

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

P. DUHEM

Applications de la thermodynamique aux phénomènes capillaires

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3^e série, tome 2 (1885), p. 207-254

<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1885_3_2__207_0>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1885, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

APPLICATIONS DE LA THERMODYNAMIQUE

AUX

PHÉNOMÈNES CAPILLAIRES,

PAR P. DUHEM,
ÉLÈVE A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

I. — Introduction.

Laplace et Gauss ont fondé la théorie des phénomènes capillaires sur les hypothèses suivantes :

Un liquide en équilibre est formé de particules immobiles; deux quelconques de ces particules s'attirent avec une force F qui est égale au produit des masses m et m' des deux particules et d'une fonction $f(r)$ de la distance r qui les sépare

$$F = mm'(f)r.$$

Cette fonction $f(r)$ devient sensiblement nulle aussitôt que la distance mutuelle des deux particules surpasse une longueur extrêmement petite λ qui porte le nom de *rayon d'activité moléculaire*.

Cette hypothèse est devenue, entre les mains des deux grands géomètres, le point de départ de l'une des théories les plus belles et les plus fécondes de la Physique mathématique.

Poisson, reprenant une idée de Young, éleva des objections contre la supposition, admise par Laplace et par Gauss, de l'homogénéité du fluide. Il chercha à montrer que les particules liquides, voisines de la surface terminale du fluide, placées par conséquent dans des conditions différentes de celles qui règnent à l'intérieur même du fluide, n'ont pas la même densité que les particules éloignées de la surface terminale. Après avoir ainsi compliqué le problème, Poisson en donna la solution. Cette solution est conforme aux résultats de l'analyse de Laplace.

Récemment, M. É. Mathieu ⁽¹⁾ a résolu à son tour, d'une manière beaucoup plus simple, le problème posé par Poisson. Il a montré que l'on pouvait, sans compliquer beaucoup les raisonnements de Gauss, les modifier de manière à tenir compte de la variation supposée de la densité au voisinage des surfaces terminales. Toutefois, l'application même des principes de la Mécanique rationnelle au problème dont il s'agit laisse subsister certains doutes dans l'esprit. La légitimité de cette application repose sur les hypothèses suivantes :

1° Le travail effectué durant une modification du liquide par les forces qui le sollicitent est égal à la variation que la fonction des forces subit par l'effet de cette modification;

2° Le principe des vitesses virtuelles s'applique aux modifications que l'on considère.

Ces hypothèses sont-elles admissibles lorsqu'on tient compte du changement de densité que les liquides subissent au voisinage de leur surface terminale? C'est ce que nous allons examiner.

Lorsqu'à la même température, sous la même pression, un même corps se présente sous deux formes ayant des densités différentes, on dit qu'il éprouve un changement d'état. La vaporisation de l'eau, la fusion de la glace sont les exemples les plus connus de ces changements d'état.

L'étude des changements d'état conduit aux conséquences suivantes :

1° Le travail qui les accompagne n'est pas égal à la variation de la fonction des forces calculée à la manière de Gauss.

2° Le principe des vitesses virtuelles n'est pas applicable aux états d'équilibre qui limitent ces changements d'état.

Deux cas, en effet, peuvent se présenter : ou bien, sous les deux états que le corps considéré peut affecter, l'attraction qui s'exerce entre deux molécules de masses m et m' , situées à la distance r , est représentée par la même formule

$$F = mm'f(r);$$

ou bien, selon que l'on considère l'un ou l'autre de ces deux états, on doit employer pour $f(r)$ deux fonctions différentes de la distance r .

⁽¹⁾ E. MATHIEU, *Théorie de la capillarité*; 1883.

La première hypothèse est-elle admissible? Si elle était exacte, le travail effectué par les forces intérieures, pendant un changement d'état, serait positif ou négatif suivant que le changement d'état serait accompagné d'une contraction ou d'une dilatation. Or l'expérience dément cette proposition. La fusion de la glace est accompagnée d'un travail intérieur négatif, et cependant ce phénomène correspond à une contraction.

Nous devons donc admettre qu'à tout changement d'état du corps correspond un changement de forme de la fonction f . Mais, pour que la variation de la fonction des forces représente le travail effectué par les forces F , il faut que cette variation de la fonction des forces soit due à un changement de valeur des quantités r , et non à un changement de forme de la fonction f . Si la forme de la fonction f vient à changer, la variation subie par la fonction des forces n'a plus, en Mécanique, aucune signification.

En résumé, le travail interne qui accompagne un changement d'état ne peut être représenté par la variation de la fonction des forces calculée à la manière de Gauss.

Pour trouver l'état d'équilibre d'un système susceptible d'éprouver un changement d'état, peut-on lui appliquer le principe des vitesses virtuelles? Il n'en est rien. L'eau et la vapeur saturée, par exemple, sont en équilibre. Cependant, certaines modifications virtuelles du système, par exemple la condensation d'une petite quantité de vapeur, entraînent un travail positif.

Appliquons ces remarques aux phénomènes capillaires.

Concevons une masse liquide, et, pour simplifier, supposons-la soustraite à l'action de la pesanteur et soumise à une pression extérieure normale et uniforme. Prenons ensuite cette même masse, à la même température, sous la même pression, mais après lui avoir donné une autre forme correspondant à une plus grande surface. Certaines parties du liquide qui, dans le premier cas, étaient à une distance sensible de la surface sont, dans le second cas, au voisinage immédiat de cette surface; leur densité a changé, bien que la température et la pression extérieure soient restées invariables. Le liquide a subi, dans certaines de ses parties, un changement d'état.

Nous n'avons *a priori* aucune raison de supposer que des principes

qui, en général, ne s'appliquent pas aux systèmes susceptibles d'éprouver des changements d'état, deviennent d'une application légitime dans les cas particuliers qu'étudie la théorie des phénomènes capillaires.

Donc, si l'on veut tenir compte du changement de nature qu'un liquide peut éprouver au voisinage des surfaces qui le limitent, on se heurte aux difficultés suivantes :

1° Le travail qui accompagne un changement de forme du liquide n'est plus égal à la variation que subit, par l'effet de cette déformation, la fonction des forces du liquide.

2° Pour trouver la figure d'équilibre d'un liquide, il n'est plus permis de faire usage du principe des vitesses virtuelles.

En un mot, si l'on suppose que les liquides éprouvent une modification au voisinage de leurs surfaces terminales, la Mécanique rationnelle devient impuissante à traiter le problème de la capillarité.

Si donc on veut traiter d'une manière logique le problème de la capillarité, au moyen des seules données de la Mécanique rationnelle, on doit négliger, comme l'ont fait Laplace et Gauss, les modifications que les liquides peuvent éprouver au voisinage de leurs surfaces terminales. Si, au contraire, on veut tenir compte de ces modifications, il faut, à l'exemple de Th. Young et des physiciens qui ont adopté la théorie de la tension superficielle, partir d'un principe non justifié par la Mécanique rationnelle.

Il y a là une regrettable lacune. La Thermodynamique permet heureusement de la combler. Ses principes, qui complètent ceux de la Mécanique rationnelle, s'appliquent aux changements d'état, qui échappent aux prises de la Mécanique. Nous verrons, dans ce Mémoire, qu'ils permettent d'édifier la théorie des phénomènes capillaires en tenant compte des changements d'état qui peuvent se produire au voisinage des surfaces terminales.

La théorie des phénomènes capillaires, fondée sur les principes de la Thermodynamique, présente d'ailleurs un avantage qu'il est peut-être bon de signaler; elle affranchit cette partie de la Physique de l'hypothèse de l'attraction moléculaire. Cette hypothèse a donné, dans l'étude des phénomènes capillaires, de magnifiques résultats; mais elle s'est montrée moins heureuse et moins féconde dans plusieurs autres parties de la Physique mathématique. Bien qu'elle ait tout d'abord servi

à édifier la théorie de l'élasticité, Lamé a cherché à l'éliminer des principes de cette science, en attachant une grande importance à cette tentative. De nos jours, les idées des physiciens sur la constitution de la matière ont subi des changements encore plus profonds. Ils ont été amenés à regarder les molécules qui constituent les corps, non comme des points matériels en repos, mais comme des mobiles animés de très grandes vitesses, et cette hypothèse a reçu des développements importants qui constituent la théorie cinétique des gaz. Il y a donc intérêt à donner à la théorie des phénomènes capillaires un fondement indépendant de l'hypothèse de l'attraction moléculaire aujourd'hui si vivement combattue.

On a déjà fait, avant le Travail que nous avons entrepris, plusieurs applications de la Thermodynamique aux phénomènes capillaires. Mais ces applications poursuivent un but fort différent de celui que nous venons d'indiquer ⁽¹⁾.

Sir W. Thomson, qui avait fait un si heureux usage du théorème de Carnot dans l'étude de la compressibilité des liquides et de la traction des solides, appliqua le même théorème à l'étude de la quantité de chaleur mise en jeu lors de l'extension d'une lame liquide ⁽²⁾. M. Moutier soumit à des considérations analogues l'ascension des liquides dans les tubes capillaires ⁽³⁾. Le même mode de raisonnement fut employé par M. Lippmann dans l'étude des phénomènes électrocapillaires ⁽⁴⁾. Enfin, M. Van der Mensbrugghe ⁽⁵⁾ a complété la relation donnée par sir W. Thomson en y introduisant un terme qui avait été

⁽¹⁾ M. J. W. Gibbs, dans la deuxième Partie de son Mémoire : *On equilibrium of heterogeneous substances* (*Trans. Connecticut Acad.*, t. III, p. 343; 1880), a fait une application de la Thermodynamique aux phénomènes capillaires analogue à celle qui sert de point de départ à notre travail.

⁽²⁾ W. THOMSON, *On the thermal effect of drawing out a film of liquid* (*Philosophical Magazine*, 4^e série, t. XVII, p. 61; 1859).

⁽³⁾ J. MOUTIER, *Chaleur de capillarité* (*Bulletin de la Société philomathique*, t. X, p. 75; 1873).

⁽⁴⁾ G. LIPPMANN, *Relations entre les phénomènes électriques et capillaires* (1875, thèse de Doctorat, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. V, p. 494).

