermomètre gradué suivant l'échelle absolue, comme il vient d'être indiqué, n'est plus seulement, comme un pyromètre, un instrument de simple comparaison, mais bien un instrument de mesure d'une propriété commune à tous les corps indistinctement. Il mesure une quantité qui est liée intimement au degré de chaleur, à la température d'un corps, et qui est indépendante de sa nature, c'est le nombre de calories que ce corps, à température constante, peut absorber entre deux lignes adiabatiques fixes; et ce nombre de calories s'augmente d'une même quantité pour chaque degré de l'échelle absolue, quel que soit le corps considéré. La température T ainsi définie est, si l'on veut, le nombre de calories absorbées par transformation isotherme d'un corps quelconque entre deux mêmes lignes adiabatiques, dont l'une détermine l'autre. La première étant fixée, la seconde est définie par

l'extrémité de l'isotherme qui, partant de la première à la température de repère T_0 , a absorbé T_0 calories. Pour chaque élévation de température d'un degré, le nombre de calories absorbées, par transformation isotherme, entre ces deux adiabatiques, s'augmente d'une unité.

IV. L'ENTROPIE

35. Théorème de Clausius sur les transformations réversibles. -- Il résulte des considérations qui précèdent que, pour un corps^s quelconque subissant une transformation isotherme à température absolue quelconque T , entre deux mêmes lignes adiabatiques, la quantité positive ou négative de chaleur absorbée Q , rapportée à l'unité de température absolue, est constante.

$\frac{Q}{T}$ est constant, quelle que soit la température.

Si donc le corps part d'un état A bien défini, et arrive à un état B également bien défini, après avoir subi une succession de transformations adiabatiques et isothermes, on aura, quelle que soit la suite de ces transformations

$$\sum \frac{Q}{T} = \text{const.}$$

Car chaque transformation isotherme peut être remplacée, entre les deux mêmes adiabatiques, par une autre transformation isotherme, opérée toujours à même température T_0 , en sorte que $\sum \frac{Q}{T}$ est égal à la quantité de chaleur Q_0 absorbée à cette température entre les deux adiabatiques extrêmes, cette quantité de chaleur étant rapportée à l'unité de température, c'est-à-dire divisée par T_0 . On a donc

$$\sum \frac{Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0}.$$

Et comme Q_0 et T_0 ne dépendent que des états extrêmes A et B du corps, et nullement des transformations isothermes et adiabatiques subies dans l'intervalle, $\sum \frac{Q}{T}$ est bien une constante. C'est le théorème de Clausius.

On peut même supposer que les éléments de lignes isothermes et adiabatiques sont infiniment petits, et que le corps est successivement mis en relation avec des sources en nombre infini, et à des températures infiniment voisines. Nous concevons ainsi la transformation réversible la plus générale, par laquelle un corps puisse passer d'un état A à un autre état B.

L'équation précédente prend alors la forme

suivante, donnée pour la première fois par Clausius,

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S = \text{const.}$$

36. Notion de l'entropie. — Nous voyons que, quand un corps passe d'un état à un autre par voie réversible quelconque, il existe une propriété de ce corps qui n'est nullement liée à la succession des états intermédiaires pris par le corps dans l'intervalle, et qui ne dépend que de ses états extrêmes.

Cette propriété est définie par la relation précédente; il s'y rattache une quantité S mesurable, dépendant seulement de l'état actuel du corps, comme son volume, sa température, et qui, au même titre, implique la conception d'une nouvelle propriété physique, que Clausius a appelé l'*entropie* du corps. Chaque fois qu'un corps subit une transformation isotherme à la température absolue T , son entropie augmente ou diminue d'une unité pour chaque quantité de chaleur égale à T , qu'il absorbe ou qu'il cède; chaque fois que ce corps subit une transformation adiabatique, son entropie reste constante.

37. Valeur absolue de l'entropie. — On conçoit difficilement, qu'au cours d'une transformation isotherme d'un corps qui cède de la chaleur, cette quantité de chaleur perdue puisse s'accroître au-delà de toute limite, en supposant même l'opération indéfiniment prolongée; l'entropie a donc, sans doute, une limite inférieure; elle a son zéro absolu, comme le volume et la température du corps. Ceci nous conduit à admettre que, dans toute représentation graphique, les isothermes indéfiniment prolongées dans le sens de la diminution de l'entropie, doivent se rapprocher indéfiniment entre elles et des adiabatiques.

Mais si nous savons mesurer, d'une façon absolue, le volume et la température d'un corps, nous n'avons, dans l'état actuel de la science, aucun moyen de rattacher l'entropie de ce corps, pris dans un état déterminé, accessible à l'expérience, à son entropie dans l'état limite (dont nous venons de parler; en un mot, la valeur absolue de l'entropie d'un corps nous est inconnue, et nous devons nous borner à mesurer cette quantité à partir d'un état bien déterminé, pris comme terme de comparaison; dans tout autre état, l'entropie, quantité positive ou négative, sera l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ prise sur un cycle réver-

sible quelconque, et capable de faire passer le corps de son état pris comme repère à l'état considéré.

C'est ce que Clausius exprimait en disant que, dans une transformation réversible, $\frac{dQ}{T}$ est la différentielle exacte d'une fonction S, qu'il a appelé l'entropie

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

Et c'est ce qu'il exprimait encore en disant que, dans un cycle réversible fermé, on a

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

38. Mesure directe de l'entropie dans un système à température uniforme. — Pour rendre plus saisissante la conception de cette nouvelle quantité mesurable, reportons-nous à la représentation schématique des divers états d'un corps par une surface; sur cette surface, traçons, en les graduant suivant la suite naturelle des nombres, les isothermes et les adiabatiques, espacées d'unité en unité de température ou d'entropie.

Toutes les portions d'isotherme comprises entre

deux adiabatiques consécutives, correspondent à des variations d'entropie équivalentes entre elles et à une même variation prise comme unité d'entropie. Pour bien nous en rendre compte par l'image d'une opération directe de mesure, rappelons-nous comment nous avons dû procéder pour arriver à mesurer la quantité de chaleur cédée par un corps. Nous avons mis ce corps en relation par conduction avec un calorimètre, dont un changement thermique défini était pris comme unité de chaleur.

Pour l'entropie, l'instrument de mesure ne se composera plus d'un simple calorimètre ; il faudra y joindre une machine réversible de Carnot, destinée à substituer, entre le corps et le calorimètre, un échange réversible de l'entropie, à un échange irréversible de la chaleur par conduction.

Et de même que la notion de la quantité de chaleur est basée sur le troisième principe, de même la notion de l'entropie est basée sur la loi suivante, analogue à ce principe, et qui découle du cinquième corollaire.

Étant données trois sources de chaleur, si l'on met l'une d'elles successivement en rapport avec les deux autres, au moyen d'une machine réversible de Carnot, de manière à lui faire subir deux

changements inverses qui la ramènent à l'état initial, l'effet produit sur les dernières sera le même que si on les avait mises directement en communication, toujours à l'aide d'une machine de Carnot, et *quelles que soient les machines employées, qui peuvent varier dans les trois opérations.*

On tire de cette loi les conclusions suivantes :

Si une machine réversible de Carnot fonctionne entre un calorimètre défini et un corps, de manière que le changement isotherme positif subi par ce corps soit figuré sur la surface représentative par une portion d'isotherme quelconque, mais limitée à deux adiabatiques consécutives, le changement subi par le calorimètre, supposé ramené à son état primitif, après chaque évolution de la machine, sera toujours identiquement le même, et cela quels que soient le corps, le calorimètre et les machines employées. A chaque évolution, la machine transportera du calorimètre au corps une unité d'entropie. Si elle fonctionnait en sens inverse, elle transporterait cette même unité d'entropie du corps au calorimètre. Aussi appellerons-nous *cycle-unité*, le cycle décrit par cette machine.

Si le corps considéré se transforme entre deux états extrêmes A et B, de telle sorte que le point représentatif de ses états intermédiaires décrive,

dans un sens quelconque, différentes portions des lignes isothermes et adiabatiques tracées sur la surface, on peut supposer que les quantités de chaleur cédées ou puisées à l'extérieur soient transmises ou empruntées à une machine de Carnot fonctionnant un certain nombre de fois, dans le sens direct et dans le sens inverse, suivant le cycle-unité. La différence positive ou négative entre le nombre des opérations directes et le nombre des opérations inverses, sera toujours la même, quelle que soit la voie suivie par le corps expérimenté entre ses états extrêmes A et B, et mesurera la variation d'entropie de ce corps.

Nous n'insisterons pas sur la manière d'étendre les considérations qui précèdent au cas le plus général où la transformation du corps est représentée sur la surface par une courbe quelconque tracée entre les points A et B.

39. La notion de l'Entropie indépendante des notions de la quantité de chaleur et de la température absolue. — Observons enfin, ainsi que l'a déjà fait remarquer M. G. Mouret (1), que la mesure directe de l'Entropie, au moyen de l'instrument que nous venons d'em-

(1) *Revue générale des Sciences* déjà citée, et *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, 26 février 1894.

ployer, ne comporte ni la mesure de quantités de chaleur ni la mesure de températures ; aussi, aurions-nous pu, en changeant l'ordre de notre exposition, arriver à la notion complète de l'entropie, avant même de parler de la quantité de chaleur et de la température absolue.

40. Mesure de l'entropie dans un système complexe. — Dans les considérations qui précèdent, relatives à l'entropie et à la mesure de sa variation entre deux états A et B, nous avons implicitement supposé, pour simplifier, qu'il s'agissait d'un corps en équilibre de température dans toutes ses parties, ce corps pouvant d'ailleurs changer, partiellement ou totalement, de constitution physique et chimique de l'un à l'autre état ; mais il est facile d'étendre ces considérations à un ensemble de corps subissant une transformation réversible, si compliquée qu'elle puisse paraître.

On peut, en effet, supposer qu'au cours de cette transformation, les échanges de chaleur du système avec l'extérieur soient opérés à l'aide d'une machine de Carnot fonctionnant suivant le cycle-unité avec un calorimètre déterminé. Dans ce cas encore, quand le système sera passé de l'état initial A à l'état final B, la différence

entre le nombre des évolutions directes et le nombre des évolutions inverses de la machine, mesurera la variation de l'entropie, comme dans le cas simple que nous avons déjà examiné, et pour la même raison, à savoir que cette différence sera la même quel que soit le cycle réversible employé pour faire passer le système du premier au deuxième état ; si, en effet, pour deux cycles différents, les mesures de la variation d'entropie ne concordent pas, en supposant ces deux cycles décrits en sens inverse l'un de l'autre, on réaliserait, avec le système donné et la machine de Carnot une machine thermique réversible fonctionnant avec une seule source, le calorimètre ; et, dans ce calorimètre, les quantités de chaleur reçues ou cédées ne seraient pas, par hypothèse, compensées après une évolution de la machine, ce qui est contraire au premier corollaire.

41. Loi de la conservation de l'entropie dans les transformations réversibles. — En particulier, si un système de corps reste isolé thermiquement pendant une transformation réversible, son entropie demeurera invariable comme celle d'un corps de température uniforme qui décrit un cycle adiabatique.

Poursuivant le parallélisme que nous avons

établi entre ces deux grandeurs, la chaleur et l'entropie, nous voyons que l'entropie obéit, dans les transformations réversibles, à une loi de *conservation*, comme la quantité de chaleur dans les transmissions irréversibles par conduction.

42. Entropie totale et entropies partielles. — Si un système complexe est susceptible de passer par voie réversible d'un premier à un second état, de telle sorte qu'on puisse le considérer comme divisé en systèmes partiels qui conservent leur individualité, c'est-à-dire qui occupent toujours des espaces distincts, et qui, par suite, ne soient soumis entre eux, ni à des mélanges, ni à des combinaisons chimiques, la variation de l'entropie totale du système sera égale à la somme des variations des entropies des systèmes partiels. Cela résulte immédiatement de ce qui a été dit plus haut de la mesure de l'entropie dans un système complexe, étant observé que les échanges d'entropie entre les systèmes partiels se compensent, puisqu'il s'agit d'une transformation réversible. C'est ce que l'on exprime souvent, d'une façon impropre, en disant que l'entropie d'un système complexe est égale à la somme des entropies des systèmes partiels qui le composent.

En particulier, si un corps reste de constitution homogène, on peut le supposer subdivisé en parties de masses égales, ce qui conduit à considérer la variation de son entropie comme égale au produit de sa masse par la variation de l'entropie de l'unité de masse.

V. THÉORÈMES SUR LES CYCLES IRRÉVERSIBLES

43. L'entropie dans un système en cours de transformation irréversible. — La notion que nous avons acquise de l'entropie convient à tous les états d'une transformation qui peuvent être reliés par des cycles réversibles; elle s'étend donc à tous les états d'une transformation quelconque, même irréversible, puisqu'il est toujours possible, ainsi que nous l'avons vu au Chap. I^{er}, de renverser un cycle, à la condition expresse toutefois, de mettre le système en relation avec des sources étrangères, pendant toute partie de cycle inverse d'une partie irréversible du cycle direct.

Un pendule qui oscille dans le vide a une entropie qui dépend de sa température, mais qui est indépendante de sa force vive : il en est de même pour un système de corps parfaitement élas-

tiques, de même température, et qui subissent des mouvements pouvant entraîner des chocs. Il s'agit, en effet, ici de transformations réversibles accomplies par des systèmes isolés au point de vue thermique. Tel n'est pas le cas dans les mouvements que nous observons sur la Terre, dans le système planétaire, dans les espaces célestes ; les corps répandus dans l'univers ne sont, le plus souvent, ni en équilibre de température, ni parfaitement élastiques ; et s'il est permis de les considérer comme formant un système isolé, en cours de transformation irréversible, ce système n'en possède pas moins, à chaque instant, une entropie. C'était là certainement la pensée de Clausius, quand il a énoncé cette loi devenue célèbre dans les annales de la science.

L'entropie de l'univers tend vers un maximum.

Il tirait cette conclusion d'une proposition que nous allons maintenant démontrer, et que l'on peut énoncer comme il suit :

44. Théorème de Clausius sur l'augmentation de l'entropie. — *Quand un système, isolé au point de vue thermique, passe d'un état à un autre par voie irréversible, son entropie augmente.*

Soient S_0 , l'entropie initiale du système et S_1 , son entropie finale, nous disons que la différence $S_1 - S_0$ est positive.

Ce système peut être ramené, par voie réversible, de son état final B à son état initial A, mais en le mettant nécessairement en relation avec des sources de chaleur auxiliaires, de températures convenables et en nombre suffisant. L'entropie du système variera dans cette opération de S_1 à S_0 ; et, par suite, celle de l'ensemble des sources auxiliaires, d'après la loi de conservation de l'entropie, variera de S_0 à S_1 .

Ces sources elles-mêmes peuvent aussi être ramenées, par voie réversible, à leur état initial, à l'aide d'une machine de Carnot, qui transporterait $S_1 - S_0$ d'entropie sur une source unique de température quelconque T; il s'agit donc de démontrer que la variation d'entropie $S_1 - S_0$ de cette nouvelle source est positive, ou bien que cette source a reçu de la chaleur.

Or, si nous considérons l'ensemble des opérations ci-dessus indiquées, commençant par la transformation irréversible du système donné, nous voyons que ce système, complété par les sources auxiliaires et la machine de Carnot, a réalisé une machine thermique irréversible, qui a accompli une évolution complète à l'aide d'une

seule source de chaleur, la source de température T . Cette source a donc dû recevoir de la chaleur d'après notre quatrième principe, et c'est ce qu'il fallait démontrer.

45. La loi d'augmentation de l'entropie, conséquence du deuxième principe. — La loi de l'augmentation de l'entropie dans les transformations irréversibles des systèmes isolés au point de vue thermique, est donc une conséquence de ce quatrième principe; mais elle est aussi, et surtout, une conséquence du deuxième principe, du principe de la dégradation de la chaleur.

Si le système pouvait être ramené de l'état final à l'état initial, par voie réversible, sans le concours de sources auxiliaires, S_1 serait égal à S_0 , d'après la loi de conservation de l'entropie dans les transformations réversibles; si S_1 est plus grand que S_0 , c'est parce que l'intervention de sources auxiliaires est indispensable, et cette intervention est indispensable en raison de la loi de dégradation de la chaleur, ainsi que nous l'avons dit dans nos considérations sur la réversibilité et l'irréversibilité. Dès lors, la source de température T échangera forcément de la chaleur avec la machine complexe formée du système

donné, des sources auxiliaires, et d'une machine de Carnot; et comme cette machine complexe est irréversible, la source avec laquelle elle fonctionne doit nécessairement recevoir de la chaleur.

En résumé, du quatrième principe on déduit que l'entropie ne peut diminuer dans une transformation irréversible; et du deuxième principe on déduit que cette entropie doit nécessairement augmenter.

Ainsi donc, si un système en cours de transformation, reste isolé au point de vue thermique, son entropie reste constante dans toutes les parties du cycle qui sont réversibles; elle augmente d'une façon continue dans toutes les parties irréversibles. Ce système ne peut plus revenir à un des états qu'il a déjà pris, dès que la transformation devient irréversible au delà de cet état.

46. Théorème de MM. Potier et Pellat. — *Lorsqu'un système subit, avec l'aide de plusieurs sources, une transformation irréversible qui le ramène à son état initial, on a :*

$$\sum \frac{Q}{T} < 0$$

Q étant la quantité de chaleur cédée au système par la source de température T.

D'après le théorème précédent, l'entropie de l'ensemble formé par les sources et le système a augmenté; l'entropie de ce dernier n'a pas varié, donc l'entropie totale des sources a augmenté; or, l'entropie de la source de température T a varié de $-\frac{Q}{T}$, la variation de l'entropie totale des sources étant positive, on a donc :

$$\sum -\frac{Q}{T} > 0 \quad \text{ou} \quad \sum \frac{Q}{T} < 0.$$

Le théorème de MM. Potier et Pellat peut se mettre sous la forme

$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

dQ représentant la quantité de chaleur cédée au système par l'une des sources pendant une transformation élémentaire.

Dans cette inégalité, — dQ représente la quantité élémentaire de chaleur transmise à la source de température T par des parties du système qui peuvent être à des températures différentes, et c'est ce qui rend ce théorème fort utile dans certaines applications; mais Clausius a, le premier, énoncé un théorème analogue qui peut être exprimé comme il suit :

47. Théorème de Clausius sur les cycles irréversibles fermés. — *Lorsqu'un système subit une transformation irréversible, qui le ramène à son état initial, on a :*

$$\iint \frac{dQ}{T} < 0$$

L'une des intégrations doit être étendue à toutes les parties en lesquelles on peut décomposer le système à un instant donné, pour que chacune de ces parties puisse être considérée comme à température uniforme T , dQ étant la quantité de chaleur qu'elle reçoit de l'extérieur.

L'autre intégration doit être étendue à tous les éléments de la transformation.

Cette proposition résulte du théorème précédent, si nous nous rappelons les conséquences du troisième principe de la science de la chaleur.

Qu'est-ce que c'est que dQ ? l'énoncé même de Clausius suppose qu'on peut mesurer cette quantité de chaleur, venue de l'extérieur par conduction : et comment imaginer qu'on la mesure ? en la recevant sur une source auxiliaire de température moins élevée que celle du système extérieur qui l'a émise, si elle est positive ; en la recevant sur une source auxiliaire de tempéra-

ture plus élevée que celle du système extérieur qui l'a absorbée, si elle est négative; mais il n'en est pas moins vrai que, dans l'un et l'autre cas, la température de cette source peut différer d'aussi peu que l'on voudra, en plus dans le premier cas, en moins dans le second, de la température de la partie du système donné avec lequel l'échange a eu lieu; et toutes les sources auxiliaires mises en jeu peuvent servir d'intermédiaire pour les échanges thermiques entre les systèmes extérieurs et le système donné; en sorte que nous pouvons considérer le système donné comme ayant reçu chaque quantité élémentaire de chaleur dQ , non plus des systèmes extérieurs réellement mis en jeu dans la transformation, mais d'un système intermédiaire de sources toujours en équilibre de température avec les parties du système donné qui ont reçu cette quantité de chaleur.

Dans le théorème de MM. Potier et Pellat on peut donc remplacer la température de chaque source qui a cédé dQ de chaleur à une partie quelconque du système de température uniforme T , par cette température T elle-même; et l'inégalité qu'on pose alors n'est autre que celle à démontrer.

Il importe de remarquer ici que l'irréversibi-

lité de la transformation n'a pas le sens général que nous avons attribué à ce mot. Il doit être entendu que cette irréversibilité résulte nécessairement de transmissions par conduction dans l'intérieur du système considéré, entre parties à des températures différentes. Il doit y avoir irréversibilité *interne*. Les échanges de chaleur par conduction entre le système et l'extérieur peuvent se faire en équilibre ou non de température; l'irréversibilité *externe* importe peu, puisque, comme nous venons de le voir dans la démonstration précédente, on peut y substituer la réversibilité externe, sans changer les conditions de la transformation du système considéré, notamment en ce qui concerne les quantités de chaleur reçues.

Le théorème de Clausius vise ce cas spécial, aussi est-ce à tort, à notre avis, qu'on l'exprime souvent par l'inégalité

$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

avec un seul signe d'intégration : car l'on admet ainsi que toutes les parties du système sont constamment en équilibre de température,

il y a réversibilité interne : et dès lors, l'intégrale en question est, non pas négative, mais nulle. Si, en effet, il y a irréversibilité externe, on peut y substituer la réversibilité externe, et n'avoir plus à considérer qu'une transformation complètement réversible.

DEUXIÈME PARTIE

—

L'ÉNERGIE

ARIÈS — Chaleur et Énergie

6

CHAPITRE III

—

PRINCIPE FONDAMENTAL DE LA THERMODYNAMIQUE

I. PRINCIPE FONDAMENTAL ET SES COROLLAIRES

48. Énoncé du principe fondamental.—
La thermodynamique peut être édiflée, comme nous l'avons dit dès le début du Chap. I^{er}, sur un principe unique qui est le suivant :

Une machine thermique irréversible ne peut fonctionner avec une seule source de chaleur sans consommer du travail.

C'est encore là un fait confirmé par de nombreuses expériences, notamment par celle que nous avons déjà citée au sujet du quatrième principe de la science de la chaleur. Le seul travail qui intervienne dans cet exemple, est

celui qui est nécessaire pour comprimer le gaz. Dans la plupart des expériences qui ont servi à la détermination de l'équivalent mécanique de la calorie (Joule, Rowland, Violle, etc), c'est encore, en quelque sorte, une machine irréversible fonctionnant avec une seule source qui a été employée, et qui consommait du travail.

Nous remarquerons qu'il y a toujours, comme l'exige d'ailleurs le quatrième principe, création de chaleur en même temps que consommation de travail. Nous admettrons aussi que les deux quantités corrélatives de travail consommé et de chaleur produite, sont toujours de même ordre de grandeur, quelle que soit la température de la source, et alors même que cette température serait aussi voisine que l'on voudra du zéro absolu.

Cette hypothèse qui paraît s'imposer pour une température de la source différente du zéro, est suffisamment justifiée pour les températures les plus basses, par ce fait qu'on peut toujours transformer la machine donnée en une autre fonctionnant avec une source de température plus basse, et aussi basse que l'on voudra, sans changer pour cela ni le travail consommé ni la quantité de chaleur créée.

Il suffit pour cela, après une évolution de la

machine, de mettre sa source, de température quelconque, en communication par conduction avec une autre de température aussi basse que l'on voudra, jusqu'à ce que la première ait cédé à la seconde toute la chaleur qu'elle avait reçue. La première source formera avec la machine donnée une nouvelle machine qui, non seulement cédera la même quantité de chaleur à une source unique de température aussi basse que l'on voudra, mais qui aussi consommera le même travail ; car le travail mis en jeu dans la source incorporée à la machine est évidemment nul, puisque cette source, quittant son état initial pour y revenir, a dû suivre deux voies réversibles inverses.

Aussi notre principe fondamental, pour avoir toute la précision désirable, peut-il être développé comme il suit :

Une machine thermique irréversible, qui fonctionne avec une seule source, consomme du travail en même temps qu'elle crée de la chaleur, et le rapport des quantités de travail et de chaleur mises en jeu est toujours fini et différent de zéro, quelle que soit la température de la source, alors même que cette température serait aussi voisine que l'on voudra du zéro absolu.

49. Réduction des machines thermiques à deux types. — Nous ferons, dès à présent, une remarque qui simplifiera nos raisonnements ultérieurs : C'est qu'une machine thermique quelconque peut toujours, au point de vue du travail ou de la quantité de chaleur qu'elle met en jeu, être considérée comme une machine fonctionnant avec deux sources au plus.

Nous pouvons, en effet, après une évolution de cette machine, sans créer ou détruire ni du travail ni de la chaleur, mettre toutes les sources qui ont reçu de la chaleur, sauf la plus froide, en communication par conduction avec cette dernière, jusqu'à ce qu'elles lui aient versé toute la chaleur créée, et soient ramenées, chacune, à l'état primitif ; nous pouvons également mettre toutes les sources qui ont perdu de la chaleur, sauf la plus chaude, en communication avec cette dernière, jusqu'à ce que ces sources soient ramenées à l'état initial, et que la plus chaude qui leur a versé pour cela de la chaleur, ait perdu, à elle seule, toute la chaleur détruite.

Deux cas peuvent alors se présenter.

La source unique dans laquelle a été versée toute la chaleur créée, est plus chaude que la source unique qui a perdu toute la chaleur détruite ; en mettant ces deux sources en relation,

jusqu'à ce que la plus froide soit revenue à l'état primitif, nous aurons réalisé, avec la machine donnée et toutes ses sources sauf la plus chaude des deux dernières, une machine thermique irréversible fonctionnant avec la seule source laissée de côté. Cette machine consommera d'ailleurs du travail d'après notre principe fondamental de la thermodynamique, en même temps que la source unique qui la fait marcher recevra de la chaleur en vertu du quatrième principe de la science de la chaleur.

Si, au contraire, la source unique qui a reçu de la chaleur est de température plus basse que l'autre, la machine donnée jointe aux sources ramenées à l'état initial forme le type le plus simple auquel on puisse la réduire, le type d'une machine fonctionnant avec deux sources.

Toute machine qui *produit* du travail, est nécessairement ramenée à ce type; mais la réciproque n'est pas vraie; une semblable machine peut consommer du travail; pour en trouver un exemple, il suffit de considérer une machine fonctionnant avec deux sources dont la plus chaude reçoit de la chaleur et la plus froide en perd, machine qui, par conséquent, consomme du travail, puisqu'elle peut être ramenée au premier type fonctionnant avec une seule source.

En laissant tomber la chaleur reçue par la source chaude sur une source auxiliaire de température plus basse que celle de la source froide, nous transformons cette machine en une machine à deux sources, et qui consommera du travail.

Ainsi donc, si dans une machine thermique quelconque les sources qui reçoivent de la chaleur sont toutes de températures plus élevées que celles qui en cèdent, la machine peut être transformée en une autre fonctionnant avec une seule source, et elle consommera du travail. Dans le cas contraire, elle peut être transformée en une machine à deux sources dont la plus chaude perd de la chaleur, tandis que la plus froide en reçoit ; mais nous ne savons pas encore distinguer, dans ce cas, s'il y a consommation ou production de travail.