⁽⁵⁾ G. VAN DER MENSBRUGGHE, *Applications de la Thermodynamique à l'étude des variations d'énergie potentielle des surfaces liquides. Conséquences diverses. Communication préliminaire* (*Bulletin de l'Académie de Bruxelles*, 1^{re} Partie, t. LI, p. 769; 1876). *Deuxième Communication préliminaire* (II^e Partie, t. LII, p. 21; 1876).

négligé. M. Van der Mensbrugghe a fait de nombreuses applications de la relation ainsi modifiée.

La théorie des phénomènes capillaires que nous allons exposer conduit à la relation de sir W. Thomson et de M. Van der Mensbrugghe. Elle relie donc deux parties, jusqu'ici entièrement isolées, de la théorie des phénomènes capillaires : les équations d'équilibre des liquides, d'une part, et la chaleur mise en jeu dans les modifications capillaires d'autre part.

Elle s'applique encore à d'autres phénomènes physiques, que l'on a cherché à relier de diverses manières à la capillarité; nous voulons parler des phénomènes de surfusion, de sursaturation, des retards d'ébullition, qui ont fait autrefois l'objet des travaux de Donny, de Dufour, et qui, plus récemment, ont pris une si grande importance, grâce aux expériences de M. Gernez.

M. Moutier ⁽¹⁾ a cherché à rendre compte des retards d'ébullition en regardant la vaporisation comme un simple mélange du liquide avec l'atmosphère ambiante, et en appliquant à ce phénomène un théorème dû à Athanase Dupré. Mais les raisonnements de M. Moutier conduisent à l'impossibilité de la vaporisation d'un liquide dans le vide. M. Van der Mensbrugghe ⁽²⁾ attribue la surfusion des gouttes d'eau, observée par M. Dufour, à l'influence exercée par les surfaces sur la valeur de la chaleur spécifique de l'eau liquide. Mais cette explication ne rend pas compte des phénomènes de surfusion présentés par l'eau en grandes masses. Sir W. Thomson ⁽³⁾ a montré que la courbure des surfaces liquides exerçait une influence sur la tension de vapeur saturée; il a donné, à cet égard, un curieux théorème reproduit aujourd'hui dans tous les Traités de Physique. Enfin plusieurs physiciens, parmi lesquels je citerai M. H. von Helmholtz ⁽⁴⁾, attribuent les retards d'ébullition à la pression capillaire qui se produit au sein

(1) J. MOUTIER, *Sur la formation des vapeurs* (*Bulletin de la Société philomathique* 7^e série, t. IV, p. 245; 1880).

(2) G. VAN DER MENSBRUGGHE, *Deuxième Communication préliminaire* (*loc. cit.*).

(3) W. THOMSON, *On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid* (*Philosophical Magazine*, 4^e série, t. XLII, p. 448; 1871).

(4) H. VON HELMHOLTZ, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge*, III (*Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. zu Berlin*, t. III, p. 662; 1883).

des bulles de vapeur. En présence de cette divergence d'opinions, il ne semblera peut-être pas inutile de tenter une solution nouvelle de cet important problème.

II. — Équations générales de l'équilibre des fluides soustraits à l'action de la pesanteur.

Les fluides que nous avons en général à étudier sont soumis à des forces extérieures : ainsi tous les fluides que nous observons à la surface de la terre sont pesants; mais, dans beaucoup d'expériences, les forces extérieures n'ont qu'une influence secondaire, ou même tout à fait négligeable. L'étude d'un système qui leur serait entièrement soustrait peut donc présenter quelque utilité. Cette étude étant beaucoup plus simple que la théorie des fluides soumis à des forces quelconques, il convient de la faire en premier lieu.

Nous étudierons donc tout d'abord un système soustrait à toute force extérieure, sauf à une pression normale et uniforme agissant sur la surface qui le limite. Nous désignerons par P la valeur de cette pression par unité de surface.

Si le système que nous considérons a en tous les points la même température absolue T , il admet un *potentiel thermodynamique* ⁽¹⁾. Désignons par U l'énergie interne, par S l'entropie, par V le volume total du système, par E l'équivalent mécanique de la chaleur. Le potentiel thermodynamique du système sera défini par l'égalité

$$(1) \quad \Phi = E(U - TS) + PV.$$

Le système est composé d'un certain nombre de corps solides ou fluides, que nous désignerons par les indices $1, 2, \dots, p, \dots, n$. Soient U_p l'énergie interne du corps désigné par l'indice p , S_p son entropie, V_p son volume. Nous aurons les identités

$$U = \sum_{p=1}^{p=n} U_p, \quad S = \sum_{p=1}^{p=n} S_p, \quad V = \sum_{p=1}^{p=n} V_p.$$

(1) P. DUHEM, *Théorie du potentiel thermodynamique* (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 1113; 1884).

Si nous posons

$$\Phi_p = E(U_p - TS_p) + PV_p,$$

nous aurons

$$\Phi = \sum_{p=1}^{p'=n} \Phi_p,$$

en sorte que, pour connaître Φ , il suffira d'avoir déterminé Φ_p .

Le corps p présente la même densité, la même constitution chimique et physique, en tous les points pris à une distance des surfaces qui le limitent supérieure à une certaine longueur, d'ailleurs insensible, que nous désignerons par λ . Au contraire, l'état d'une particule située à une distance x , inférieure à λ , de l'une des surfaces qui limitent le corps p , dépend non seulement de l'état sous lequel le corps p se présente à distance des surfaces terminales, mais encore de l'état sous lequel se présente, à une distance suffisante des surfaces, le corps q auquel le corps p confine le long de la surface considérée, et aussi de la distance x de la particule à la surface.

Le corps p peut être en contact par une certaine surface dont $\theta_{p,0}$ représentera l'aire avec la surface qui limite le système; il peut être en contact avec un corps quelconque q du système par une surface dont l'aire sera représentée par $\theta_{p,q}$. Si nous désignons par θ_p la surface totale du corps p , nous aurons

$$\theta_p = \sum_q \theta_{p,q},$$

le signe $\sum$ s'étendant aux valeurs suivantes de l'indice q :

$$q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n.$$

Par tous les points de la surface θ_p , menons, vers l'intérieur du corps p , des normales à cette surface, et sur chacune de ces normales portons une longueur égale à λ . Les extrémités de toutes ces normales dessineront une deuxième surface θ'_p parallèle à θ_p . Le corps p se trouvera séparé par la surface θ'_p en deux parties : un noyau interne compris à l'intérieur de la surface θ'_p et une couche superficielle d'épaisseur λ , comprise entre les deux surfaces θ_p et θ'_p .

Puisque λ est extrêmement petit, le volume de cette couche a pour valeur $\lambda\theta_p$; si nous désignons par v_p le volume du noyau interne, nous

aurons

$$V_p = v_p + \lambda \theta_p = v_p + \lambda \sum_q \theta_{p,q} \quad (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n).$$

En tous les points du volume v_p , le corps se présente sous le même état physique et chimique; soit D_p la densité qui correspond à cet état; soient u_p l'énergie interne, s_p l'entropie de l'unité de masse du corps pris dans cet état. Le volume v_p fournira à la quantité Φ_p un terme égal à

$$[E D_p (u_p - T s_p) + P] v_p.$$

Considérons maintenant la partie de la couche superficielle qui a pour base la surface $\theta_{p,q}$, q étant un des indices $0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n$. Cette partie a pour volume $\lambda \theta_{p,q}$. La constitution du corps en un point M de ce volume dépend, comme nous l'avons dit, de la nature du corps q et de la distance x du point M à la surface $\theta_{p,q}$.

Sur la surface $\theta_{p,q}$, prenons un élément $d\theta_{p,q}$; sur cet élément pris comme base, construisons un cylindre droit de hauteur λ , traversant toute l'épaisseur de la couche externe; à la distance x de la surface $\theta_{p,q}$, menons une section droite de ce cylindre; traçons une deuxième section droite à la distance $x + dx$ de la même surface. Ces deux sections découpent dans le cylindre un élément de volume qui a pour valeur $d\theta_{p,q} dx$. En un point de cet élément de volume, le corps p se présente sous un état qui dépend de x et de la nature du corps q . Soit Δ_p la densité du corps en ce point; soient Υ_p et Σ_p l'énergie et l'entropie de l'unité de masse du corps pris dans l'état dont il s'agit. L'élément de volume que nous considérons fournira à la quantité Φ_p un terme égal à

$$[E \Delta_p (\Upsilon_p - T \Sigma_p) + P] d\theta_{p,q} dx.$$

Υ_p , Σ_p , Δ_p sont des fonctions de x , dont la forme dépend de l'état sous lequel les corps p et q se présentent à une distance suffisante de la surface terminale $\theta_{p,q}$. Les divers éléments du cylindre droit ayant pour base $d\theta_{p,q}$ fourniront à la quantité Φ_p des termes analogues dont la somme aura pour valeur

$$d\theta_{p,q} \int_0^\lambda [E \Delta_p (\Upsilon_p - T \Sigma_p) + P] dx = d\theta_{p,q} \int_0^\lambda E \Delta_p (\Upsilon_p - T \Sigma_p) dx + P \lambda d\theta_{p,q}.$$

La somme des termes fournis à la fonction Φ_p par tous les éléments de volume compris à l'intérieur de la partie de la couche interne qui a pour base la surface $\theta_{p,q}$ a pour valeur

$$S \left[\int_0^\lambda E \Delta_p (Y_p - T \Sigma_p) dx + P \lambda \right] d\theta_{p,q}.$$

Le signe S indique une sommation qui s'étend à tous les éléments $d\theta_{p,q}$ de la surface $\theta_{p,q}$. Cette sommation équivaut en réalité à une intégration double. La quantité

$$P \lambda + \int_0^\lambda E \Delta_p (Y_p - T \Sigma_p) dx$$

a une valeur indépendante du point de la surface $\theta_{p,q}$ où se trouve situé l'élément $d\theta_{p,q}$. La sommation précédente s'effectue donc immédiatement et nous donne pour valeur du terme que la considération de la couche ayant pour base $\theta_{p,q}$ introduit dans Φ_p

$$\left[P \lambda + \int_0^\lambda E \Delta_p (Y_p - T \Sigma_p) dx \right]_{\theta_{p,q}}.$$

Nous aurons dès lors

$$\Phi_p = [E D_p (u_p - T s_p) + P] v_p + \sum_q \left[P \lambda + \int_0^\lambda E \Delta_p (Y_p - T \Sigma_p) dx \right]_{\theta_{p,q}} \\ (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n).$$

Remarquons maintenant que

$$V_p = v_p + \lambda \sum_q \theta_{p,q} \quad (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n),$$

et nous pourrions écrire

$$\Phi_p = E D_p (u_p - T s_p) + \sum_q \theta_{p,q} \int_0^\lambda E \Delta_p (Y_p - T \Sigma_p) dx + P V_p \\ (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n).$$

La quantité

$$(2) \quad A_{p,q} = \int_0^\lambda E \Delta_p (Y_p - T \Sigma_p) dx - E(u_p - T s_p) \int_0^\lambda \Delta_p dx$$

dépend uniquement de l'état que les corps p et q présentent loin de la

surface $\theta_{p,q}$; mais elle ne dépend pas de la même manière de l'état du corps p et de l'état du corps q , en sorte que $A_{p,q}$ n'est pas égal à $A_{q,p}$. Nous admettrons, dans ce qui va suivre, que cette quantité a une valeur sensible, en général, malgré l'extrême petitesse de λ , ce qui est possible si la quantité

$$E\Delta_p[(Y_p - T\Sigma_p) - (u_p - Ts_p)],$$

qui est une fonction de x , prend de très grandes valeurs pour certaines valeurs de x , comprises entre 0 et λ . Et, comme $u_p - Ts_p$ a une valeur fixe, si l'on admet que Δ_p ne peut pas prendre de très grandes valeurs, parce qu'un corps ne saurait être indéfiniment compressible, on est amené à supposer que $(Y_p - T\Sigma_p)$ prend de très grandes valeurs pour certaines valeurs de x comprises entre 0 et λ , ce qui n'offre aucune impossibilité.

En vertu de la définition de la quantité $A_{p,q}$, nous pouvons écrire

$$\Phi_p = E(u_p - Ts_p) \left(v_p D_p + \sum_q \theta_{p,q} \int_0^\lambda \Delta_p dx \right) + PV_p + \sum_q A_{p,q} \theta_{p,q} \\ (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n).$$

Si nous désignons par M_p la masse du corps p , nous aurons

$$M_p = v_p D_p + \sum_q \theta_{p,q} \int_0^\lambda \Delta_p dx \quad (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n)$$

et, par conséquent,

$$(3) \quad \begin{cases} \Phi_p = EM_p(u_p - Ts_p) = PV_p + \sum_q A_{p,q} \theta_{p,q} \\ (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n). \end{cases}$$

Nous en déduisons immédiatement l'expression du potentiel thermodynamique du système

$$(4) \quad \begin{cases} \Phi = \sum_{p=1}^{p=n} \left[EM_p(u_p - Ts_p) + PV_p + \sum_q A_{p,q} \theta_{p,q} \right] \\ (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n). \end{cases}$$

Nous serons assuré que l'état du système est un état d'équilibre stable, si toute modification isothermique virtuelle compatible avec les liaisons du système fait croître la quantité Φ .

Nous obtenons ainsi la condition générale d'équilibre du système au moyen d'une seule hypothèse qui est la suivante : si les divers corps qui constituent le système éprouvent des changements de densité et d'état au voisinage des surfaces terminales, ces variations n'affectent qu'une couche dont l'épaisseur λ a une valeur insensible.

L'extrême petitesse de λ permet souvent d'introduire dans le calcul certaines simplifications. Nous allons en indiquer un exemple.

On peut remplacer, lorsqu'on le trouvera utile, le volume V_p occupé par le corps p par le volume v_p du noyau intérieur. On a, en effet,

$$V_p = v_p + \lambda \sum_q \vartheta_{p,q} \quad (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n),$$

et la différence $\lambda \sum_q \vartheta_{p,q}$ qui existe entre les deux volumes qu'on substitue l'un à l'autre est une quantité de l'ordre de λ , c'est-à-dire une quantité négligeable.

On peut encore remplacer le volume V_p par le volume $\frac{M_p}{D_p}$ qu'occuperait le corps p s'il avait en tous ses points la densité D_p qu'il possède loin des surfaces terminales. On a, en effet,

$$V_p = v_p + \lambda \sum_q \vartheta_{p,q}, \quad M_p = v_p D_p + \sum_q \vartheta_{p,q} \int_0^\lambda \Delta_p dx, \\ (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n).$$

De ces égalités, on déduit

$$\frac{M_p}{D_p} - V_p = \sum_q \vartheta_{p,q} \int_0^\lambda \frac{\Delta_p - D_p}{D_p} dx.$$

La quantité $\frac{\Delta_p - D_p}{D_p}$ a forcément une valeur finie pour toutes les valeurs de x comprises entre 0 et λ . Le second membre est donc une quantité de l'ordre de λ , c'est-à-dire une quantité négligeable.

Désignons par σ_p le volume spécifique du corps p dans l'état sous lequel il se présente loin des surfaces terminales. Nous aurons

$$\sigma_p = \frac{1}{D_p};$$

d'après ce que nous venons de démontrer, nous pourrions remplacer

V_p par $M_p \sigma_p$, et donner au potentiel thermodynamique la forme suivante :

$$(5) \quad \left\{ \Phi = \sum_{p=1}^{p=n} \left\{ M_p [E(u_p - Ts_p) + P \sigma_p] + \sum_q A_{p,q} \varrho_{p,q} \right\} \right. \\ \left. (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n). \right.$$

Cette forme donnée au potentiel thermodynamique met en évidence deux propositions importantes :

1° Le potentiel thermodynamique du système se compose de deux parties. L'une de ces parties est une fonction linéaire et homogène des masses des divers corps qui constituent le système; l'autre est une fonction linéaire et homogène des aires des surfaces qui limitent les divers corps du système. Supposons que, sans rien changer à la constitution du système, on augmente ses dimensions dans un certain rapport k . La première partie sera multipliée par k^3 , tandis que la seconde partie sera multipliée seulement par k^2 . On conçoit donc que, dans l'étude des systèmes formés par des corps ayant des masses suffisamment grandes, il est permis de négliger la seconde partie devant la première. C'est ce qu'on fait ordinairement en Thermodynamique.

2° La première partie représente l'expression que l'on aurait trouvée pour le potentiel thermodynamique en ne tenant pas compte des variations que l'état de chacun des corps qui composent le système éprouve au voisinage des surfaces de séparation. La seconde partie nous représente alors le résultat de la considération de ce changement d'état. Elle a simplement pour effet d'introduire dans l'expression du potentiel une fonction linéaire et homogène des aires des surfaces que renferme le système. Les coefficients de cette fonction dépendent de l'état interne des deux corps que sépare la surface à laquelle chacun d'eux est affecté.

III. — Influence de la pesanteur.

Il serait maintenant facile de traiter le cas où le système, au lieu d'être soumis uniquement à l'action d'une pression normale et uniforme, serait soumis non seulement à une telle pression, mais encore à d'autres forces extérieures admettant un potentiel W . Il suffirait, en effet, d'a-

jouter à l'expression de Φ , que nous venons d'obtenir, le potentiel W des forces extérieures nouvellement introduites pour obtenir l'expression du potentiel thermodynamique du système soumis à l'action de ces forces.

Mais cette manière de procéder suppose :

1° Que l'introduction des nouvelles forces ne trouble pas l'homogénéité de chacun des corps qui constituent le système;

2° Que la pression extérieure reste une pression normale et uniforme.

En général, ces conditions ne sont pas remplies. Si, par exemple, les nouvelles forces introduites sont les actions de la pesanteur, chaque couche de l'un des fluides que le système peut renfermer sera comprimée par toutes les couches situées au-dessus d'elle; elle subira donc une compression variable suivant la hauteur à laquelle elle sera située dans le fluide; par conséquent, le fluide aura une densité variable d'un point à un autre. De plus, la pression extérieure ne pourra plus être uniforme. Elle devra varier d'un point à un autre, en vertu des principes de l'Hydrostatique.

Toutefois, Gauss, dans sa *Theoria generalis figuræ fluidorum in statu æquilibrii*, n'a pas hésité à négliger ces deux influences perturbatrices. Si nous adoptons la même approximation, il nous suffira, pour obtenir le potentiel d'un système soumis à l'action de la pesanteur, d'ajouter à l'expression précédente de Φ le potentiel W des poids des diverses parties de ce système.

Si nous désignons par dM une masse élémentaire du système, par z sa hauteur au-dessus d'un plan horizontal arbitraire, et par g l'intensité de la pesanteur au lieu considéré, nous aurons

$$W = g \sum z dM.$$

Le symbole $\sum$ désigne une sommation qui s'étend à tous les éléments dM de la masse du système. Ce symbole équivaut, en réalité, à une intégration triple. Nous pouvons écrire

$$\sum z dM = \sum_{n=1}^{n=n} \sum_p z dM_p,$$

le symbole $\sum_p$ désignant une sommation qui s'étend à tous les éléments dM_p du corps p . Ayant ainsi trouvé l'expression de W , il ne nous reste plus, pour trouver l'expression du potentiel d'un système soumis à l'action de la pesanteur, qu'à ajouter cette valeur de W à l'expression de Φ trouvée dans l'article précédent. Si nous faisons usage de l'expression de Φ donnée par l'égalité (4), nous trouverons

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi = \sum_{p=1}^{p=n} \left[EM_p(u_p - Ts_p) + PV_p + g \sum_p z dM_p + \sum_q A_{p,q} \theta_{p,q} \right] \\ (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n). \end{aligned} \right.$$

Si, au contraire, nous faisons usage de l'expression de Φ donnée par l'égalité (5), nous trouverons

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi = \sum_{p=1}^{p=n} \left\{ M_p [E(u_p - Ts_p) + P\sigma_p] + g \sum_p z dM_p + \sum_q A_{p,q} \theta_{p,q} \right\} \\ (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n). \end{aligned} \right.$$

L'extrême petitesse de λ permet de remplacer l'expression de W à laquelle nous sommes arrivés par d'autres expressions plus commodes dans certains cas. Nous ne nous arrêterons pas à ces transformations, analogues à celles que nous avons fait subir à la quantité PV_p à la fin de l'article précédent.

Nous allons maintenant appliquer les divers résultats que nous venons d'obtenir à l'étude des divers problèmes dont l'ensemble constitue la théorie de la capillarité. Nous commencerons par examiner les lois des phénomènes capillaires proprement dits.