50. Premier corollaire ; principe de Carnot. — *Une machine thermique réversible qui fonctionne entre deux sources, produit ou consomme du travail suivant qu'il y a, dans l'ensemble des deux sources, destruction ou création de chaleur.*

Si la machine verse une quantité Q_1 de chaleur à la source chaude, et prend une quantité

Q_0 , d'ailleurs plus petite, à la source froide, il y a création d'une quantité $Q_1 - Q_0$ de chaleur ; mais il y a aussi consommation de travail, car cette machine peut être réduite au premier type fonctionnant avec une seule source.

Si la machine avait marché en sens inverse, le travail aurait changé de signe ; il y aurait eu production de la même quantité de travail, en même temps que destruction d'une même quantité $Q_1 - Q_0$ de chaleur.

Nous observerons que, suivant qu'il y a destruction ou production de chaleur, il y a en même temps chute de chaleur de la source chaude à la source froide, ou transport de chaleur de la source froide à la source chaude, en sorte que ce corollaire n'est autre chose que le *principe de Carnot*.

51. Deuxième corollaire ; théorème de Carnot. — *Le travail produit ou consommé dans une machine réversible fonctionnant entre deux sources, est indépendant de la nature de la machine.*

C'est le théorème de Carnot. Si deux machines produisent ou consomment le même travail (suivant le sens du cycle parcouru), nous disons qu'elles prennent la même quantité de chaleur

à l'une des sources, et, par conséquent, d'après le cinquième corollaire du quatrième principe, qu'elles en versent la même quantité à l'autre source.

Supposons, en effet, que les deux machines fonctionnant dans le sens convenable, l'une prenne une quantité Q de chaleur à la source chaude, et l'autre une quantité Q' plus petite. Faisons fonctionner la première machine en sens inverse, tandis que l'autre fonctionnera dans le sens direct. Le travail définitif mis en jeu sera nul, par hypothèse ; or, l'accouplement de ces deux machines forme une machine réversible fonctionnant entre deux sources, et versant à la source chaude une quantité de chaleur $Q - Q'$ différente de zéro, tandis qu'elle puise à la source froide une quantité de chaleur plus petite ; il y a donc création de chaleur, ce qui n'est possible, d'après le premier corollaire, que s'il y a consommation de travail. On ne peut donc supposer que Q et Q' soient différents.

On remarquera que, dans cette démonstration, nous n'avons pas eu recours, comme on le fait en général, au principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel.

Il résulte de ce deuxième corollaire que le

travail produit (ou consommé) par toute machine réversible qui fonctionne dans le sens direct (ou rétrograde) entre deux mêmes sources, est dans un rapport constant avec la quantité de chaleur échangée avec l'une quelconque des deux sources, ou encore avec la quantité de chaleur détruite (ou créée). C'est ce que l'on exprime en disant que *toutes les machines réversibles fonctionnant entre deux mêmes sources, ont même coefficient économique ou même rendement*, le coefficient économique étant le rapport du travail produit à la quantité de chaleur puisée à la source chaude.

52. Troisième corollaire. — *De deux machines réversibles fonctionnant dans le même sens, entre deux sources, dont l'une commune à laquelle elles cèdent ou prennent, toutes deux, la même quantité de chaleur, celle qui consomme ou produit le plus de travail, est celle qui fonctionne avec le plus grand écart de température.*

Supposons, par exemple, que les deux machines marchent dans le sens rétrograde avec une source froide commune, de température T_0 , à laquelle elles prennent la même quantité Q_0 de chaleur, et avec deux sources chaudes, de tem-

pératures T_1 et T'_1 . Soient ε et ε' les travaux consommés correspondants ; nous disons que

$$\varepsilon < \varepsilon' \quad \text{si} \quad T_1 < T'_1$$

Nous pouvons, en effet, faire fonctionner la deuxième machine d'abord entre les sources T_0 et T_1 , en prenant Q_0 de chaleur à la source froide, et en versant à la source de température T_1 une certaine quantité de chaleur que nous désignerons par Q_1 , puis faire fonctionner cette même machine dans le même sens entre les sources de températures T_1 et T'_1 , en puisant à la source de température T_1 la quantité de chaleur Q_1 qui vient de lui être versée.

Dans le premier cycle, et d'après le deuxième corollaire, cette machine consommera le travail ε ; dans le deuxième cycle, et d'après le premier corollaire, elle consommera un autre travail τ . Or, si cette machine avait immédiatement fonctionné entre les sources de températures T_0 et T'_1 , en prenant toujours la quantité Q_0 de chaleur à la source froide, elle aurait consommé le même travail $\varepsilon + \tau$ que dans les deux cycles successifs, ce qui démontre la proposition, puisque $\varepsilon + \tau > \varepsilon$ et que $\varepsilon' = \varepsilon + \tau$.

Il résulte de ce corollaire que dans une machine fonctionnant suivant un cycle de Carnot,

entre deux adiabatiques fixes, une isotherme fixe et une isotherme variable, le travail mis en jeu, à chaque évolution de la machine, croît à mesure que l'isotherme variable s'écarte de l'isotherme fixe; cet accroissement peut dépasser toute limite assignée, si l'isotherme variable est de température supérieure à la température de l'isotherme fixe; mais si elle est de température inférieure, nous allons voir que ce travail a une limite, et tend vers un maximum à mesure que la température de l'isotherme variable tend elle-même vers le zéro absolu.

Cette dernière remarque va nous conduire à la démonstration du théorème de l'équivalence entre la chaleur et le travail.

II. ÉQUIVALENCE DE LA CHALEUR ET DU TRAVAIL

53. Principe de l'équivalence. — *Une machine thermique consomme ou produit du travail, suivant qu'elle crée ou détruit de la chaleur dans l'ensemble des sources qui la font fonctionner; en outre, le rapport entre les quantités de travail et de chaleur mises en jeu est constant.*

Telle est la loi de l'équivalence entre la chaleur et le travail, loi que l'on considère comme suffisamment établie par les expériences qui ont permis de déterminer ce que l'on appelle l'*équivalent mécanique de la chaleur*. Mais nous allons voir, ainsi que nous l'avons annoncé, qu'elle découle de notre principe fondamental de la science de la thermodynamique.

54. Démonstration du théorème de l'équivalence. — Nous démontrerons d'abord ce théorème pour les machines du premier type, pour celles qui peuvent être considérées comme fonctionnant avec une seule source.

Deux de ces machines consommant respectivement des travaux \mathcal{E} et \mathcal{E}' , et créant les quantités correspondantes de chaleur Q et Q' , on a

$$\frac{\mathcal{E}}{Q} = \frac{\mathcal{E}'}{Q'} = E$$

E étant une constante.

On peut supposer que les deux sources ont même température; s'il en était autrement, la source la plus chaude pourrait être remplacée par la plus froide avec une chute, de l'une à l'autre, de la quantité de chaleur créée dans la source la plus chaude, laquelle serait alors con-

sidérée comme incorporée à la machine qu'elle fait fonctionner; on peut même supposer que les deux machines fonctionnent avec une source commune de température plus basse que les sources données, à la condition de les compléter en y joignant ces sources.

Le travail consommé ε ou ε' dans chacune de ces machines est la limite du travail produit par une machine réversible qui prendrait à la source commune donnée la quantité de chaleur Q ou Q' , et qui verserait à une même source froide, de température de plus en plus basse, une quantité de chaleur tendant nécessairement vers zéro.

Chacune des machines peut, en effet, être considérée comme formant avec sa source et avec la machine réversible correspondante, une machine ne fonctionnant plus qu'avec une seule source, la source auxiliaire dont la température tend vers le zéro absolu. Le travail définitif résultant de cet accouplement tend vers zéro, d'après le principe fondamental, puisque la machine mixte verse à la source unique une quantité de chaleur qui tend vers zéro.

Le travail consommé par chacune des machines données est donc compensé par le travail limite que produit la machine réversible qui lui est adjointe. Or, les deux machines réversibles

fonctionnent entre les mêmes limites de température, elles ont donc même coefficient économique d'après le deuxième corollaire, ce qui signifie qu'elles produisent, ou que les machines données consomment des travaux ε et ε' proportionnels aux quantités de chaleur Q et Q' mises en jeu à la source commune.

Il ne nous reste plus à démontrer le théorème que pour le deuxième type de machine, pour une machine qui prend une quantité Q_1 de chaleur à une source chaude, et cède une quantité Q_0 à une source froide. Nous disons qu'il y aura consommation ou production de travail ε , suivant que Q_0 sera plus grand ou plus petit que Q_1 ; nous disons, en outre, que le rapport $\frac{\varepsilon}{Q_0 - Q_1}$ sera constant (et positif, si le travail consommé est compté positivement).

Nous pouvons adjoindre à cette machine une machine du premier type, versant à chaque période de révolution une quantité Q_1 de chaleur à la source supérieure; cette deuxième machine consommera, d'après ce qui vient d'être démontré, un travail $\varepsilon' = EQ_1$.

Nous aurons ainsi formé une machine mixte du premier type, composée des deux machines et de la source supérieure; elle fonctionnera

avec la source inférieure seule, et consommera un travail $\tau + \tau'$ pour la quantité de chaleur Q_0 versée à cette source inférieure. Nous aurons donc

$$\tau + \tau' = EQ_0$$

ou bien

$$\tau + EQ_1 = EQ_0$$

d'où

$$\frac{\tau}{Q_0 - Q_1} = E$$

ce qu'il fallait démontrer.

55. Équivalent mécanique de la chaleur.

— La constante E est ce que l'on appelle l'équivalent mécanique de la calorie, ou, plus improprement, de la chaleur.

On peut choisir l'unité de chaleur, de telle sorte que E soit égal à l'unité; on l'appelle alors la *thermie*, c'est celle dont nous nous servirons. En prenant pour unité de chaleur la calorie ordinaire, E serait égal à 425 environ.

56. Le coefficient économique. — *Le coefficient économique d'une machine, qui produit du travail à l'aide de deux sources, est maximum quand la machine est réversible.*

Soit une machine réversible qui prend Q_1 de chaleur à la source chaude de température T_1 , et verse Q_0 à la source froide de température T_0 , en produisant un travail $\tau = Q_1 - Q_0$, son coefficient économique sera $\frac{Q_1 - Q_0}{Q_1}$; une machine irréversible qui prendrait Q'_1 de chaleur à la source chaude, et verserait Q'_0 à la source froide en produisant un travail $\tau' = Q'_1 - Q'_0$ aurait pour coefficient économique $\frac{Q'_1 - Q'_0}{Q'_1}$; nous disons que l'on a toujours

$$\frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} > \frac{Q'_1 - Q'_0}{Q'_1}.$$

Pour la première machine, nous avons

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

D'où l'on tire

$$\frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} = T_0 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Pour la seconde machine, nous avons

$$\frac{Q'_1}{T_1} < \frac{Q'_0}{T_0}.$$

Car, au bout du cycle, il y a augmentation de

l'entropie dans l'ensemble des deux sources. On en tire

$$\frac{Q'_1 - Q'_0}{Q'_1} < T_0 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)$$

d'où

$$\frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} > \frac{Q'_1 - Q'_0}{Q'_1}.$$

Si une machine, réversible ou non, produit un travail \mathcal{E} avec plus de deux sources, son coefficient économique sera $\frac{\mathcal{E}}{\Sigma Q}$ par définition, ΣQ étant la somme des quantités de chaleur puisées aux diverses sources qui en fournissent. Ce coefficient économique sera plus petit que celui d'une machine réversible qui produirait du travail en employant, comme source chaude, la plus chaude de celles qui ont fourni de la chaleur, et comme source froide, la plus froide de celles qui en ont reçu. Cela résulte de ce que la première machine peut être réduite à une machine irréversible fonctionnant avec deux sources seulement, et à laquelle on appliquerait le théorème qui vient d'être démontré, et qui est dû à Carnot.

III. L'ÉNERGIE ET LE PRINCIPE DE SA CONSERVATION

57. Notion de l'énergie. — D'après le principe de l'équivalence, pour toute machine consommant un travail \mathfrak{E} , et créant une quantité (positive ou négative), de chaleur Q dans les sources avec lesquelles elle fonctionne, on a, pour une évolution complète

$$\mathfrak{E} - Q = 0.$$

On peut supposer que la machine a d'abord fonctionné entre son état initial A, et un état intermédiaire B, en consommant un travail \mathfrak{E}_1 et en cédant une quantité de chaleur Q_1 , puis de cet état intermédiaire à son état initial, en consommant un nouveau travail \mathfrak{E}_2 , et en cédant une nouvelle quantité Q_2 de chaleur aux sources.

On a alors

$$\begin{aligned}\mathfrak{E} &= \mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2 \\ Q &= Q_1 + Q_2.\end{aligned}$$

En sorte que

$$\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2 - (Q_1 + Q_2) = 0,$$

ou $\varepsilon_1 - Q_1 = -(\varepsilon_2 - Q_2)$.

$T_1 - Q_1$ est la partie de la quantité $T - Q$ qui correspond au passage de l'état initial A à l'état intermédiaire B ; $\varepsilon_2 - Q_2$ est la partie de la même quantité qui correspond au retour de l'état intermédiaire B à l'état initial A, par une voie quelconque.

Or, si nous considérons un système, quel qu'il soit, passant de l'état A à l'état B par divers cycles réversibles ou irréversibles, nous pouvons toujours le ramener du second au premier état par une voie unique, ainsi que nous l'avons vu au Chap. I^{er}, § IV. Il s'ensuit que, dans le passage de l'état A à l'état B, la différence $\varepsilon_1 - Q_1$ sera constante, quelle que soit la voie suivie, puisqu'elle sera égale à la quantité $-(\varepsilon_2 - Q_2)$, relative à une seule et même transformation entre l'état final B et l'état initial A.

Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

Si un système passe, d'une façon quelconque, d'un état à un autre, la différence $\varepsilon - Q$, entre la quantité de travail qu'il a consommé et la quantité de chaleur qu'il a cédée à l'extérieur, est indépendante de la série des transformations que ce système a subies.