IV. — Phénomènes capillaires proprement dits.

Dans les problèmes qui constituent, à proprement parler, la théorie de la capillarité, l'objet que l'on se propose est le suivant : on se donne l'état que les divers corps qui composent le système présentent loin des surfaces terminales, et l'on cherche les figures que doivent prendre; pour être en équilibre, les divers fluides que renferme le système.

Pour résoudre ces problèmes, il suffira, en maintenant constant l'état que les divers corps présentent loin des surfaces de séparation, de donner à la figure de chacun des fluides, ou de quelques-uns d'entre eux, une déformation infiniment petite compatible avec les liaisons auxquelles le système est assujéti, et d'écrire qu'il en résulte pour Φ une variation nulle.

Dans cette déformation, les quantités M_p , D_p , u_p , s_p , σ_p demeurent invariables pour chaque corps. On peut donc, en désignant par C une quantité qui reste constante dans ces déformations, écrire

$$C = \sum_{p=1}^{p=n} M_p [E(u_p - Ts_p) + P\sigma_p].$$

Le potentiel thermodynamique du système aura alors pour expression

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi &= C + \sum_{p=1}^{p=n} \left\{ {}^g S_p z dM_p + \sum_q A_{p,q} \theta_{p,q} \right\} \\ &\quad (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n) \end{aligned} \right.$$

si le système est soumis à l'action de la pesanteur, et

$$(9) \quad \Phi = C + \sum_{p=1}^{p=n} \sum_q A_{p,q} \theta_{p,q} \quad (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n)$$

si le système est soustrait à cette action.

De plus, puisque l'état que les corps p et q présentent à une distance suffisante de la surface $\theta_{p,q}$ qui les sépare est supposé invariable, la quantité $A_{p,q}$ est une quantité constante. Si donc on désigne par le symbole δ la variation qu'une quantité quelconque éprouve par suite d'une déformation virtuelle opposée au système, on obtiendra, pour expression de la variation $\delta\Phi$ que Φ éprouve à la suite d'une telle déformation,

$$(10) \quad \delta\Phi = \sum_{p=1}^{p=n} \left({}^g S_p dM_p \delta z + \sum_q A_{p,q} \delta\theta_{p,q} \right)$$

si le système est soumis à l'action de la pesanteur, et

$$(11) \quad \delta\Phi = \sum_{p=1}^{p=n} \sum_q A_{p,q} \delta\theta_{p,q}$$

si le système est soustrait à cette action.

Ces valeurs de $\delta\Phi$ nous permettront aisément d'exprimer que Φ est minimum, ce qui est la condition pour que l'état du système soit un état d'équilibre stable.

Nous allons en déduire les principales lois des phénomènes capillaires, en supposant tout d'abord qu'il s'agisse d'un système soustrait aux actions de la pesanteur.

Nous remarquerons tout d'abord que les variations $\delta\theta_{p,q}$, imposées aux surfaces $\theta_{p,q}$, doivent être compatibles avec les liaisons du système. Parmi celles-ci se trouve la condition que la masse M_p de chacun des corps p demeure invariable; comme d'ailleurs D_p est aussi supposé invariable, le volume V_p , qui est sensiblement égal à $\frac{M_p}{D_p}$, doit demeurer sensiblement invariable. Les déformations imposées aux surfaces qui séparent les divers corps du système doivent laisser invariable le volume de chacun des corps qui le composent.

Supposons que les deux corps p et q soient tous deux à l'état fluide, de telle sorte qu'on puisse déformer la surface $\theta_{p,q}$ qui les sépare. Déformons cette surface sans altérer son contour. Supposons, en outre, que, par cette déformation, une partie de la surface refoule le fluide p de manière à augmenter le volume occupé par le fluide q , tandis qu'une autre partie refoulera le fluide q de manière à augmenter le volume occupé par le fluide p d'une quantité égale à celle dont la première déformation avait diminué ce volume. Laissons enfin invariables toutes les autres surfaces que renferme le système. Nous aurons imaginé une déformation virtuelle compatible avec les liaisons du système. Dans cette déformation, nous aurons

$$\delta\Phi = (A_{p,q} + A_{q,p}) \delta\theta_{p,q}.$$

Deux cas sont alors à considérer : si $(A_{p,q} + A_{q,p})$ est positif, le minimum de Φ correspondra au minimum de $\theta_{p,q}$; au contraire, si $(A_{p,q} + A_{q,p})$ est négatif, le minimum de Φ correspondra au maximum de $\theta_{p,q}$. Or il

est bien facile de voir que $\theta_{p,q}$ ne saurait admettre de maximum; quelle que soit la forme de la surface $\theta_{p,q}$, on peut toujours la déformer de la manière que nous avons indiquée, de telle façon que son aire augmente. Si donc $(A_{p,i} + A_{q,p})$ est négatif, Φ n'admettra pas de minimum, le système n'admettra pas de position d'équilibre stable.

La possibilité, pour le système, de présenter une position d'équilibre stable est donc soumise à la restriction suivante : si p et q désignent deux fluides du système en contact l'un avec l'autre, l'inégalité

$$(12) \quad A_{p,q} + A_{q,p} > 0$$

est vérifiée.

Il va sans dire que l'on peut raisonner de même lorsque l'indice q a la valeur 0, c'est-à-dire lorsque la surface considérée est une des surfaces qui limitent le système; dans ce cas, on a l'égalité

$$A_{0,p} = 0,$$

et la condition précédente se réduit à

$$(13) \quad A_{p,0} > 0.$$

Si la condition (12) est vérifiée et si l'on désigne par R et R' les deux rayons de courbure principaux en un point de la surface $\theta_{p,q}$, ces deux rayons étant comptés positivement d'un côté déterminé de la surface $\theta_{p,q}$, à l'intérieur du fluide p , par exemple, la surface $\theta_{p,q}$ est définie par l'équation différentielle

$$(14) \quad \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = \text{const.}$$

Les méthodes employées par Gauss ou par M. J. Bertrand s'appliquent, sans modification, à la théorie actuelle. Elles permettent de trouver les valeurs des angles de raccordement qui jouent, dans l'intégration de l'équation différentielle précédente, le rôle de conditions aux limites.

Si un solide r plonge dans deux fluides p et q , si l'on désigne par i l'un des angles du plan tangent à la surface de séparation des fluides avec le plan tangent à la surface du solide en un point commun à ces deux surfaces et si l'on choisit celui de ces angles qui, au voisinage du

point considéré, renferme à son intérieur le fluide p , on aura

$$(15) \quad \cos i = \frac{(A_{q,r} + A_{r,q}) - (A_{p,r} + A_{r,p})}{A_{p,q} + A_{q,p}}.$$

La méthode employée par M. E. Mathieu permettra aussi de déduire de nos formules la valeur des angles sous lesquels trois fluides se raccordent. Si nous désignons ces fluides par les lettres p, q, r , et si nous représentons par les mêmes lettres les angles dièdres formés par les plans tangents aux trois surfaces de séparation en un point commun à ces trois surfaces, nous aurons

$$(16) \quad \frac{\sin p}{A_{q,r} + A_{r,q}} = \frac{\sin q}{A_{r,p} + A_{p,r}} = \frac{\sin r}{A_{p,q} + A_{q,p}}.$$

Si nous supposons le liquide soumis à l'action de la pesanteur, toutes ces équations subsisteront, sauf l'équation différentielle de la surface $\theta_{p,q}$ qui deviendra plus compliquée et prendra la forme suivante :

$$(17) \quad z - \frac{1}{g} \frac{A_{p,q} + A_{q,p}}{D_p - D_q} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) = \text{const.}$$

Telles sont les équations fondamentales qui règlent les phénomènes capillaires. On les obtient par une méthode calquée sur la théorie de Gauss. La théorie mécanique de la chaleur conduit donc aux mêmes conséquences que la théorie de Gauss. Mais, pour obtenir ces conséquences, elle ne fait qu'une seule hypothèse, dont la légitimité ne peut être révoquée en doute par personne; cette hypothèse est la suivante : si les divers corps éprouvent des modifications au voisinage de leurs surfaces terminales, ces modifications n'atteignent qu'une couche infiniment mince.

Nous avons indiqué comment on pouvait obtenir les équations fondamentales de la capillarité; mais les conditions qu'elles expriment ne suffisent pas à assurer l'équilibre d'une manière complète. Elles l'assureraient si l'état que chacun des corps du système présente à une distance suffisante des surfaces de séparation était invariable comme on l'a supposé dans les modifications virtuelles qui ont fourni ces conditions; mais, en réalité, cet état est variable. Quel que soit cet état,

l'équilibre ne peut être assuré que si les conditions précédentes sont réalisées; mais il faut, en outre, pour l'assurer, d'autres conditions exprimant que l'état des divers corps qui constituent le système n'est pas susceptible de changement.

Cherchons d'abord la condition qui exprime que chacun des corps qui constituent le système, gardant son état physique et chimique, n'est plus susceptible de se comprimer ou de se dilater, qu'il a acquis la densité correspondant à l'équilibre.

Considérons un des fluides du système que nous désignerons par l'indice p et que nous supposerons en contact le long de l'aire $\theta_{p,0}$ avec la surface qui limite le système. Cette surface supporte une pression normale uniforme que nous avons désignée par P . Lorsqu'on déforme le fluide p sans faire varier son volume, il se produit un travail non compensé. Si ce travail se réduisait au travail de la pression P , qui est nul dans ce cas, le fluide serait soumis aux lois de l'Hydrostatique, et la pression en un point quelconque pris à l'intérieur du fluide aurait pour valeur P . La densité du fluide aurait une valeur ϖ_p , liée à P par la loi de compressibilité du fluide.

En réalité, il n'en est pas ainsi. La déformation de la surface $\theta_{p,0}$ engendre un travail non compensé qui ne se réduit pas au travail de la pression P . La pression à l'intérieur du fluide peut alors avoir une valeur Π différente de P ; la densité D_p , que le fluide présente au sein du noyau interne est liée par la loi de compressibilité, non pas à la pression P , mais à la pression Π . Nous allons chercher la relation qui existe entre P et Π .

Soit $L_p d\sigma_p$ la quantité de chaleur équivalente au travail interne effectué lorsque le volume de l'unité de masse du corps p , supposée prise sous l'état qu'elle présente au sein du noyau interne, augmente de $d\sigma_p$ à la température constante T . Les principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur nous fournissent les deux égalités suivantes :

$$du_p = - L_p d\sigma_p,$$

$$ds_p = - \frac{1}{T} (L - A\Pi) d\sigma_p,$$

A étant l'équivalent calorifique du travail, c'est-à-dire la quantité $\frac{1}{E}$.

De ces deux relations, nous déduisons

$$(18) \quad \frac{\partial}{\partial \sigma_p} E(u_p - T s_p) = -\Pi.$$

Remarquons maintenant que nous pouvons remplacer V_p par $M_p \sigma_p$, ce qui nous donne

$$\frac{d\sigma_p}{dV_p} = \frac{1}{M_p},$$

et nous aurons

$$\frac{\partial}{\partial V_p} E(u_p - T s_p) = \frac{\partial}{\partial \sigma_p} E(u_p - T s_p) \frac{d\sigma_p}{dV_p} = -\frac{\Pi}{M_p}.$$

Nous en déduisons

$$(18 \text{ bis}) \quad \frac{\partial}{\partial V_p} [E M_p (u_p - T s_p)] = -\Pi.$$

Cette formule va nous permettre de trouver la relation qui existe entre Π et P . Supposons que la surface $\theta_{p,0}$ se déforme; que toutes les autres surfaces $\theta_{p,q}$ qui limitent le fluide p demeurent invariables; que, par suite de cette variation, le volume du fluide p augmente de δV_p et son volume spécifique de $\delta \sigma_p$. Cette variation du volume spécifique du fluide p fait varier toutes les quantités telles que $A_{p,q}$ et $A_{q,p}$. Le potentiel thermodynamique du système, pris sous la forme donnée par l'égalité (4), éprouve donc la variation suivante :

$$\begin{aligned} \delta \Phi = & \frac{\partial}{\partial V_p} [E M_p (u_p - T s_p)] \delta V_p + P \delta V_p \\ & + \sum_q \theta_{p,q} \frac{\partial (A_{p,q} + A_{q,p})}{\partial \sigma_p} \delta \sigma_p + \theta_{p,0} \frac{\partial A_{p,0}}{\partial \sigma_p} \delta \sigma_p + A_{p,0} \delta \theta_{p,0} \\ & (q = 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n). \end{aligned}$$

ou

$$\delta \Phi = \left\{ P - \Pi + \frac{1}{M_p} \left[\theta_{p,0} \frac{\partial A_{p,0}}{\partial \sigma_p} + \sum_q \theta_{p,q} \frac{\partial (A_{p,q} + A_{q,p})}{\partial \sigma_p} \right] \right\} \delta V_p + A_{p,0} \delta \theta_{p,0}.$$

Pour l'équilibre, cette quantité doit être égale à zéro.

Un théorème important, dû à M. Bertrand, nous fournit une relation entre les deux variations δV_p et $\delta \theta_{p,0}$.

Soit $d\theta_{p,0}$ un élément de la surface $\theta_{p,0}$. Cet élément se projette normalement sur la surface déformée $\theta'_{p,0}$ suivant un second élément qui a

pour aire

$$d\theta_{p,0} + \delta(d\theta_{p,0}).$$

On a alors

$$\delta\theta_{p,0} = \mathbf{S} \delta(d\theta_{p,0}),$$

le signe $\mathbf{S}$ désignant une sommation qui s'étend à tous les éléments $d\theta_{p,0}$ de la surface $\theta_{p,0}$.

Soit ε la distance normale, au point considéré, des deux surfaces $\theta_{p,0}$ et $\theta'_{p,0}$, comptée positivement lorsque la surface déformée est, au point considéré, en dehors du fluide p . Soient R et R' les deux rayons de courbure principaux de la surface $\theta_{p,0}$, au point considéré, ces deux rayons étant comptés positivement lorsque les centres de courbure correspondants sont à l'intérieur du fluide p . Le théorème de M. Bertrand consiste dans la relation suivante :

$$\delta(d\theta_{p,0}) = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \varepsilon d\theta_{p,0}.$$

On a donc

$$\delta\theta_{p,0} = \mathbf{S} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \varepsilon d\theta_{p,0}.$$

Mais nous supposons que le fluide p a pris sa figure d'équilibre. On a donc, en vertu de la relation (14),

$$\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = \text{const.},$$

ce qui nous permet d'écrire, en désignant maintenant par R et R' les rayons de courbure en un point arbitrairement choisi sur la surface $\theta_{p,0}$,

$$\delta\theta_{p,0} = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \mathbf{S} \varepsilon d\theta_{p,0}.$$

D'ailleurs il n'est pas difficile de voir que

$$\delta V_p = \mathbf{S} \varepsilon d\theta_{p,0}.$$

On a donc

$$\delta\theta_{p,0} = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \delta V_p.$$

En reportant cette expression de $\delta\theta_{p,0}$ dans l'expression de $\delta\Phi$ et égalant à zéro le coefficient de δV_p , on obtiendra la condition d'équilibre. Cette condition est la suivante :

$$(19) \quad \Pi = P + A_{p,0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) + \psi,$$

relation dans laquelle ψ est défini de la manière suivante :

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi = \frac{1}{M_p} \left[\theta_{p,0} \frac{\partial A_{p,0}}{\partial \sigma_p} + \sum_q \theta_{p,q} \frac{\partial (A_{p,q} + A_{q,p})}{\partial \sigma_p} \right] \\ (q = 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n). \end{array} \right.$$

Considérons de même deux fluides p et q en contact; désignons par Π_p la pression en un point à l'intérieur du fluide p , et par Π_q la pression en un point du fluide q . Soient R et R' les rayons de courbure principaux en un point choisi arbitrairement sur la surface $\theta_{p,q}$ de séparation des deux fluides. Supposons ces rayons comptés positivement lorsque les centres de courbure correspondants sont à l'intérieur du fluide p . En raisonnant comme nous venons de le faire, nous trouverons la relation suivante :

$$(21) \quad \Pi_p - \Pi_q = (A_{p,q} + A_{q,p}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) + \psi_p - \psi_q,$$

relation dans laquelle ψ_p et ψ_q sont définis de la manière suivante :

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_p = \frac{1}{M_p} \left[\theta_{p,0} \frac{\partial A_{p,0}}{\partial \sigma_p} + \sum_r \theta_{p,r} \frac{\partial (A_{p,r} + A_{r,p})}{\partial \sigma_p} \right] \\ (r = 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n), \\ \psi_q = \frac{1}{M_q} \left[\theta_{q,0} \frac{\partial A_{q,0}}{\partial \sigma_q} + \sum_s \theta_{q,s} \frac{\partial (A_{q,s} + A_{s,q})}{\partial \sigma_q} \right] \\ (s = 1, 2, \dots, q-1, q+1, \dots, n). \end{array} \right.$$

Si, dans les relations (19) et (21), on remplace les quantités ψ , ψ_p , ψ_q par des constantes, on trouve les relations que Laplace avait déduites de la théorie de l'attraction. Mais une semblable transformation ne saurait être permise, car ces quantités varient avec les masses M_p et M_q et s'annulent lorsque ces masses deviennent très considérables.

V. — Chaleur dégagée durant un phénomène capillaire.

La connaissance du potentiel thermodynamique d'un système nous permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu par l'effet d'une modification du système. Rappelons à ce sujet quelques principes généraux de la théorie du potentiel thermodynamique.

Considérons un système dont l'état est défini par la température absolue T et par un certain nombre d'autres paramètres $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p, \dots, \alpha_n$. Soient

U l'énergie interne;

S l'entropie;

V le volume total de ce système.

Supposons que la surface qui limite ce système supporte une pression normale, uniforme et constante que nous désignerons par P . Ce système admet un potentiel thermodynamique Φ , et l'on a

$$(1) \quad \Phi = E(U - TS) + PV.$$

La condition d'équilibre du système est la suivante : quelles que soient les variations $\delta\alpha_p$, on doit avoir

$$(23) \quad \sum_{p=1}^{p=n} \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_p} \delta \alpha_p = 0,$$

ce qui revient aux égalités suivantes :

$$(23 \text{ bis}) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_p} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_n} = 0,$$

Remarquons maintenant que l'on a

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = E \left(\frac{\partial U}{\partial T} - T \frac{\partial S}{\partial T} \right) - ES + P \frac{\partial V}{\partial T}.$$

Supposons que, tous les paramètres étant maintenus constants, on fasse croître la température de dT . Le système dégagera une quantité

de chaleur dQ_1 , et l'on aura

$$dQ_1 = -\frac{\partial U}{\partial T} dT - AP \frac{\partial V}{\partial T} dT.$$

En vertu des égalités (23 *bis*), le système est en équilibre. La modification considérée est donc réversible, ce qui permet d'écrire

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT = -\frac{1}{T} dQ_1.$$

En remplaçant dans cette égalité dQ_1 par sa valeur, nous trouvons

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

En reportant cette valeur de $\frac{\partial S}{\partial T}$ dans l'expression de $\frac{\partial \Phi}{\partial T}$, nous trouvons

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -ES.$$

En substituant cette valeur de $-ES$ dans l'expression de Φ , on trouve

$$EU + PV = \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}.$$

Supposons que le système éprouve une transformation sous la pression constante P . La température T variera de dT ; les paramètres $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p, \dots, \alpha_n$ croîtront de $d\alpha_1, d\alpha_2, \dots, d\alpha_p, \dots, d\alpha_n$; le système dégagera la quantité de chaleur de dQ_1 , et l'on aura

$$dQ = -dU - AP dV,$$

ou bien

$$E dQ = -\frac{\partial}{\partial T} (EU + PV) dT - \sum_{p=1}^{p=n} \frac{\partial}{\partial \alpha_p} (EU + PV) d\alpha_p.$$

En remplaçant $(EU + PV)$ par son expression en fonction de Φ et de $\frac{\partial \Phi}{\partial T}$, on trouve

$$dQ = -A \frac{\partial}{\partial T} \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) dT - A \sum_{p=1}^{p=n} \frac{\partial}{\partial \alpha_p} \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) d\alpha_p.$$

Mais on a

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial T} \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) &= -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}, \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_p} \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) &= \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_p} - T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial \alpha_p}.\end{aligned}$$

En vertu des égalités (23 bis), cette dernière égalité se réduit à

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_p} \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial \alpha_p}.$$

On a donc finalement

$$dQ = AT \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} + \sum_{p=1}^{p=n} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial \alpha_p} \right),$$

ou, en désignant par d une différentielle totale par rapport aux variables $T, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p, \dots, \alpha_n$,

$$(24) \quad dQ = AT d \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right).$$

Cette équation est générale. Elle suppose seulement que le système a la même température T en tous ses points, et est soumis à une pression normale, uniforme et constante P . Nous allons appliquer cette égalité aux systèmes étudiés précédemment.