Nous voyons ici apparaître une nouvelle notion qui, comme l'entropie, n'est nullement liée à la succession des états intermédiaires qu'a pris ce système, et qui ne dépend que de son état final, par rapport à un état initial déterminé; il s'y rattache aussi une propriété susceptible de mesure, et qui est définie par la relation

$$\varepsilon - Q = U.$$

La quantité U est ce que l'on appelle l'*Énergie* du système, c'est-à-dire sa capacité de produire du travail.

58. Principe de la conservation de l'énergie. — Si nous supposons Q nul, c'est-à-dire que le système soit isolé au point de vue thermique, nous aurons $\varepsilon = U$, ce qui établit entre le travail et l'énergie une dépendance telle, que l'énergie du système augmente ou diminue de la quantité de travail qu'il consomme ou produit, en sorte que la somme de son énergie et du travail produit, reste toujours constante, et que, si le travail produit est consommé sur un second système, l'énergie de ce dernier augmentera de la quantité dont aura

diminué l'énergie du premier. Le travail est donc une forme suivant laquelle l'énergie se déplace sans diminuer ni augmenter.

Si c'est τ qui est nul, nous avons $Q + U = 0$, ce qui établit, entre la chaleur et l'énergie, la même dépendance; l'énergie du système augmente ou diminue de la quantité de chaleur qu'il reçoit ou qu'il cède, et la chaleur comme le travail est une forme suivant laquelle l'énergie se transmet intégralement.

Si, enfin, τ et Q sont nuls à la fois, c'est-à-dire si le système est complètement isolé, son énergie ne varie pas; tel est le cas que nous devons supposer réalisé dans notre monde, en sorte que l'énergie répandue dans l'univers entier serait constante, comme la quantité de matière qu'il contient.

C'est de là que dérive le nom donné à la proposition énoncée plus haut, et que l'on appelle le *principe de la conservation de l'énergie*. On voit bien que ce principe est, ainsi que nous l'avons annoncé au Chap. I^{er}, une conséquence du principe de l'équivalence et de cette hypothèse généralement admise, qu'un système peut toujours être ramené d'un état à un autre par lequel il a passé antérieurement.

59. Valeur absolue de l'énergie. — Si, sans faire consommer ou produire du travail à un système, nous le mettons en relation avec des sources de plus en plus froides, son énergie diminuera, car il cèdera à ces sources une quantité de chaleur de plus en plus grande ; si, en outre, nous lui faisons vaincre les résistances que des systèmes extérieurs peuvent exercer sur lui, son énergie diminuera encore ; mais, quoi qu'il soit assez naturel d'admettre que ce système ne peut avoir une capacité de travail infinie, nous ne nous rendons pas bien compte de ce que peut devenir son état limite, quand il aura épuisé toute son énergie. Comme pour l'entropie, nous ne connaissons pas la valeur absolue de l'énergie d'un corps, et ne pouvons mesurer cette quantité qu'à partir d'un état bien déterminé pris comme terme de comparaison.

60. Mesure de l'énergie. — Dans tout autre état, pour avoir la mesure de l'énergie, il suffit de faire subir au système une transformation quelconque, qui le ramène de l'état pris comme point de repère, à l'état considéré. S'il a consommé un travail τ et cédé à l'extérieur une quantité Q de chaleur, son énergie U , quantité

positive ou négative, sera donnée par la relation

$$\varepsilon - Q = U.$$

61. L'énergie totale et les énergies partielles ; l'énergie intrinsèque, extrinsèque. — Le système donné peut être de composition très complexe ; s'il est possible de le partager en systèmes qui occupent, pendant tout le cours de la transformation, des espaces distincts, ces systèmes partiels ont individuellement une énergie suivant le sens de la définition déjà donnée ; on peut se demander s'il existe une relation entre la variation de l'énergie totale du système et les variations de ses énergies partielles, et quelle est cette relation.

Or, soit A le système donné, qui se transforme en cédant à l'extérieur une quantité de chaleur Q et en consommant un travail ε .

Supposons-le partagé en systèmes distincts a_1, a_2, \dots, a_n ; soient $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ les travaux consommés sur l'extérieur par chacun d'eux, et Q_1, Q_2, \dots, Q_n , les quantités de chaleur versées également à l'extérieur par chacun d'eux ; soient, en outre, $\varepsilon'_1, \varepsilon'_2, \dots, \varepsilon'_n$ et Q'_1, Q'_2, \dots, Q'_n , les travaux consommés et les quantités de chaleur versées par chaque système partiel sur

les $n - 1$ autres; l'énergie U_p de l'un quelconque des systèmes α_p sera donnée par la relation

$$\varepsilon_p + \varepsilon'_p - (Q_p + Q'_p) = U_p.$$

Si nous ajoutons, membre à membre, les n relations analogues, nous aurons

$$\Sigma(\varepsilon_p + \varepsilon'_p) - \Sigma(Q_p + Q'_p) = \Sigma U_p.$$

Or, d'après le principe de la conservation du calorique dans les échanges par conduction

$$\Sigma Q'_p = 0.$$

Comme, d'autre part, on a

$$\Sigma \varepsilon_p = \varepsilon \quad \text{et} \quad \Sigma Q_p = Q.$$

La relation ci-dessus peut s'écrire

$$\varepsilon - Q = \Sigma U_p - \Sigma \varepsilon'_p.$$

Le premier membre représente, par définition, l'énergie totale U , on a donc

$$U = \Sigma U_p - \Sigma \varepsilon'_p.$$

L'énergie totale U et chacune des énergies partielles U_p sont fonctions de l'état actuel du système complexe, il en est donc de même, d'après

cette dernière relation, de $\Sigma \mathcal{E}'_p$; et si nous posons

$$V = - \Sigma \mathcal{E}'_p.$$

Nous aurons

$$U = \Sigma U_p + V.$$

L'énergie partielle U_p est l'énergie intrinsèque du système a_p , et on peut appeler la quantité V l'énergie extrinsèque des systèmes a_1, a_2, \dots, a_n .

Ainsi donc, d'une façon générale :

La variation de l'énergie d'un système complexe est égale à la somme des variations des énergies intrinsèques des parties juxtaposées en lesquelles on peut le partager, augmentée de la variation de l'énergie extrinsèque de l'ensemble de ces parties.

Si l'énergie extrinsèque ne varie pas, la relation précédente se réduit à

$$U = \Sigma U_p.$$

On dit alors, d'une façon abrégée, que l'énergie du système complexe est égale à la somme des énergies intrinsèques des systèmes partiels qui le composent. Cette expression est impropre, et il y a lieu de faire ici la même réserve que pour l'entropie totale et les entropies partielles.

L'application du principe de l'égalité de l'ac-

tion et de la réaction fait souvent ressortir que l'énergie extrinsèque ne varie pas dans certaines transformations, c'est ce qui nous permet de dire que, dans un corps homogène, l'énergie est égale au produit de la masse de ce corps par l'énergie de l'unité de masse ; que, dans un corps partie à l'état liquide, partie à l'état de vapeur saturée, l'énergie est égale à la somme des énergies du corps sous les deux états.

62. L'énergie actuelle et l'énergie potentielle. — Si nous pouvions admettre l'existence dans la nature de systèmes matériels tels qu'ils sont étudiés en mécanique, nous serions d'abord conduits à remarquer qu'un point matériel, ou plus généralement un solide invariable a_p , pris à l'état de repos, n'est capable d'aucun travail par lui-même ; il ne pourrait posséder de l'énergie qu'à l'état de mouvement. Comme tout phénomène thermique est supposé suspendu, l'équation de l'équivalence se réduirait alors à

$$\mathcal{E}_p = U_p.$$

Et comme, d'autre part, d'après le théorème des forces vives

$$\mathcal{E}_p = \Delta_p \frac{1}{2} \Sigma mu^2.$$

u étant la vitesse qui anime la masse m , nous aurions

$$U_p = \Delta_p \frac{1}{2} \Sigma mu^2.$$

Si un solide invariable pouvait exister, son énergie résiderait toute entière dans sa force vive.

Pour un système matériel, nous aurions pareillement

$$\mathcal{E} = U = \Sigma U_p - \Sigma \mathcal{E}'_p = \Delta \frac{1}{2} \Sigma mu^2 + V.$$

Ce qui nous apprend que, le principe de la conservation étant établi, $\Sigma \mathcal{E}'_p$ ne dépend que de l'état actuel du système qui, dès lors, admet ce que l'on appelle une *fonction des forces*.

Réciproquement si $\Sigma \mathcal{E}'_p$ ne dépend que de l'état actuel du système, il en est de même de U , et le principe de la conservation de l'énergie découle de cette hypothèse pour les systèmes matériels.

Dans les beaux travaux de physique mathématique entrepris au commencement de ce siècle, les forces moléculaires sont supposées *centrales*, et, par conséquent, sont supposées admettre une fonction des forces. C'est là certainement l'ori-

gine de la découverte des principes de l'équivalence et de la conservation.

L'énergie intrinsèque apparaît ici sous forme d'énergie cinétique ou actuelle, c'est-à-dire sous forme de force vive. L'énergie extrinsèque apparaît sous forme d'énergie potentielle ou d'énergie de position *V*.

Cette distinction entre l'énergie potentielle et l'énergie actuelle subsiste encore dans les systèmes naturels, si complexes qu'ils soient, quand ils sont soumis à des mouvements sensibles.

On conçoit, en effet, qu'un tel système, pris à un moment donné, puisse être amené au même état, sauf anéantissement de sa force vive, par la seule consommation d'un certain travail mécanique équivalent. Toute l'énergie qui se manifeste sous forme de mouvement sensible étant ainsi seule éliminée, il reste intégralement dans ce système son énergie potentielle que l'on appelle le plus souvent énergie *intérieure* quand il s'agit d'un corps naturel.

63. Réalité objective de l'énergie. — L'énergie n'est pas seulement, comme la force, une conception abstraite sans existence réelle. Le grand principe de la conservation l'élève, au même titre que la matière, au rang d'une réalité

objective que nous ne pouvons ni détruire ni créer par aucun des procédés à notre disposition. Bien que nous ne puissions concevoir l'essence ni de l'une ni de l'autre, nous ne connaissons que la matière et l'énergie qui possèdent dans l'univers cette existence objective.

64. Déplacements de l'énergie. — Mais si l'énergie est en quantité invariable dans l'univers, son déplacement est la condition essentielle de l'existence des phénomènes si variés que nous observons, et qui ne prendront fin, dans l'avenir le plus lointain, que quand l'activité incessante de l'énergie aura satisfait sa tendance, qui est de réduire la nature à un état d'uniformité que rien ne pourra plus troubler, et qui sera sa mort absolue. Jusqu'à la réalisation de cette sorte d'équilibre, tout changement dans la nature sera accompagné de déplacements d'énergie de certaines portions de matière à d'autres.

Le mécanisme de tout phénomène réside dans la tendance d'un corps à produire un changement dans un autre corps en subissant lui-même un changement corrélatif, malgré l'opposition d'une certaine résistance à ce changement. L'énergie du corps qui *résiste* au changement, augmente de la quantité dont diminue l'énergie

de celui qui n'a qu'à *laisser* se produire ce changement. Le premier consomme le travail que dépense l'autre.

65. Modes de déplacement de l'énergie.

— Ces déplacements de l'énergie s'effectuent suivant différents modes que l'expérience nous apprend à isoler et à mesurer sous des formes réductibles les unes dans les autres, que nous nommons chaleur, force vive, travail mécanique, élastique, capillaire, électrique, magnétique, etc.

Quand l'énergie se déplace suivant l'une des formes simples qu'elle peut revêtir, il en résulte toujours pour tout corps qui lui sert de véhicule un changement susceptible de mesure, et caractéristique de sa variation dans ce corps. La force F , prise dans son acception la plus générale, n'est autre chose que la limite du rapport de la quantité d'énergie déplacée dU au changement $d\lambda$ éprouvé par ce corps.

$$F = \frac{dU}{d\lambda}.$$

Si l'énergie déplacée dU est mesurée sous forme de travail mécanique, élastique, capillaire, électrique, sous forme de chaleur ou de force vive, etc., le changement $d\lambda$ éprouvé par le

corps sera un espace parcouru dl , une variation de volume dv , de superficie $d\sigma$, de quantité d'électricité di , d'entropie dS , de vitesse du , etc., et, suivant le cas, la force F , prise avec un signe convenable, sera une force mécanique f , une pression p , une tension superficielle τ , une force électromotrice e , une température absolue T , une quantité de mouvement mu , etc.

Ces considérations générales exigeraient sans doute quelques explications ; leur place naturelle est dans l'étude de l'application des principes de la thermodynamique aux différents phénomènes naturels. Nous nous bornerons ici à faire remarquer que, dans la science de l'énergie, d'une part, le volume d'un corps, sa superficie, la quantité d'électricité qu'il contient, son entropie, sa vitesse, et, d'autre part, sa pression, sa tension superficielle, sa force électromotrice, sa température, sa quantité de mouvement, jouent respectivement le même rôle, qu'en mécanique, l'espace parcouru par un point matériel et la force qui lui est appliquée. Suivant la dénomination adoptée par quelques auteurs, nous désignerons par le mot de *tension* les différentes manifestations de la force, qu'il s'agisse d'une pression, d'une force électromotrice, d'une température, etc. ; de même, on peut considérer le

volume, la quantité d'électricité, l'entropie comme les *positions* définissant l'état du corps, et dont les variations seules peuvent modifier son énergie.