Pour ces systèmes, on a, en vertu de l'égalité (5),

$$\begin{aligned}\Phi &= \sum_{p=1}^{p=n} \{ M_p [E(u_p - Ts_p) + P\sigma_p] + \sum_q \Lambda_{p,q} \theta_{p,q} \} \\ &\quad (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n).\end{aligned}$$

Nous supposerons que, parmi les paramètres indépendants qui servent à définir l'état du système, se trouvent la température T , la masse M_p de chacun des corps qui constituent le système, le volume spécifique σ_p de chacun d'eux, enfin les diverses surfaces $\theta_{p,q}$. Il se peut que les paramètres ne suffisent pas à définir l'état du système; mais, pourvu que ces paramètres soient choisis comme variables indépendantes, ce que nous allons dire pourra s'appliquer.

Nous avons

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \sum_{p=1}^{p=n} \frac{\partial}{\partial T} \{ M_p [E(u_p - T s_p) + P \sigma_p] + \sum_q A_{p,q} \theta_{p,q} \}$$

$$(q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n).$$

En général, on a, en désignant par Π_p la pression à l'intérieur du corps p ,

$$\frac{\partial s_p}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial u_p}{\partial T} - \frac{A}{T} \Pi_p \frac{\partial \tau_p}{\partial T}.$$

Mais, σ_p étant une variable indépendante, $\frac{\partial \sigma_p}{\partial T} = 0$. Par conséquent

$$\frac{\partial}{\partial T} \{ M_p [E(u_p + T s_p) - P \sigma_p] \} = -E M_p s_p.$$

D'autre part, $\theta_{p,q}$ étant une variable indépendante, on a

$$\frac{\partial}{\partial T} (A_{p,q} \theta_{p,q}) = \theta_{p,q} \frac{\partial A_{p,q}}{\partial T}.$$

On a donc

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -E \sum_{p=1}^{p=n} M_p s_p + \sum_{p=1}^{p=n} \sum_q \left(\theta_{p,q} \frac{\partial A_{p,q}}{\partial T} \right)$$

et

$$dQ = -T d \left(\sum_{p=1}^{p=n} M_p s_p \right) + \Lambda T d \left(\sum_{p=1}^{p=n} \sum_q \theta_{p,q} \frac{\partial A_{p,q}}{\partial T} \right)$$

$$(q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n).$$

Si les divers corps qui constituent le système avaient au voisinage des surfaces terminales l'état sous lequel ils se présentent à une certaine distance de ces surfaces, l'entropie du système aurait pour valeur

$$s = \sum_{p=1}^{p=n} M_p s_p.$$

La modification considérée dégagerait alors une quantité de chaleur dq ,

et l'on aurait

$$dq = -T ds = -T d \left(\sum_{p=1}^{p=n} M_p s_p \right).$$

On peut donc écrire

$$(25) \quad \begin{cases} dQ - dq = AT d \left(\sum_{p=1}^{p=n} \sum_q \theta_{p,q} \frac{\partial \Lambda_{p,q}}{\partial T} \right) \\ (q = 0, 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots, n). \end{cases}$$

Cette relation nous montre l'influence que les changements d'état qui se produisent au voisinage des surfaces terminales exercent sur les phénomènes thermiques qui accompagnent une modification quelconque du système. Cette relation est due à M. Van der Mensbrugghe. Avant lui, Sir W. Thomson avait donné la relation

$$dQ - dq = AT \sum_{p=1}^{p=n} \sum_q \frac{\partial \Lambda_{p,q}}{\partial T} d\theta_{p,q}.$$

Cette relation n'est pas complète. Il faut, pour la compléter, ajouter au second membre le terme

$$AT \sum_{p=1}^{p=n} \sum_q \theta_{p,q} d \left(\frac{\partial \Lambda_{p,q}}{\partial T} \right).$$

Nous renverrons aux Mémoires de Sir W. Thomson, de M. Moutier et de M. Van der Mensbrugghe pour l'examen des conséquences que l'on peut tirer de l'égalité (25). Nous avons simplement pour but de montrer comment cette égalité peut se déduire de la théorie du potentiel thermodynamique, et aussi de prouver qu'elle n'est pas modifiée par les complications que l'étude des changements d'état superficiels introduit dans la théorie des phénomènes capillaires.

VI. — Changements d'état. — Vaporisation.

Nous allons maintenant appliquer les principes précédents à la théorie des changements d'état; nous nous occuperons, en premier lieu, de la vaporisation.

Considérons un système composé de la manière suivante :

Une masse liquide extrêmement grande, que nous désignerons par l'indice (1), entoure une bulle de vapeur que nous désignerons par l'indice (2). La surface $\theta_{1,0}$, qui limite le liquide, a en tous ses points des courbures $\frac{1}{\rho}$ et $\frac{1}{\rho'}$ infiniment petites. Les courbures de la surface $\theta_{1,2}$ qui sépare le liquide de la vapeur sont, au contraire, des quantités finies.

Soient M_1 et M_2 la masse du liquide et la masse de la vapeur, σ_1 et σ_2 le volume spécifique du liquide et le volume spécifique de la vapeur. En vertu de l'égalité (5), le potentiel thermodynamique du système aura la valeur suivante

$$\Phi = M_1[E(u_1 - Ts_1) + P\sigma_1] + M_2[E(u_2 - Ts_2) + P\sigma_2] + A_{1,0}\theta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1})\theta_{1,2}$$

ou bien, en posant

$$(26) \quad \begin{cases} \varphi_1 = E(u_1 - Ts_1) + P\sigma_1, \\ \varphi_2 = E(u_2 - Ts_2) + P\sigma_2, \end{cases}$$

$$\Phi = M_1\varphi_1 + M_2\varphi_2 + A_{1,0}\theta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1})\theta_{1,2}.$$

Supposons qu'une quantité infiniment petite du liquide passe à l'état de vapeur. M_2 augmentera de δM_2 ; M_1 diminuera de la même quantité; Φ augmentera de

$$\begin{aligned} \delta\Phi &= (\varphi_2 - \varphi_1)\delta M_2 - M_1\delta\varphi_1 + M_2\delta\varphi_2 \\ &+ A_{1,0}\delta\theta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1})\delta\theta_{1,2} + \theta_{1,0}\delta A_{1,0} + \theta_{1,2}\delta(A_{1,2} + A_{2,1}). \end{aligned}$$

Évaluons toutes les variations qui figurent au second membre en fonction de δM_2 et des paramètres qui définissent l'état du système.

Le volume spécifique du liquide, qui avait pour valeur σ_1 , est devenu $\sigma_1 + \delta\sigma_1$; le volume spécifique de la vapeur, qui avait pour valeur σ_2 , est devenu $\sigma_2 + \delta\sigma_2$. Soient Π_1 la pression initiale à l'intérieur du liquide, et Π_2 la pression initiale à l'intérieur de la vapeur. Nous avons vu, au Chapitre IV (égalité 18), que

$$\begin{aligned} \delta E(u_1 - Ts_1) &= -\Pi_1\delta\sigma_1, \\ \delta E(u_2 - Ts_2) &= -\Pi_2\delta\sigma_2. \end{aligned}$$

Nous pourrions donc écrire

$$\begin{aligned} \delta\varphi_1 &= (P - \Pi_1)\delta\sigma_1, \\ \delta\varphi_2 &= (P - \Pi_2)\delta\sigma_2. \end{aligned}$$

Si nous comptons positivement les rayons ρ et ρ' lorsque les centres de courbure correspondants sont du côté de la surface $\theta_{1,0}$ où se trouve le liquide, nous aurons, en vertu des égalités (19) et (20),

$$\Pi_1 = P + A_{1,0} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} \right) + \frac{1}{M_1} \left[\theta_{1,0} \frac{\partial}{\partial \sigma_1} A_{1,0} + \theta_{1,2} \frac{\partial}{\partial \sigma_1} (A_{1,2} + A_{2,1}) \right].$$

Mais, d'après ce que nous avons dit, les quantités $\frac{1}{\rho}$, $\frac{1}{\rho'}$, $\frac{1}{M_1}$ sont infiniment petites. L'égalité précédente nous donne donc

$$\Pi_1 = P.$$

Il en résulte que

$$\partial \varphi_1 = 0.$$

Il en résulte aussi que Π_1 est invariable, ce qui nous donne

$$\partial \sigma_1 = 0.$$

Soient R et R' les rayons de courbure en un point de la surface $\theta_{1,2}$, ces rayons étant comptés positivement lorsque les centres de courbure correspondants sont à l'intérieur de la vapeur. Nous aurons, en vertu des égalités (24) et (25),

$$\begin{aligned} \Pi_2 - \Pi_1 = & (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) + \frac{1}{M_2} \left[\theta_{1,2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1}) \right] \\ & - \frac{1}{M_1} \left[\theta_{1,0} \frac{\partial}{\partial \sigma_1} A_{1,0} + \theta_{1,2} \frac{\partial}{\partial \sigma_1} (A_{1,2} + A_{2,1}) \right]. \end{aligned}$$

Mais $\frac{1}{M_1}$ est infiniment petit; de plus, $\Pi_1 = P$; nous déduisons donc de là

$$P - \Pi_2 = - (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) - \frac{1}{M_2} \left[\theta_{1,2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1}) \right],$$

et

$$\partial \varphi_2 = - (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \partial \sigma_2 - \frac{1}{M_2} \left[\theta_{1,2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1}) \right] \partial \sigma_2.$$

De là nous tirons

$$M_1 \partial \varphi_1 + M_2 \partial \varphi_2 = - \left\{ M_2 (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) + \left[\theta_{1,2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1}) \right] \right\} \partial \sigma_2.$$

Calculons maintenant

$$A_{1,0} \partial \theta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1}) \partial \theta_{1,2}.$$

Le volume du liquide augmente de δV_1 , celui de la vapeur de δV_2 . Le volume limité par la surface $\theta_{1,0}$ augmente donc de $(\delta V_1 + \delta V_2)$. On a alors, d'après le théorème de M. Bertrand, que nous avons déjà invoqué,

$$\partial \theta_{1,0} = \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} \right) (\delta V_1 + \delta V_2).$$

La quantité $(\delta V_1 + \delta V_2)$ est évidemment de l'ordre de δM_2 ; d'autre part, la quantité $\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} \right)$ est infiniment petite. Nous pouvons donc écrire

$$\partial \theta_{1,0} = 0.$$

Le volume embrassé par la surface $\theta_{1,2}$ augmente de δV_2 . Nous pouvons donc écrire

$$\partial \theta_{1,2} = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \delta V_2.$$

La quantité

$$A_{1,0} \partial \theta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1}) \partial \theta_{1,2}$$

a donc pour valeur

$$(A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \delta V_2.$$

Calculons enfin les termes

$$\theta_{1,0} \partial A_{1,0} + \theta_{1,2} \partial (A_{1,2} + A_{2,1});$$

nous avons

$$\partial A_{1,0} = \frac{\partial A_{1,0}}{\partial \sigma_1} \partial \sigma_1,$$

$$\partial (A_{1,2} + A_{2,1}) = \frac{\partial (A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial \sigma_1} \partial \sigma_1 + \frac{\partial (A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial \sigma_2} \partial \sigma_2,$$

et comme nous avons, ainsi que nous l'avons vu,

$$\partial \sigma_1 = 0,$$

nous pouvons écrire

$$\theta_{1,0} \partial A_{1,0} + \theta_{1,2} \partial (A_{1,2} + A_{2,1}) = \theta_{1,2} \frac{\partial (A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial \sigma_2} \partial \sigma_2.$$

En réunissant tous les résultats obtenus et en réduisant les termes semblables, nous arrivons au résultat suivant :

$$\delta\Phi = (\varphi_2 - \varphi_1) \delta M_2 + (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) (\delta V_2 - M_2 \delta \sigma_2).$$

Remarquons maintenant que l'on peut écrire

$$V_2 = M_2 \sigma_2$$

et, par conséquent,

$$\delta V_2 = M_2 \delta \sigma_2 + \sigma_2 \delta M_2,$$

et nous aurons

$$(27) \quad \delta\Phi = \left[(\varphi_2 - \varphi_1) + (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \sigma_2 \right] \delta M_2.$$

Cette équation renferme la théorie complète de la vaporisation.

Supposons en premier lieu la surface de séparation du liquide et de la vapeur très faiblement courbée. La quantité $\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$ étant extrêmement petite, nous pourrions négliger le terme dans lequel elle entre comme facteur. L'équation précédente deviendra donc

$$(28) \quad \delta\Phi = (\varphi_2 - \varphi_1) \delta M_2.$$

Quelle est, dans le cas actuel, la signification des quantités φ_1 et φ_2 ? Ces quantités sont définies par les égalités (26)

$$\varphi_1 = E(u_1 - T s_1) + P \sigma_1,$$

$$\varphi_2 = E(u_2 - T s_2) + P \sigma_2.$$

u_1 , s_1 , σ_1 sont l'énergie, l'entropie, le volume spécifique de l'unité de masse du liquide, sous la pression Π_1 , en supposant que le liquide n'éprouve aucun changement d'état au voisinage des surfaces terminales. De même u_2 , s_2 , σ_2 sont l'énergie, l'entropie, le volume de l'unité de masse de la vapeur prise sous la pression Π_2 et en supposant que son état ne subisse aucune variation auprès des surfaces terminales.

Mais nous savons déjà que $\Pi_1 = P$; de plus, nous savons que

$$P - \Pi_2 = - (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) - \frac{1}{M_2} \left[\theta_{1,2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1}) \right].$$

Or, dans le cas actuel, $\frac{1}{R}$, $\frac{1}{R'}$, $\frac{1}{M_2}$ sont infiniment petits; nous avons donc aussi $\Pi_2 = P$.

Il en résulte que φ_1 est le potentiel de l'unité de masse du liquide supposé homogène dans toute son étendue, même au voisinage des surfaces terminales, et soumis à la pression P ; φ_2 est, dans les mêmes conditions, le potentiel de l'unité de masse de la vapeur. L'égalité (28) est alors l'égalité qu'on trouve directement en négligeant les modifications qui se produisent au voisinage des surfaces terminales. Nous avons montré dans un autre travail ⁽¹⁾ comment on pouvait en déduire la plupart des théorèmes connus sur la vaporisation.

Supposons maintenant que R et R' soient très petits et positifs; en d'autres termes, envisageons une très petite bulle de vapeur entourée par le liquide. Soit f_2 le potentiel thermodynamique de l'unité de masse de vapeur supposée homogène jusqu'aux surfaces et soumise à la pression P . Si nous nous souvenons que

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} = P - \Pi_2,$$

nous pourrions écrire

$$\varphi_2 = f_2 + \int_{s_2}^{\sigma_2} (P - \Pi) d\sigma,$$

s_2 étant le volume spécifique de la vapeur sous la pression P et σ le volume spécifique de la vapeur sous une certaine pression Π comprise entre P et Π_2 .

En intégrant par parties, nous trouvons

$$\int_{s_2}^{\sigma_2} (P - \Pi) d\sigma = \sigma_2 (P - \Pi_2) + \int_P^{\Pi_2} \sigma d\Pi.$$

La quantité σ est toujours positive. Soit ς une valeur de cette quantité comprise entre σ_2 et s_2 . Nous pourrions écrire

$$\int_P^{\Pi_2} \sigma d\Pi = -\varsigma (P - \Pi_2),$$

⁽¹⁾ P. DUHEM, *Théorie du potentiel thermodynamique* (en cours de publication).

et, par conséquent,

$$\varphi_2 = f_2 + (\sigma_2 - \varsigma)(P - \Pi_2);$$

mais

$$P - \Pi_2 = -(A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) - \frac{\theta_{1,2}}{M_2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1});$$

on a donc

$$(29) \quad \partial \Phi = \left[f_2 - \varphi_1 + \varsigma(A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) + (\varsigma - \sigma_2) \frac{\theta_{1,2}}{M_2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1}) \right] \partial M_2.$$

Nous savons, en vertu de l'inégalité (12), que $(A_{1,2} + A_{2,1})$ est positif; il en est de même de ς et de $\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$; l'expression précédente ne renferme que deux quantités dont le signe est inconnu; ces deux quantités sont $(\varsigma - \sigma_2)$ et $\frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1})$. Mais, quel que soit le signe de ces deux quantités, il est facile de voir que

$$\varsigma(A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) + (\varsigma - \sigma_2) \frac{\theta_{1,2}}{M_2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1})$$

est toujours positif. Nous pouvons, en effet, distinguer trois cas :

1° $\frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1})$ est positif, Π_2 est alors supérieur à P ; σ_2 est inférieur à s_2 , et, comme ς est compris entre σ_2 et s_2 , $\varsigma - \sigma_2$ est positif. La quantité que nous considérons est donc positive.

2° $\frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1})$ est négatif, mais $\frac{\theta_{1,2}}{M_2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1})$ est moindre en valeur absolue que $(A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$. Dans ce cas, Π_2 est encore supérieur à P ; $\varsigma - \sigma_2$ est encore positif; mais cette quantité est inférieure à ς en valeur absolue. La quantité $(\varsigma - \sigma_2) \frac{\theta_{1,2}}{M_2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1})$ est donc négative, mais inférieure en valeur absolue à $\varsigma(A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$. La quantité que nous considérons est donc encore positive.

3° $\frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1})$ est négatif, mais $\frac{\theta_{1,2}}{M_2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1})$ est supérieur en valeur absolue à $(A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$. Dans ce cas, Π_2 est inférieur à P ; $\varsigma - \sigma_2$ est une quantité négative. La quantité $(\varsigma - \sigma_2) \frac{\theta_{1,2}}{M_2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1})$

est donc positive, et il en est de même de la quantité que nous considérons.

Donc, dans tous les cas, la quantité

$$\varepsilon(A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) + (\varepsilon - \sigma_2) \frac{\theta_{1,2}}{M_2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1})$$

est positive.

Si la bulle de vapeur est très petite, les quantités $\frac{1}{R}$, $\frac{1}{R'}$, $\frac{\theta_{1,2}}{M_2}$ sont toutes trois infiniment grandes. La quantité $f_2 - \varphi_1$ est donc négligeable devant la précédente, et il en résulte immédiatement que $\delta\Phi$ a le signe de δM_2 . Or une transformation n'est possible que si elle correspond à une valeur négative de $\delta\Phi$; donc δM_2 ne peut être que négatif. Par conséquent, lorsqu'une très petite bulle de vapeur se trouve en présence du liquide générateur, la vapeur qu'elle contient peut se condenser, mais elle ne saurait croître aux dépens du liquide environnant. Elle ne peut croître aux dépens du liquide environnant que si ses dimensions sont supérieures à une certaine limite. Cette proposition démontre l'impossibilité, pour une bulle de vapeur, de prendre naissance au sein d'un liquide, dans quelque condition que ce soit.

On a prétendu que le contact d'un solide pouvait rendre possible cette formation d'une bulle de vapeur, qui ne saurait se produire au sein même du liquide. L'expérience a depuis longtemps fait justice de cette idée. Nous allons montrer que la théorie vient confirmer, sur ce point, les résultats obtenus par l'expérience.