66. Variables définissant l'état d'un corps et son énergie. — Ainsi donc, ce que nous appelons un état déterminé d'un corps, est caractérisé par les valeurs des variables indépendantes l, v, σ, i, S, u , etc.; et l'énergie U qui ne dépend que de l'état de ce corps est aussi une fonction de ces mêmes variables

$$U = f(l, v, \sigma, i, S, \dots).$$

Ce qui donne, d'après la définition usuelle adoptée pour les différentes tensions

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dl} = f, \quad \frac{dU}{dv} = -p, \quad \frac{dU}{d\sigma} = -\tau, \\ \frac{dU}{di} = -e, \quad \frac{dU}{dS} = T \end{aligned}$$

et

$$dU = TdS - pdv - edi - \tau d\sigma \dots$$

T, p, e, τ, \dots étant des fonctions des mêmes variables indépendantes.

Si nous faisons abstraction des phénomènes autres que les phénomènes thermiques et élas-

tiques, di , $d\sigma$,... sont nuls; et nous avons la formule bien connue

$$dU = TdS - pdv.$$

T et p sont fonctions de S et v ; l'élimination de S entre ces deux fonctions, nous donne la forme généralement adoptée pour la relation fondamentale d'un corps supposé soumis aux seuls phénomènes thermiques et élastiques

$$f(p, v, T) = 0.$$

D'une façon générale, l'énergie d'un corps est déterminée par un nombre de variables égal au nombre des modes *simples* suivant lesquels cette énergie peut se déplacer; mais ceci admis, ces variables ne sont pas fixées : on en dispose dans une certaine limite, et, notamment, nous pouvons remplacer un nombre quelconque des variables S, v , i , σ , par un nombre égal de tensions T, p , e , τ .

IV. DISSIPATION DE L'ÉNERGIE

67. Postulat général. — Nous pouvons maintenant rappeler et préciser ce que nous avons dit dès le début. Les notions d'entropie, de tempé-

rature absolue, d'énergie, les lois de l'équivalence et de la conservation sont confondues en un même corps de doctrine dans la plupart des traités, en prenant pour base deux principes subordonnés l'un à l'autre.

Les deux principes dont nous venons de développer les conséquences dans les Chap. II et III, placent ces notions et lois dans les domaines distincts auxquels ils appartiennent, domaine de la science pure de la chaleur, domaine de la thermodynamique proprement dite ; aussi estimons-nous qu'à ce titre, ils se prêtent à une exposition plus rationnelle des faits. L'analogie de forme qu'ils présentent permet de les formuler dans un seul et même énoncé, formant un postulat général qui, comme les principes de Joule et de Clausius, peut être considéré comme la base fondamentale de la science de l'énergie.

Ce postulat est le suivant :

Une machine thermique irréversible ne peut fonctionner avec une seule source de chaleur, sans lui céder de la chaleur, et sans consommer du travail.

68. Dégradations et restaurations compensées de l'Énergie. — Ce postulat nous donne encore le secret d'une nouvelle loi, mise

en lumière par sir William Thomson peu après l'introduction dans la science de la notion de l'Énergie, et qu'il a appelé le principe de la *dissipation*.

L'énoncé même de ce postulat nous apprend que le travail peut se transformer entièrement en chaleur versée dans une même source, mais l'opération inverse n'est pas réalisable. Dès que l'Énergie a pris la forme de Chaleur, elle a subi une dégradation irrémédiable, et n'est plus susceptible d'aucune restauration. Une certaine quantité de chaleur ne peut abandonner une source pour se transformer entièrement en travail. Nous savons que, même dans les circonstances les plus favorables, il faut qu'une partie de cette chaleur passe à d'autres sources ; elle perd alors de sa qualité, comme si l'élévation d'une première partie de cette chaleur à la forme supérieure de travail exigeait un avilissement de l'autre partie. Si, par exemple, deux sources seulement sont mises en jeu, comme dans la machine de Carnot, le travail produit correspond, non seulement à la consommation d'une quantité équivalente de chaleur provenant de la source chaude, mais aussi à une *chute* d'une autre quantité de chaleur de cette même source sur une source plus froide encore. Dans les con-

ditions ordinaires de température, une machine à vapeur, même théoriquement parfaite, ne convertit en travail que le quart environ de la chaleur fournie par le foyer ou la chaudière ; le reste retourne au condenseur, et est complètement perdu.

Sans aller plus loin, nous comprenons déjà que la chaleur est réellement une forme inférieure de l'Énergie, et d'autant plus avilie qu'elle se trouve dans un corps de plus basse température.

Mais pour bien saisir le sens exact du principe de la dissipation, que quelques auteurs appellent aussi le principe de la *dégradation*, il nous faut trouver un moyen de comparer les rangs que peut occuper une même quantité d'énergie.

Dans toute transformation réversible, il n'y a aucune altération définitive dans la qualité de l'ensemble des énergies mises en jeu, puisque tous les systèmes qui y ont concouru, peuvent, sans aucun secours, revenir à l'état initial, et, par conséquent, récupérer leur énergie dans sa forme première ; si l'énergie est dégradée dans certaines parties, elle est restaurée en proportion strictement équivalente dans d'autres. C'est ce qui arrive dans le cas que nous venons de citer d'une machine de Carnot produisant du

travail ; une certaine quantité de chaleur, puisée à la source chaude, est transformée partie en travail d'une forme plus élevée, partie en chaleur de forme plus basse encore ; mais la restauration obtenue d'un côté est compensée par la dégradation subie de l'autre.

Ainsi donc, toutes les fois qu'il y a conservation de l'entropie, il y a aussi conservation du rang ou de la qualité de l'énergie.

69. Dégradations non compensées ou dissipation de l'énergie. — Mais toute transformation irréversible entraîne une dégradation définitive de l'énergie sans aucune compensation possible, parce que les systèmes mis en jeu ne peuvent revenir à l'état initial, et, par suite, les énergies de ces systèmes ne peuvent revêtir leur forme première sans un changement extérieur inévitable.

Si un système complètement isolé M passe par voie irréversible d'un état A à un autre état B , il conserve la même quantité d'énergie d'après le principe de la conservation, mais la qualité de cette énergie s'altère.

Nous avons vu que ce système peut être ramené par voie réversible de l'état B à l'état A à l'aide d'un changement extérieur, qui est tou-

jours réductible à la transformation d'une certaine quantité de travail en chaleur versée dans une seule source de température arbitraire T , c'est-à-dire moyennant une dégradation de la forme de travail à la forme de chaleur. Comme cette opération réversible n'altère pas la qualité de l'ensemble des énergies mises en jeu, cette dégradation est en compensation absolue avec la restauration obtenue par le passage du système M de l'état B à l'état A ; elle est donc équivalente à la dégradation non compensée ou à la dissipation subie par le même système passant de l'état A à l'état B .

70. Mesure de la dissipation. — Nous avons ainsi un moyen de mesurer la dissipation; elle est proportionnelle, pour tout système complètement isolé, à la quantité de chaleur Q , que doit absorber une seule et même source, pour ramener le système, dans les conditions que nous venons d'indiquer, de son état final à son état initial. Elle est aussi proportionnelle à $\frac{Q}{T}$, puisque T est une constante ; et, sous cette forme, nous voyons que la mesure de la dissipation est indépendante de la température de la source choisie, puisque $\frac{Q}{T}$ n'est autre que l'augmenta-

tion de l'entropie produite par le passage du système de son état initial à son état final. La dissipation de l'énergie se mesure par l'augmentation de l'entropie.

71. L'énergie libre ou utilisable. — D'après ce qui précède, quand un système complètement isolé subit une transformation irréversible qui augmente son entropie de S , l'énergie dégradée dans cette opération est susceptible de restauration, si, dans le voisinage, se trouve une source disponible, de température quelconque T . Cette restauration exigera la création, dans cette source, d'une quantité ST de chaleur, et la consommation d'un travail équivalent, ce qui revient à dire que si, entre les limites considérées de la transformation, on avait utilisé cette source, on aurait pu produire un travail ST . Cette quantité ST est, dans les conditions données, l'énergie *utilisable*, qu'Helmholtz a aussi appelé l'énergie *libre*. On aurait pu, par voie réversible, produire cette quantité de travail aux dépens d'une quantité équivalente de chaleur ; en laissant la transformation s'opérer par voie irréversible, on néglige, en pure perte, une occasion de créer du travail.

72. Impossibilité du mouvement perpétuel. — Or, dans la nature, les occasions de restaurer l'énergie qui se dégrade se perdent continuellement ; l'énergie se dissipe, en sorte que son utilité va sans cesse en diminuant ; bien plus, si, par certains dispositifs ingénieux dans les machines industrielles, on arrive à diminuer la dissipation, il est impossible de la supprimer complètement. Le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel n'a pas d'autre signification, et il résulte de ce fait que la transformation réversible est une conception purement théorique qui ne peut avoir aucune existence réelle.

Galilée avait observé que dans les machines simples supposées parfaites, si la force agissante peut être réduite dans un certain rapport avec la force résistante, le chemin parcouru par le point d'application de cette force résistante reste dans le même rapport avec le chemin parcouru par le point d'application de la force agissante, en un mot que le travail de la résistance est égal à celui de la puissance : c'est le principe de la conservation.

Mais le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel va plus loin. Le grand physicien du xvi^e siècle avait aussi remarqué que, dans toute machine réelle, il existe des résis-

tances passives, et que le travail utile développé est toujours inférieur au travail moteur. Le travail ne peut pas se transformer entièrement en travail, une partie qui peut être réduite à une proportion si faible que nous ne pouvons lui assigner une limite inférieure, se dissipe toujours sous forme de chaleur ; et comme l'irréversibilité est une conséquence de la loi de dégradation de la chaleur, si la chaleur était bannie des formes de l'Énergie, le mouvement perpétuel serait possible.

Si le frottement, qui joue un rôle si important comme résistance passive, rend une transformation irréversible, c'est parce que le glissement des surfaces provoque, dans les corps en contact, des vibrations qui modifient sans cesse la température en plus ou en moins d'un point à un autre, d'où résulte, par l'effet de la conduction, une dégradation continuelle de chaleur. Quand les corps échauffés sous l'action du frottement et par l'effet de cette dégradation, arrivent à une température stationnaire, équilibrée par la déperdition de leur chaleur dans le milieu ambiant, ils réalisent notre type de machine irréversible fonctionnant avec une seule source, qui est ce milieu ambiant.

73. Forme dernière de l'énergie, état final de l'univers. — Si donc dans ses migrations à travers son vaste domaine qui est tout l'Univers, l'énergie ne peut perdre une parcelle de sa quantité, sa qualité s'altère sans cesse et devient de moins en moins utile, si bien, que cette énergie est vouée à une déchéance complète qui a son origine dans sa tendance invincible à se convertir en chaleur. Et cependant, c'est à cette prodigalité avec laquelle l'énergie se dépouille de ses formes élevées, que nous devons les merveilleux spectacles de la nature, qui n'auraient, sans cela, aucun éclat ; mais ce phénomène de détérioration qui a eu un commencement aura nécessairement une fin ; la chaleur sera alors uniformément diffuse dans une masse inerte partout semblable à elle-même, et de laquelle, par conséquent, aura disparu toute beauté. L'entropie aura atteint son maximum.

CHAPITRE IV

CONSÉQUENCES GÉNÉRALES, SOUS FORME ANALYTIQUE, DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

I. FONCTIONS CARACTÉRISTIQUES

74. Forme primitive de la fonction caractéristique. — L'énergie est la cause de toutes nos sensations. Les phénomènes ne tombent sous nos sens, et par conséquent n'existent pour nous, qu'en raison de l'énergie des corps qui y participent ; la variété ainsi que la complexité des faits observés nous apprend que l'expression analytique de l'énergie, prise dans son acception la plus large, est fonction d'un nombre considérable de variables, en rapport avec cette variété et cette complexité.

Nous avons déjà remarqué que ce nombre est égal au nombre des modes simples suivant lesquels l'énergie peut se déplacer. L'expérience nous permet heureusement de séparer, d'isoler ces manifestations élémentaires ; c'est ainsi que leur étude a pu être abordée, pour nous conduire à des déductions de plus en plus générales.

Nous avons distingué, pour chaque mode de déplacement de l'énergie, ce que quelques auteurs ont déjà appelé d'une façon générale une tension et une position ; et prenant les positions comme variables indépendantes, capables de définir entièrement l'état d'un corps, par conséquent son énergie U , nous avons posé

$$U = f(S, v, i, \sigma, \dots)$$

$$dU = TdS - pdv - edi - \tau d\sigma.$$

S, v, i, \dots étant les positions ; T, p, e , les tensions ; positions et tensions que nous avons sommairement définies, et dont la notion se précisera dans l'étude particulière de chaque branche de la physique, chaleur, élasticité, électricité, etc.

La fonction U , ainsi exprimée, jouit d'une propriété remarquable ; elle est, suivant une expression empruntée à M. Massieu, une *fonction caractéristique* du corps auquel on l'applique.

Toutes les propriétés physiques de ce corps s'expriment au moyen de cette fonction et de ses dérivées partielles.

Nous nous bornerons, ici, à le démontrer en nous reportant seulement aux phénomènes thermo-élastiques, qui nous offrent d'ailleurs le plus grand nombre des coefficients de la physique étudiés par l'expérience. Nous supposerons donc que i, σ , etc., sont des constantes.

Si le corps considéré est à une même température absolue T dans toutes les parties, et s'il supporte une pression uniforme p , s'exerçant normalement sur toute sa surface, son énergie s'exprimera en fonction de son entropie S et de son volume v ; et nous aurons pour une transformation infiniment petite de ce corps

$$(1) \quad dU = TdS - pdv.$$

Cela résulte, car si nous avons déjà posé cette formule, nous ne l'avons pas encore entièrement démontrée, de ce que le travail élastique effectué par ce corps est égal à pdv , ainsi qu'on le démontre dans tous les traités de thermodynamique.

75. Expression des principaux coefficients de la thermo-élasticité, en fonction de U et de ses dérivées partielles. — Nous allons voir maintenant que tous les paramètres qui déterminent les propriétés thermiques et élastiques d'un corps, pression, température, chaleurs spécifiques, coefficients de dilatation et de compressibilité, chaleurs latentes, etc., seraient connus, si l'on connaissait l'énergie U de ce corps, en fonction de son volume et de son entropie.

De la formule (1) nous tirons d'abord, puisque dU est une différentielle exacte.

$$(2) \quad T = \frac{dU}{dS}$$

$$(3) \quad p = - \frac{dU}{dv}.$$

Ce qui nous donne la température absolue et la pression en fonction des variables choisies.

On tire des équations (2) et (3)

$$(4) \quad dT = \frac{d^2U}{dS^2} dS + \frac{d^2U}{dSdv} dv$$

$$(5) \quad dp = - \frac{d^2U}{dSdv} dS - \frac{d^2U}{dv^2} dv.$$

dQ étant la quantité de chaleur absorbée par le corps, nous savons que l'on a

$$(6) \quad dQ = TdS = \frac{dU}{dS} dS.$$

La chaleur spécifique à volume constant, que nous désignerons par C_v , est définie par la relation

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v.$$

dQ est donné par (6), dT par (4) en y faisant $dv = 0$. On a donc

$$(7) \quad C_v = \frac{\frac{dU}{dS}}{\frac{d^2U}{dS^2}}.$$

La chaleur spécifique à pression constante que nous désignerons par C_p , est définie par la relation

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

ou d'après (6)

$$C_p = \frac{dU}{dS} \left(\frac{dS}{dT} \right)_p.$$

dp étant nul, l'équation (5) nous donne dv en

fonction de dS ; Cette valeur de dv étant transportée dans (4), on tire de cette dernière équation $\left(\frac{dS}{dT}\right)_p$, et l'on a pour C_p

$$(8) \quad C_p = \frac{\frac{dU}{dS} \frac{d^2U}{dv^2}}{\frac{d^2U}{dS^2} \frac{dU^2}{dv^2} - \left(\frac{d^2U}{dSdv}\right)^2}.$$

Le coefficient de dilatation à volume constant α_v est défini par la relation

$$\alpha_v = \frac{1}{p} \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = - \frac{1}{\frac{dU}{dv}} \left(\frac{dp}{dT}\right)_v.$$

Les équations (4) et (5), en y faisant $dv = 0$, nous donnent $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$. On en conclut

$$(9) \quad \alpha_v = \frac{\frac{d^2U}{dSdv}}{\frac{dU}{dv} \frac{d^2U}{dS^2}}.$$

Le coefficient de dilatation à pression constante α_p est défini par la relation

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT}\right)_p.$$

Si, après avoir fait $dp = 0$ dans l'équation (5),

on en tire dS , et qu'on transporte cette valeur de dS dans (4), cette dernière équation donnera $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$. On en conclut pour α_p

$$(10) \quad \alpha_p = \frac{1}{v} \frac{\frac{d^2U}{dSdv}}{\left(\frac{d^2U}{dSdv}\right)^2 - \frac{d^2U}{dS^2} \frac{d^2U}{dv^2}}$$

Le coefficient de compressibilité isotherme ϵ_T est défini par la relation

$$\epsilon_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp}\right)_T.$$

Si, après avoir fait $dT = 0$ dans l'équation (4) on en tire dS en fonction de dv , et qu'on porte cette valeur de dS dans (5), on trouve $\left(\frac{dv}{dp}\right)_T$; et l'on a pour ϵ_T

$$(11) \quad \epsilon_T = -\frac{1}{v} \frac{\frac{d^2U}{dS^2}}{\left(\frac{d^2U}{dSdv}\right)^2 - \frac{d^2U}{dS^2} \frac{d^2U}{dv^2}}$$

Le coefficient de compressibilité adiabatique ϵ_S est défini par la relation

$$\epsilon_S = -\frac{1}{v} \left(\frac{dp}{dv}\right)_S.$$

$\left(\frac{dv}{dp}\right)_s$ se tire de l'équation (5) en y faisant $dS = 0$. On en conclut

$$(12) \quad \epsilon_s = -\frac{1}{v} \cdot \frac{1}{\frac{d^2U}{dv^2}}.$$

La chaleur latente de dilatation l est définie par la relation

$$l = \left(\frac{dQ}{dv}\right)_T.$$

dv est donné en fonction de dS par l'équation (4) dans laquelle on fait $dT = 0$; dQ est toujours donné par (6); on trouve

$$(13) \quad l = -\frac{\frac{dU}{dS} \frac{d^2U}{dS dv}}{\frac{d^2U}{dS^2}}.$$

Une autre espèce de chaleur latente h , que l'on pourrait appeler la chaleur latente de décompression, est définie par la relation

$$h = -\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T = -\frac{dU}{dS} \left(\frac{dS}{dp}\right)_T.$$

Si dans (4) on fait $dT = 0$, qu'on en tire dv

en fonction de dS , et qu'on porte cette valeur de dv dans (5), on trouve $\left(\frac{dS}{dp}\right)_T$; on en conclut

$$(14) \quad h = \frac{\frac{dU}{dS} \frac{d^2U}{dSdv}}{\left(\frac{d^2U}{dSdv}\right)^2 - \frac{d^2U}{dS^2} \frac{d^2U}{dv^2}}.$$

Enfin les coefficients $\left(\frac{dT}{dp}\right)_s$, $\left(\frac{dT}{dv}\right)_s$, qui n'ont pas reçu de noms particuliers, et dont l'usage s'est introduit en thermodynamique, se tirent immédiatement des équations différentielles (4) et (5) en y faisant $dS = 0$; on trouve

$$(15) \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_s = - \frac{\frac{d^2U}{dSdv}}{\frac{d^2U}{dv^2}}$$

$$(16) \quad \left(\frac{dT}{dv}\right)_s = \frac{d^2U}{dSdv}.$$

76. Relations entre les coefficients de la thermo-élasticité. — L'élimination des dérivées partielles de la fonction U entre les formules ci-dessus trouvées, nous donnent, entre les coefficients de la physique que ces formules expriment, des relations depuis longtemps connues, et dont les principales sont les suivantes :

Cette élimination opérée entre les formules (2), (3), (7), (8), (9) et (10) nous donne

$$(17) \quad C_p - C_v = \alpha_p \alpha_v p v T.$$

Les formules (3), (9), (10) et (11) donnent, de même, la relation bien connue, qui résulte du reste de la définition même des coefficients α_p , α_v et ε_T

$$(18) \quad \frac{\alpha_p}{\alpha_v} = p \varepsilon_T.$$

Les formules (2), (10) et (13) donnent l'équation de Clapeyron

$$(19) \quad l = T p \alpha_v$$

plus connue sous la forme

$$l = T \left(\frac{dp}{dT} \right)_v.$$

Les formules (2), (10) et (14) donnent

$$(20) \quad h = T v \alpha_p.$$

En multipliant, membre à membre, (19) et (20), et, en tenant compte de (17), on a encore

$$(21) \quad \frac{l h}{T} = C_p - C_v.$$

Enfin l'élimination des dérivées de U entre (2), (8), (10) et (15) donne la relation trouvée par sir W. Thomson

$$(22) \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_s = \frac{v\alpha_p T}{C_p}.$$

77. Forme générale de la fonction caractéristique. — L'énergie U , exprimée en fonction des positions du corps, n'est pas sa seule fonction caractéristique. De cette forme primitive, on peut en déduire d'autres.

F étant une tension quelconque, et λ , la position correspondante, on a :

$$dU = \sum F d\lambda.$$

Supposons que la variation dU s'applique à n modes simples de déplacement de l'énergie; et, en vue d'une transformation à faire subir à l'équation précédente, partageons son second membre en deux groupes, le premier comprenant p termes et le second $n - p$ termes, ce que nous spécifierons en posant

$$dU = \sum_1^p F d\lambda + \sum_{p+1}^n F d\lambda.$$

Nous avons pour une tension quelconque F et la position correspondante λ

$$d(F\lambda) = Fd\lambda + \lambda dF$$

d'où

$$Fd\lambda = d(F\lambda) - \lambda dF.$$

Substituant les valeurs de $Fd\lambda$ dans les p premiers termes, il vient

$$dU = \sum_1^p d(F\lambda) - \sum_1^p \lambda dF + \sum_{p+1}^n Fd\lambda.$$

d'où

$$d\left(U - \sum_1^p F\lambda\right) = - \sum_1^p \lambda dF + \sum_{p+1}^n Fd\lambda$$

Si nous posons

$$(23) \quad H = U - \sum_1^p F\lambda$$

l'équation précédente devient

$$(24) \quad dH = - \sum_1^p \lambda dF + \sum_{p+1}^n Fd\lambda.$$

Nous avons ainsi formé une fonction H , qui peut être exprimée à l'aide de n variables indépendantes, tensions F ou positions λ , dont chacune est relative à un mode différent de déplacement de l'énergie. Cette fonction jouit des mêmes

propriétés que la fonction U ; elle est une fonction caractéristique du corps.

On déduit immédiatement de (24) les p positions $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$, correspondant aux p tensions données comme variables indépendantes F_1, F_2, \dots, F_p , en remarquant que l'on doit avoir, puisque dH est une différentielle exacte

$$(25) \lambda_1 = - \frac{dH}{dF_1} \quad \lambda_2 = - \frac{dH}{dF_2} \quad \dots \quad \lambda_p = - \frac{dH}{dF_p}.$$

On en déduit, de même, les $n - p$ tensions $F_{p+1}, F_{p+2}, \dots, F_n$ correspondant aux $n - p$ positions $\lambda_{p+1}, \lambda_{p+2}, \dots, \lambda_n$, données également comme variables indépendantes ; il suffit de poser

$$F_{p+1} = \frac{dH}{d\lambda_{p+1}} \quad F_{p+2} = \frac{dH}{d\lambda_{p+2}} \quad \dots \quad F_n = \frac{dH}{d\lambda_n}.$$

L'énergie U , elle-même, est donnée par l'équation (23), en y remplaçant les λ par les valeurs (25).

$$\begin{aligned} U &= H + F_1 \frac{dH}{dF_1} + F_2 \frac{dH}{dF_2} + \dots \\ &+ F_p \frac{dH}{dF_p} = H + \sum_1^p F \frac{dH}{dF}. \end{aligned}$$

Enfin, suivant les formes de l'énergie à étudier, on verrait que les autres paramètres ou

coefficients physiques, que l'expérience conduit à considérer, peuvent s'exprimer au moyen de la fonction H et de ses dérivées partielles.

78. Nombre des fonctions caractéristiques. Application à la thermo-élasticité.

— Le nombre p peut varier de 0 à n , en sorte que le nombre de fonctions caractéristiques est égal à 2^n .

Dans l'étude des phénomènes thermiques, élastiques et électriques, nous avons trois tensions T, p, e et trois positions S, v, i ; n est égal à 3; le nombre des fonctions caractéristiques est égal à huit.

Dans l'étude de la thermo-élasticité, n est égal à 2; il existe quatre fonctions caractéristiques.

Dans ce dernier cas, d'après la méthode générale que nous avons indiquée, nous déduirons les différentielles totales des trois dernières fonctions caractéristiques Π_1, Π_2, Π_3 , de la différentielle totale de la première U , exprimée en fonction de l'entropie et du volume. Nous avons ainsi :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdv \\ dH_1 &= TdS + vdp & \Pi_1 &= U + pv \\ dH_2 &= -SdT - pdv & \Pi_2 &= U - TS \\ dH_3 &= -SdT + vdp & \Pi_3 &= U - TS + pv. \end{aligned}$$

79. Fonctions caractéristiques de M. Massieu. — H_2 et H_3 sont, au signe près, les fonctions caractéristiques de M. Massieu qui, le premier, a démontré la propriété remarquable dont elles jouissent, et leur a, pour ce motif, donné le nom qu'elles portent. Il n'était pas sans intérêt de faire ressortir que cette propriété est partagée par d'autres fonctions, et d'en préciser le nombre ainsi que la manière de les former.

Les fonctions de M. Massieu s'expriment au moyen de variables indépendantes que l'expérience nous donne immédiatement, la température et le volume ou la pression; aussi sont-elles d'un emploi plus commode que les deux autres fonctions caractéristiques, celles-ci contenant l'entropie comme variable indépendante.

M. Duhem qui a fait un grand usage des fonctions de M. Massieu, dans son ouvrage *Le Potentiel thermodynamique et ses applications*, appelle : la fonction H_2 le potentiel thermodynamique à volume constant, la fonction H_3 le potentiel thermodynamique à pression constante. Si ces dénominations sont justifiées par les applications particulières qu'il a faites des fonctions H_2 et H_3 , il semble plus naturel de revenir à la définition de M. Massieu, et d'appeler, d'une façon générale, *fonctions caractéristiques* l'éner-

gie exprimée à l'aide des positions et toutes les fonctions qui en dérivent, au nombre desquelles se trouvent les fonctions de M. Massieu, ou les potentiels thermodynamiques de M. Duhem.

80. Expression des coefficients thermo-élastiques en fonction de H_2 ou de H_3 . —

De la fonction H_2 , exprimée avec les variables indépendantes T et v , on déduit tout de suite, suivant la méthode indiquée plus haut, l'entropie, la pression et l'énergie.

dH_2 étant une différentielle exacte, nous avons :

$$(26) \quad \frac{dH_2}{dT} = -S$$

$$(27) \quad \frac{dH_2}{dv} = -p.$$

Et, eu égard à la signification de H_2

$$(28) \quad U = H_2 - T \frac{dH_2}{dT} = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{H_2}{T} \right).$$

De la fonction H_3 , exprimée avec les variables indépendantes T et p , on déduit également l'entropie et le volume

$$(29) \quad \frac{dH_3}{dT} = -S$$

$$(30) \quad \frac{dH_3}{dp} = v.$$

Et, eu égard à la signification de H_3 , on a pour l'énergie

$$(31) \quad U = H_3 - T \frac{dH_3}{dT} + p \frac{dH_3}{dp}.$$

Enfin les différents paramètres ou coefficients que l'expérience nous conduit à considérer, peuvent s'exprimer avec H_2 et H_3 , comme nous l'avons déjà vu avec U . Nous nous bornerons à indiquer les principaux résultats qu'on obtient, et qui pourront nous servir dans la suite. On trouve :

$$(32) \quad C_v = -T \frac{d^2 H_3}{dT^2} = -T \left[\frac{d^2 H_3}{dT^2} + \frac{\left(\frac{d^2 H_3}{dT dp} \right)^2}{\frac{d^2 H_3}{dp^2}} \right]$$

$$(33) \quad C_p = -T \left[\frac{d^2 H_2}{dT^2} + \frac{\left(\frac{d^2 H_2}{dT dv} \right)^2}{\frac{d^2 H_2}{dv^2}} \right] = -T \frac{d^2 H_3}{dT^2}$$

$$(34) \quad \alpha_v = \frac{\frac{d^2 H_2}{dT dv}}{\frac{dH_2}{dv}} = - \frac{\frac{d^2 H_3}{dT dp}}{p \frac{d^2 H_3}{dp^2}}$$

$$(35) \quad \alpha_p = - \frac{1}{v} \frac{\frac{d^2 H_2}{dT dv}}{\frac{d^2 H_2}{dv^2}} = \frac{\frac{d^2 H_2}{dT dp}}{\frac{dH_3}{dp}}$$

$$(36) \quad \varepsilon_T = \frac{1}{v} \frac{d^2 \Pi_3}{dv^2} = - \frac{\frac{d^2 \Pi_3}{dp^2}}{\frac{d \Pi_3}{dp}}$$

$$(37) \quad \varepsilon_s = \frac{\frac{d^2 \Pi_2}{d\Gamma^2}}{v \left[\frac{d^2 H_2}{dv^2} \frac{d^2 \Pi_2}{d\Gamma^2} - \left(\frac{d^2 H_2}{dv d\Gamma} \right)^2 \right]}$$

$$= \frac{\left(\frac{d^2 \Pi_3}{dp d\Gamma} \right)^2 - \frac{d^2 H_3}{dp^2} \frac{d^2 \Pi_3}{d\Gamma^2}}{\frac{d \Pi_3}{dp} \cdot \frac{d^2 H_3}{d\Gamma^2}}$$

$$(38) \quad l = -T \frac{d^2 \Pi_2}{d\Gamma dv} = -T \frac{\frac{d^2 H_3}{d\Gamma dp}}{\frac{d^2 \Pi_3}{dp^2}}$$

$$(39) \quad h = -T \frac{\frac{d^2 \Pi_3}{d\Gamma dv}}{\frac{d^2 \Pi_2}{dv^2}} = T \frac{d^2 H_3}{d\Gamma dp}$$

II. RELATIONS FONDAMENTALES

81. Relations entre les tensions et les positions; leur nombre. — D'après la discussion qui précède, relative aux fonctions caractéristiques, nous voyons que les n variables qui

définissent l'état d'un corps, peuvent être des tensions ou des positions, chaque variable se rapportant à un mode distinct de déplacement de l'énergie. Les n autres positions ou tensions sont fonctions des variables indépendantes choisies, la tension F_q , par exemple, pourra être représentée par la formule

$$(40) F_q = f(F_1, F_2 \dots F_p, \lambda_{p+1}, \lambda_{p+2}, \dots, \lambda_q \dots \lambda_n).$$

Il est facile de voir que les fonctions caractéristiques nous donnent $n2^{n-1}$ relations distinctes de cette forme entre $n + 1$ tensions ou positions.

Il importe de remarquer que sur ces $n + 1$ variables, il en existe n qui intéressent les n modes simples et distincts de déplacement de l'énergie que l'on suppose étudiés; la $(n + 1)^{\text{e}}$ variable, que nous avons mise en évidence au premier membre de l'équation (40), est la seule tension ou position qui corresponde à une position ou à une tension figurant au second membre; et il doit en être nécessairement ainsi. Plusieurs tensions ne peuvent figurer dans cette relation en même temps que les positions correspondantes, autrement, l'un au moins des modes de déplacement de l'énergie ne serait pas intéressé par la relation, ce qui revient à dire que

ce mode ou ces modes sont étrangers aux phénomènes étudiés, et que le nombre des variables déterminant l'état du corps est inférieur à n ; il y a, dès lors, surabondance de variables dans la relation supposée, qui ne peut pas exister.

Ainsi, dans l'étude des phénomènes thermiques, élastiques et électriques, l'on a trois tensions et trois positions à considérer, il existe douze relations entre quatre de ces tensions ou positions convenablement choisies; mais on ne peut être conduit, par exemple, à établir une relation entre la température T , l'entropie S , la force électromotrice e et la quantité d'électricité i ; une semblable relation serait indépendante de tout phénomène élastique; elle ne serait applicable qu'aux seuls phénomènes thermo-électriques, et, à ce titre, ne peut contenir que trois des quatre variables qu'on a supposé y rentrer.

82. Relation fondamentale; fonction qui la complète. — Ceci posé, suivant une expression que nous emprunterons, cette fois, à M. Poincaré ⁽¹⁾, nous appellerons la relation (40) une *relation fondamentale* du corps.

(1) POINCARÉ. — *Thermodynamique*, G. Carré, éditeur, 1892, p. 20.

Cette relation ne peut, à aucun titre, remplacer une des fonctions caractéristiques; elle ne suffit pas à l'étude de toutes les propriétés du corps. Il faudrait, en outre, connaître une fonction de $n - 1$ des $n + 1$ variables qui y entrent.

Nous avons, en effet,

$$F_q = \frac{dH}{d\lambda_q} = f(F_1, F_2, \dots, F_p, \lambda_{p+1} \dots \lambda_q \dots \lambda_n),$$

d'où

$$H = \int f(F_1, F_2, \dots, F_p, \lambda_{p+1} \dots \lambda_q \dots \lambda_n) \\ + \varphi(F_1 \dots F_p, \lambda_{p+1}, \dots, \lambda_n).$$

La fonction φ ne contient pas λ_q . Elle renferme les $n - 1$ tensions ou positions relatives aux $n - 1$ modes de déplacement de l'énergie qui ne figurent pas à la fois dans l'équation (40) par la tension et par la position. Il faudrait aussi connaître φ pour déterminer la fonction H , de laquelle on pourrait, alors, déduire toutes les propriétés du corps.

83. Application à la thermo-élasticité.

— Si, comme nous l'avons déjà fait, nous nous bornons à envisager des phénomènes thermo-

élastiques, nous trouvons quatre relations fondamentales :

$$\begin{aligned} f(p, v, S) &= 0 & \varphi(S) \\ f(T, S, p) &= 0 & \varphi(p) \\ f(S, T, v) &= 0 & \varphi(v) \\ f(v, p, T) &= 0 & \varphi(T). \end{aligned}$$

Les fonctions φ mises en regard, qui doivent être ici d'une variable, sont celles qu'il faudrait joindre respectivement à chacune des relations fondamentales pour pouvoir en déduire l'une des fonctions caractéristiques, et, par conséquent, pour avoir les éléments nécessaires à la parfaite connaissance de toutes les propriétés du corps.

Il arrive ici, comme pour les fonctions caractéristiques, que les quatre relations fondamentales ne sont pas d'un usage également commode; trois d'entre elles contiennent l'entropie, qui rentre encore dans la fonction φ , relative à la première; la dernière seule, que M. Poincaré appelle spécialement la relation fondamentale, ne contient que les variables pression, volume, température, directement données par nos expériences. Celle-ci, fût-elle connue, ne suffit pas à l'étude complète du corps, comme on le voit dans la théorie des gaz parfaits; mais s'il faut y

joindre une certaine fonction φ , c'est une fonction de la température seule.

Chaque relation fondamentale, jointe à la fonction complémentaire φ , conduit indifféremment à deux fonctions caractéristiques, suivant que l'on suppose la relation fondamentale résolue par rapport à la tension ou à la position correspondante qui rentrent, toutes deux, dans la relation.

84. Relation fondamentale entre T, p, v ; formules qu'on en déduit. — Avec la relation fondamentale qui relie la pression, le volume et la température, on retombe sur l'une des deux fonctions de M. Massieu, suivant que la relation est supposée résolue par rapport à p ou par rapport à v .

Supposons-la résolue par rapport à p , que nous devons, dès lors, considérer comme une fonction des variables indépendantes v et T ; nous aurons d'après (27)

$$\frac{dH_2}{dv} = -p.$$

$$\text{D'où} \quad H_2 = - \int p dv + \varphi(T).$$

D'après (26), on a pour S

$$(41) \quad S = \frac{d}{dT} \int p dv - \frac{d\varphi}{dT} = \int \frac{dp}{dT} dv - \frac{d\varphi}{dT}.$$

D'après (28), on trouve pour U la formule de Kirchhoff

$$(42) \quad U = T^2 \int \frac{d}{dT} \left(\frac{p}{T} \right) dv - T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\varphi}{T} \right).$$

Enfin on trouve successivement d'après (32), (33), (34), (35), (36), (38) et (39)

$$(43) \quad C_v = T \int \frac{d^2 p}{dT^2} dv - T \frac{d^2 \varphi}{dT^2}$$

$$(44) \quad C_p - C_v = T \frac{\left(\frac{dp}{dT} \right)^2}{\frac{dp}{dv}}$$

$$(45) \quad \alpha_v = \frac{\frac{dp}{dT}}{p} = \frac{d}{dT} \log p$$

$$(46) \quad \alpha_p = - \frac{1}{v} \frac{\frac{dT}{dT}}{\frac{dp}{dv}}$$

$$(47) \quad \varepsilon_T = \frac{1}{v} \frac{dp}{dv}$$

$$(48) \quad l = T \frac{dp}{dT}$$

$$(49) \quad h = T \frac{\frac{dp}{dT}}{\frac{dp}{dv}}.$$

Nous voyons que si la fonction $\varphi(T)$ doit être donnée pour déterminer *toutes* les propriétés du corps, certains coefficients $C_p - C_v, \alpha_v, \alpha_p, \varepsilon_T, l$ et h sont indépendants de φ , et n'exigent la connaissance que de la relation fondamentale.

Les formules qui précèdent sont utiles pour la théorie des gaz parfaits.

III. EXAMEN DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE, EN PRENANT DES VARIABLES INDÉPENDANTES QUELCONQUES.

85. Expression générale des principes en fonction de variables indépendantes quelconques. — Dans les considérations qui précèdent, relatives aux fonctions caractéristiques et aux relations fondamentales, nous ne pouvions prendre comme variables indépendantes que des tensions et des positions, et encore fallait-il en faire un choix convenable. Nous n'avons pas, par exemple, pour la thermo-élasticité, de fonction caractéristique exprimée à l'aide de la pression et du volume; et cependant l'étude de cette branche de la thermodynamique

peut se faire en prenant la pression et le volume comme variables indépendantes ; nous pouvons aussi bien remplacer une tension ou position par une fonction de cette tension ou de cette position ; nous pouvons, par exemple, remplacer la température absolue par les indications d'un thermomètre quelconque astreint à la seule condition que ces indications croissent avec la température.

La méthode générale à employer dans ce cas, se déduit facilement des deux formules que nous donnent les principes fondamentaux des sciences de la chaleur et de la thermodynamique.

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

$$dU = dQ - d\epsilon$$

dQ étant la chaleur absorbée par le corps à la température absolue T , $d\epsilon$ le travail qu'il effectue dans une transformation infinitésimale ; dU et $\frac{dQ}{T}$ sont les différentielles exactes de l'énergie et de l'entropie, exprimées en fonction des variables indépendantes choisies, quelles qu'elles soient, pourvu qu'on sache qu'elles déterminent l'état du corps.

Appelons, d'une façon générale, ces variables x, y, z, \dots ; nous aurons

$$\begin{aligned} dQ &= Xdx + Ydy + Zdz + \dots \\ d\mathcal{E} &= Ldx + Mdy + Ndz + \dots \end{aligned}$$

X, Y, Z, \dots sont des coefficients différentiels supposés déterminés par l'expérience. X , par exemple, sera la limite du rapport $\frac{dQ}{dx}$, quand y et z sont invariables; il doit avoir un sens physique bien déterminé. Si x est la température marquée par un certain thermomètre, X sera une chaleur spécifique.

De même L, M, N , sont des paramètres, des grandeurs bien définies dans chaque cas particulier. Ldx est le travail effectué pour le changement dx , y et z restant constants.

86. Formules tirées de cette expression.

— dQ et $d\mathcal{E}$ ne sont pas des différentielles exactes, mais nous avons

$$\begin{aligned} dU &= (X - L) dx + (Y - M) dy + (Z - N) dz \\ dS &= \frac{X}{T} dx + \frac{Y}{T} dy + \frac{Z}{T} dz. \end{aligned}$$

Chacun des seconds membres étant, ici, une

différentielle exacte, nous avons

$$\frac{dX}{dy} - \frac{dL}{dy} = \frac{dY}{dx} - \frac{dM}{dx}$$

ou

$$(50) \quad \frac{dX}{dy} - \frac{dY}{dx} = \frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx}.$$

Et,

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{X}{T} \right) = \frac{d}{dx} \left(\frac{Y}{T} \right)$$

ou

$$(51) \quad T \left(\frac{dX}{dy} - \frac{dY}{dx} \right) = X \frac{dT}{dy} - Y \frac{dT}{dx}.$$

De (50) et (51), on tire

$$(52) \quad T \left(\frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx} \right) = X \frac{dT}{dy} - Y \frac{dT}{dx}.$$

Pour trois variables indépendantes x, y, z , on trouverait deux autres équations analogues à chacune des équations (50) (51) et (52).

En nous plaçant dans des conditions répondant aux données expérimentales, et prenant notamment deux des trois variables p, v, T , comme variables indépendantes dans l'étude des phénomènes thermo-élastiques, l'application de

la formule (52) nous conduit aux relations que nous avons déjà données entre les chaleurs spécifiques, les coefficients de dilatation ou de compressibilité, les chaleurs latentes, etc., et c'est même ainsi que ces formules ont été tout d'abord trouvées.

Nous ne développerons pas ici ces nouveaux calculs sans intérêt, et qui se trouvent du reste dans la plupart des traités de thermodynamique. Nous nous bornerons à faire remarquer que quand les relations dont il s'agit ne sont pas de véritables identités comme l'équation (18), elles se déduisent toutes de l'une d'elles, de l'équation (19) de Clapeyron, par exemple, dont elles sont des traductions diverses. En effet, quand le nombre des variables indépendantes est réduit à deux, comme dans le cas présent, nous n'avons qu'une équation (52), et ce n'est évidemment pas en changeant de variables que nous pouvons accroître le nombre des relations à tirer des deux équations différentielles dont nous sommes partis.

87. Application à l'évaluation de la température absolue en fonction des indications d'un thermomètre quelconque. — Nous avons plusieurs fois supposé que la tempé-

rature absolue T peut être considéré comme une donnée expérimentale ; cette assertion a besoin d'explication ; elle est vraie, grâce à la relation très simple, de forme linéaire, qui existe entre la température absolue T et la température donnée par le thermomètre normal, le thermomètre à air.

Comme la connaissance de cette relation est indispensable pour les applications pratiques de la thermodynamique aux différentes branches de la physique, il est assez naturel de l'établir en terminant cette étude générale.

M. Lippmann (1) a déjà montré comment on peut arriver à évaluer la température absolue en fonction des indications d'un thermomètre quelconque, en appliquant les formules de la thermodynamique à l'étude expérimentale de certains changements thermo-élastiques d'un corps pris au hasard, les températures étant mesurées à l'aide du thermomètre choisi.

Prenons comme variables indépendantes le volume v du corps et sa température t mesurée avec notre thermomètre ; voyons ce que deviennent nos formules, en remplaçant x par t et y par v .

(1) *Journal de Physique théorique et appliquée*. Année 1884, 2^{me} série, t. III, pp. 52 et 277.

L est nul ; M devient la pression p , supportée par le corps ; X n'est autre chose que la chaleur spécifique C_v de ce corps à volume constant ; Y devient la chaleur latente de dilatation l ; et l'équation (52) devient

$$T \frac{dp}{dt} = l \frac{dT}{dt}$$

ou

$$(53) \quad \frac{dT}{T} = \frac{l}{T} \frac{dp}{dt}$$

T étant une fonction de t seul.

l et $\frac{dp}{dt}$ sont, en principe, fonctions de t et de v , mais de telle façon cependant que le second membre de l'équation (53) soit une fonction de t seul comme son premier membre. C'est là une nécessité d'ordre physique que l'expérience devra contrôler et confirmer.

Si donc, pour le corps particulier dont il s'agit, nous pouvions arriver à déterminer l et $\frac{dp}{dt}$, nous pourrions aussi, par une simple intégration d'une fonction d'une seule variable, trouver l'expression analytique de la température absolue T en fonction de la température t ; et cette expression, indépendante de la nature

du corps, serait toujours la même, pourvu qu'on se servit constamment du même thermomètre pour évaluer la température t .

Posé dans ces termes généraux, le problème est assez compliqué; mais il peut se simplifier en choisissant convenablement tout au moins le corps expérimenté, sinon celui-ci et le thermomètre employé.

88. Cas particuliers. — Si le corps expérimenté est, par exemple, un mélange d'eau et de vapeur saturée, la pression p devient la tension maxima de la vapeur d'eau, elle ne dépend plus que de la température; $\frac{dp}{dt}$ est une fonction de t seul; il en est de même pour $l = \left(\frac{dQ}{dv}\right)_t$, qui est la quantité de chaleur à fournir au corps liquide pour obtenir un volume de vapeur égal à l'unité, à la température t et sous la pression p . Nos deux fonctions à déterminer par l'expérience ne sont plus qu'à une seule variable; le cas est déjà plus simple.

Mais le problème à résoudre devient incomparablement plus simple encore, en prenant d'abord, comme thermomètre, le thermomètre à air, et comme corps expérimenté un des gaz qui se rapprochent le plus de ce que l'on appelle

l'état parfait, l'hydrogène, l'oxygène, ou l'air lui-même.

89. Température absolue en fonction des indications du thermomètre à air. — Ces gaz obéissent, avec une approximation suffisante, aux lois de Mariotte, de Gay-Lussac et de Joule.

Les deux premières lois nous apprennent que la pression p , le volume v et la température t d'un poids quelconque de tous ces gaz obéissent à la relation

$$(54) \quad pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

v_0 étant le volume du gaz à la température zéro du thermomètre à air, sous une pression déterminée p_0 ; α étant une même constante pour tous les gaz, leur coefficient de dilatation, qui est sensiblement égal à $\frac{1}{273}$.

La loi de Joule nous apprend que l'énergie des gaz parfaits est indépendante du volume qu'ils occupent, et fonction de la température t seulement.

Or, l'expression générale de dU , donnée au début de ce paragraphe, devient avec les notations adoptées

$$dU = C_v dt + (l - p) dv.$$

D'après la loi de Joule, le coefficient $l - p$ de dv est nul, nous avons donc

$$l = p.$$

Ou, en vertu de (54)

$$l = \frac{p_0 v_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right)}{v}.$$

De (54) on tire

$$\frac{dp}{dl} = \frac{p_0 v_0 \alpha}{v}.$$

Ces dernières valeurs de l et de $\frac{dp}{dl}$ transportées dans (53) donnent

$$\frac{dT}{T} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + t}.$$

D'où il vient par intégration, K étant une constante arbitraire

$$T = K \left(\frac{1}{\alpha} + t \right).$$

Telle est l'expression de la température absolue en fonction des indications du thermomètre

à air. Cette échelle est évidemment indéterminée, elle dépend de l'unité de température absolue que l'on choisit, et qui fixe la valeur de K .

En faisant K égal à l'unité, l'espacement des degrés de l'échelle absolue est le même que dans le thermomètre à air, et nous avons alors

$$T = \frac{1}{\alpha} + t = 273 + t.$$

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|-------------------|-------|
| | Pages |
| PRÉFACE | 5 |

PREMIÈRE PARTIE

LA CHALEUR

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

| | |
|--|-----|
| <i>I. Les sciences de la chaleur et de la thermodynamique basées chacune sur des principes distincts</i> | 11 |
| Principes de Joule et de Clausius | 11 |
| Deux nouveaux principes | 12 |
| <i>II. Les deux premiers principes de la science de la chaleur</i> | 13 |
| Phénomènes thermiques, la température | 13 |
| Premier principe : loi de l'équilibre de température | 14 |
| Annès — Chaleur et Énergie | 11* |

| | Pages |
|--|-------|
| Deuxième principe : loi de la dégradation de la chaleur | 14 |
| Le thermomètre | 16 |
| Corps isolés thermiquement | 17 |
| Transformations isothermes et adiabatiques | 18 |
| Sources de chaleur | 21 |
| III. <i>Troisième principe de la science de la chaleur</i> | 22 |
| La chaleur et les changements thermiques | 22 |
| Troisième principe | 23 |
| La chaleur considérée comme quantité | 24 |
| Mesure de la chaleur dégagée ou absorbée par un système quelconque | 25 |
| Principe de la conservation du calorique dans la conduction | 26 |
| L'unité de chaleur, la calorie. | 27 |
| IV. <i>La réversibilité et l'irréversibilité</i> | 28 |
| La méthode de Carnot | 28 |
| Définition usuelle et incomplète de la réversibilité. | 28 |
| La réversibilité et l'équilibre. | 30 |
| L'irréversibilité et la dégradation de la chaleur | 32 |
| Le choc au point de vue de la réversibilité | 34 |
| Réversibilité des transformations adiabatiques et isothermes. | 35 |
| Possibilité de faire passer un système d'un état à un autre par voie réversible. | 36 |

CHAPITRE II

LE QUATRIÈME PRINCIPE DE LA SCIENCE DE LA CHALEUR

| | Pages |
|--|-------|
| I. <i>Quatrième principe et ses corollaires.</i> . . . | 39 |
| Énoncé du quatrième principe. Non-matérialité de la chaleur | 39 |
| Premier corollaire | 41 |
| Deuxième corollaire | 42 |
| Troisième corollaire | 43 |
| Quatrième corollaire | 44 |
| Cinquième corollaire | 45 |
| Nouvel énoncé du principe de Clausius . . . | 47 |
| II. <i>Cycle de Carnot.</i> | 48 |
| Le cycle de Carnot et sa représentation schématique. | 48 |
| Quelques propriétés des lignes isothermes et adiabatiques | 50 |
| III. <i>La température absolue.</i> | 51 |
| Échelle absolue de température. | 51 |
| Le zéro absolu | 55 |
| La température considérée comme quantité mesurable | 58 |
| IV. <i>L'entropie.</i> | 59 |
| Théorème de Clausius sur les transformations réversibles. | 59 |
| Notion de l'entropie | 61 |
| Valeur absolue de l'entropie | 62 |
| Mesure directe de l'entropie dans un système à température uniforme. | 63 |

| | Pages |
|---|-------|
| La notion de l'entropie indépendante des notions de la quantité de chaleur et de la température absolue | 66 |
| Mesure de l'entropie dans un système complexe. | 67 |
| Loi de la conservation de l'entropie dans les transformation réversibles | 68 |
| L'entropie totale et les entropies partielles. | 69 |
| V. <i>Théorèmes sur les cycles irréversibles</i> | 70 |
| L'entropie dans un système en cours de transformation irréversible | 70 |
| Théorème de Clausius sur l'augmentation de l'entropie | 71 |
| La loi d'augmentation de l'entropie, conséquence du deuxième principe. | 73 |
| Théorème de MM. Potier et Pellat. | 74 |
| Théorème de Clausius sur les cycles fermés irréversibles | 76 |

DEUXIÈME PARTIE

L'ÉNERGIE

CHAPITRE III

PRINCIPE FONDAMENTAL DE LA THERMODYNAMIQUE

| | |
|---|----|
| I. <i>Principe fondamental et ses corollaires</i> | 83 |
| Énoncé du principe fondamental | 83 |
| Réduction des machines thermiques à deux types. | 86 |

| | Pages |
|---|-------|
| Premier corollaire, principe de Carnot . . . | 88 |
| Deuxième corollaire : théorème de Caruot. . . | 89 |
| Troisième corollaire | 91 |
| II. <i>Équivalence de la chaleur et du travail.</i> . . | 93 |
| Principe de l'équivalence | 93 |
| Démonstration du théorème de l'équivalence . | 94 |
| Équivalent mécanique de la chaleur | 97 |
| Le coefficient économique | 97 |
| III. <i>L'énergie et le principe de sa conservation.</i> | 100 |
| Notion de l'énergie | 100 |
| Principe de la conservation de l'énergie. . . | 102 |
| Valeur absolue de l'énergie | 104 |
| Mesure de l'énergie | 104 |
| L'énergie totale et les énergies partielles ; L'énergie intrinsèque, extrinsèque | 105 |
| L'énergie actuelle ou cinétique, et l'énergie potentielle ou intérieure. | 108 |
| Réalité objective de l'énergie | 110 |
| Déplacements de l'énergie. | 111 |
| Modes de déplacement | 112 |
| Variables définissant l'état d'un corps et son énergie. | 114 |
| IV. <i>Dissipation de l'énergie.</i> | 115 |
| Postulat général | 115 |
| Dégradations et restaurations compensées de l'énergie | 116 |
| Dégradations non compensées ou dissipation de l'énergie | 119 |
| Mesure de la dissipation | 120 |
| Énergie libre ou utilisable. | 121 |
| Impossibilité du mouvement perpétuel . . . | 122 |

| | Pages |
|--|-------|
| Forme dernière de l'énergie, état final de l'univers | 124 |

CHAPITRE IV

CONSÉQUENCES GÉNÉRALES, SOUS FORME ANALYTIQUE,
DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

| | |
|---|-----|
| I. <i>Fonctions caractéristiques</i> | 125 |
| Forme primitive de la fonction caractéristique. | 125 |
| Expression des principaux coefficients de la thermo-élasticité, en fonction de U et de ses dérivées partielles. | 128 |
| Relations entre les coefficients de la thermo-élasticité | 133 |
| Forme générale de la fonction caractéristique | 135 |
| Nombre des fonctions caractéristiques. Application à la thermo-élasticité | 138 |
| Fonctions caractéristiques de M. Massieu | 139 |
| Expression des coefficients thermo-élastiques en fonction de H_2 et de H_3 | 140 |
| II. <i>Relations fondamentales</i> | 142 |
| Relations entre les tensions et les positions; leur nombre | 142 |
| Relation fondamentale; fonction qui la complète. | 144 |
| Application à la thermo-élasticité. | 145 |
| Relation fondamentale entre T, p , v ; formules qu'on en déduit. | 147 |

TABLE DES MATIÈRES

167

| | Pages |
|--|-------|
| III. <i>Examen des principes de la thermodynamique, en prenant des variables indépendantes quelconques</i> | 149 |
| Expression générale des principes en fonction de variables indépendantes quelconques . . | 149 |
| Formules tirées de cette expression | 151 |
| Application à l'évaluation de la température absolue en fonction des indications d'un thermomètre quelconque | 153 |
| Cas particuliers. | 156 |
| Température absolue en fonction des indications du thermomètre à air | 157 |

ST AMAND (CHER). IMPRIMERIE DESTENAY, BUSSIÈRE FRÈRES