Nous supposons qu'un solide, auquel nous réserverons l'indice (3), soit en contact avec le liquide par la surface $\theta_{1,3}$ et avec la vapeur par la surface $\theta_{1,2}$; en faisant usage de notations analogues à celles que nous avons adoptées dans le cas précédent, nous aurons

$$\begin{aligned} \Phi = & M_1 [E(u_1 - Ts_1) + P\sigma_1] + M_2 [E(u_2 - Ts_2) + P\sigma_2] + M_3 [E(u_3 - Ts_3) + P\sigma_3] \\ & + A_{1,0} \theta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1}) \theta_{1,2} + (A_{1,3} + A_{3,1}) \theta_{1,3} + (A_{2,3} + A_{3,2}) \theta_{2,3}. \end{aligned}$$

Posons

$$\varphi_1 = E(u_1 - Ts_1) + P\sigma_1,$$

$$\varphi_2 = E(u_2 - Ts_2) + P\sigma_2,$$

$$\varphi_3 = E(u_3 - Ts_3) + P\sigma_3.$$

Nous aurons

$$\begin{aligned}\Phi = & M_1 \varphi_1 + M_2 \varphi_2 + M_3 \varphi_3 + A_{1,0} \vartheta_{1,0} \\ & + (A_{1,2} + A_{2,1}) \vartheta_{1,2} + (A_{1,3} + A_{3,1}) \vartheta_{1,3} + (A_{2,3} + A_{3,2}) \vartheta_{2,3}.\end{aligned}$$

Supposons qu'une certaine quantité de liquide passe à l'état de vapeur; M_2 augmente de δM_2 ; M_1 diminue de la même quantité; Φ augmente de

$$\begin{aligned}\delta\Phi = & (\varphi_2 - \varphi_1) \delta M_2 + M_1 \delta\varphi_1 + M_2 \delta\varphi_2 + M_3 \delta\varphi_3 \\ & + A_{1,0} \delta\vartheta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1}) \delta\vartheta_{1,2} + (A_{1,3} + A_{3,1}) \delta\vartheta_{1,3} + (A_{2,3} + A_{3,2}) \delta\vartheta_{2,3} \\ & + \vartheta_{1,0} \delta A_{1,0} + \vartheta_{1,2} \delta(A_{1,2} + A_{2,1}) + \vartheta_{1,3} \delta(A_{1,3} + A_{3,1}) + \vartheta_{2,3} \delta(A_{2,3} + A_{3,2}).\end{aligned}$$

Comme dans le cas précédent, en supposant la masse du liquide très considérable, nous aurons

$$\delta\varphi_1 = 0, \quad \delta\sigma_1 = 0, \quad \delta A_{1,0} = 0.$$

La pression supportée par le solide au point où se trouve la bulle de vapeur varie avec les dimensions de cette bulle. Mais la pression supportée par toutes les autres parties de la surface du solide, que nous pouvons supposer très grand, demeure invariable. Nous pouvons donc supposer que l'état interne du solide n'éprouve pas de variation sensible, ce qui nous donne

$$\delta\varphi_3 = 0, \quad \delta\sigma_3 = 0.$$

D'une manière générale, nous avons

$$\begin{aligned}\delta(A_{2,3} + A_{3,2}) &= \frac{\partial(A_{2,3} + A_{3,2})}{\partial\sigma_2} \delta\sigma_2 + \frac{\partial(A_{2,3} + A_{3,2})}{\partial\sigma_3} \delta\sigma_3, \\ \delta(A_{3,1} + A_{1,3}) &= \frac{\partial(A_{3,1} + A_{3,1})}{\partial\sigma_3} \delta\sigma_3 + \frac{\partial(A_{3,1} + A_{1,3})}{\partial\sigma_1} \delta\sigma_1, \\ \delta(A_{1,2} + A_{2,1}) &= \frac{\partial(A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial\sigma_1} \delta\sigma_1 + \frac{\partial(A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial\sigma_2} \delta\sigma_2.\end{aligned}$$

En vertu des égalités

$$\delta\sigma_1 = 0, \quad \delta\sigma_3 = 0,$$

les dernières égalités deviennent

$$\begin{aligned}\delta(A_{2,3} + A_{3,2}) &= \frac{\partial(A_{2,3} + A_{3,2})}{\partial\sigma_2} \delta\sigma_2, \\ \delta(A_{3,1} + A_{1,3}) &= 0, \\ \delta(A_{1,2} + A_{2,1}) &= \frac{\partial(A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial\sigma_2} \delta\sigma_2.\end{aligned}$$

Supposons une déformation quelconque de la bulle. Nous aurons toujours

$$\partial\theta_{2,3} = -\partial\theta_{1,2},$$

égalité qui exprime que la surface totale du solide ne change pas.

Supposons, en outre, que la bulle augmente de volume en restant semblable à elle-même; nous aurons

$$\partial\theta_{2,3} = \frac{\theta_{2,3}}{\theta_{1,2}} \partial\theta_{1,2}.$$

Il nous suffit donc de calculer la quantité $\partial\theta_{1,2}$. Or on vérifie très aisément que, si l'on désigne par i l'angle de raccordement des surfaces $\theta_{1,2}$ et $\theta_{2,3}$, en prenant l'angle qui renferme le liquide à son intérieur, on trouve

$$\partial\theta_{1,2} - \partial\theta_{2,3} \cos i = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \delta V_2.$$

Les diverses relations que nous avons écrites nous donnent

$$\begin{aligned} \partial\theta_{1,0} &= 0, \\ \partial\theta_{1,2} &= \frac{\theta_{1,2}}{\theta_{1,2} - \theta_{2,3} \cos i} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \delta V_2, \\ \partial\theta_{2,3} &= \frac{\theta_{2,3}}{\theta_{1,2} - \theta_{2,3} \cos i} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \delta V_2, \\ \partial\theta_{3,1} &= \frac{-\theta_{2,3}}{\theta_{1,2} - \theta_{2,3} \cos i} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \delta V_2. \end{aligned}$$

Nous pouvons alors écrire

$$\begin{aligned} \partial\Phi &= (\varphi_2 - \varphi_1) \partial M_2 + \left[M_2 \frac{\partial\varphi_2}{\partial\sigma_2} + \theta_{1,2} \frac{\partial(A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial\sigma_2} + \theta_{2,3} \frac{\partial(A_{2,3} + A_{3,2})}{\partial\sigma_2} \right] \partial\sigma_2 \\ &+ \{ (A_{1,2} + A_{2,1}) \theta_{1,2} + [(A_{2,3} + A_{3,2}) - (A_{1,3} + A_{3,1})] \theta_{2,3} \} \frac{1}{\theta_{1,2} - \theta_{2,3} \cos i} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \delta V_2. \end{aligned}$$

Cette expression se simplifie d'une manière notable lorsqu'on remplace $\cos i$ par sa valeur

$$\cos i = \frac{(A_{1,3} + A_{3,1}) - (A_{2,3} + A_{3,2})}{A_{1,2} + A_{2,1}}.$$

En effet, on a alors

$$\frac{1}{\theta_{1,2} - \theta_{2,3} \cos i} = \frac{A_{1,2} + A_{2,1}}{\{ (A_{1,2} + A_{2,1}) \theta_{1,2} + [(A_{2,3} + A_{3,2}) - (A_{1,3} + A_{3,1})] \theta_{2,3} \}}.$$

et, par conséquent,

$$\begin{aligned} \delta\Phi = (\varphi_2 - \varphi_1) \delta M_2 + \left[M_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} + \theta_{1,2} \frac{\partial (A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial \sigma_2} + \theta_{2,3} \frac{\partial (A_{2,3} + A_{3,2})}{\partial \sigma_2} \right] \delta \sigma_2 \\ + (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \delta V_2. \end{aligned}$$

Mais, d'autre part,

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial \sigma_2} = P - \Pi_2$$

et

$$\begin{aligned} P - \Pi_2 = - (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \\ - \frac{1}{M_1} \left[\theta_{1,2} \frac{\partial}{\partial \sigma_1} (A_{1,2} + A_{2,1}) \right] \\ - \frac{1}{M_2} \left[\theta_{1,2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1}) + \theta_{2,3} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{2,3} + A_{3,2}) \right] \\ - \frac{1}{M_3} \left[\theta_{1,3} \frac{\partial}{\partial \sigma_3} (A_{1,3} + A_{3,1}) + \theta_{2,3} \frac{\partial}{\partial \sigma_3} (A_{2,3} + A_{3,2}) \right]. \end{aligned}$$

Mais, si nous supposons le solide et le liquide très étendus, les termes

$$\frac{\theta_{1,2}}{M_1}, \quad \frac{\theta_{1,3}}{M_3}, \quad \frac{\theta_{2,3}}{M_3}$$

deviennent infiniment petits, et nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} P - \Pi_2 = - (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \\ - \frac{1}{M_2} \left[\theta_{1,2} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{1,2} + A_{2,1}) + \theta_{2,3} \frac{\partial}{\partial \sigma_2} (A_{2,3} + A_{3,2}) \right], \end{aligned}$$

ce qui nous donne

$$\delta\Phi = (\varphi_2 - \varphi_1) \delta M_2 + (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) (\delta V_2 - M_2 \delta \sigma_2).$$

Enfin la relation

$$V_2 = M_2 \sigma_2$$

nous donne

$$\delta V_2 = M_2 \delta \sigma_2 - \sigma_2 \delta M_2$$

et, par conséquent,

$$\delta\Phi = \left[(\varphi_2 - \varphi_1) + \sigma_2 (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \right] \delta M_2.$$

Cette égalité est identique à l'égalité (27), que nous avons obtenue dans le cas où la vapeur n'était pas en contact avec un solide. On la traitera exactement comme l'égalité (27), et l'on arrivera aux conclusions suivantes :

1° Lorsque la surface de contact du liquide et de la vapeur est très peu courbée, la présence d'un corps solide n'influe en rien sur le phénomène de la vaporisation.

2° Une très petite bulle de vapeur, adhérente à un corps solide, et en contact avec le liquide générateur, ne peut augmenter de masse : elle ne peut que se condenser. La présence d'un corps solide ne peut donc empêcher les retards d'ébullition.

La théorie de la capillarité rend donc compte de ces phénomènes en apparence exceptionnels, lorsqu'ils furent découverts, et reconnus aujourd'hui comme tout à fait généraux. Il va sans dire que l'analyse précédente s'appliquerait, moyennant de légères modifications, aux phénomènes de la sursaturation des solutions gazeuses et à la décomposition de certains composés, tels que l'acide azoteux, susceptibles de donner des produits gazeux. Nous n'insisterons pas sur ces phénomènes, dont l'analogie avec les retards d'ébullition est trop évidente.

VII. — Changements d'état (Suite). — Surfusion.

Il n'est pas possible de traiter les questions relatives à la fusion avec autant de rigueur que les questions relatives à la vaporisation. En voici la raison : la pression à l'intérieur d'une masse fluide dépend de la courbure des surfaces qui limitent cette masse, et nous savons exprimer la dépendance qui existe entre ces quantités. Au contraire, lorsqu'il s'agit des corps solides, nous ne savons pas si la forme des surfaces terminales influe sur l'état interne du corps, et, en admettant l'existence de cette influence, nous ne savons pas l'évaluer. Cette impuissance nous empêche d'appliquer aux corps solides des considérations analogues à celles que nous avons appliquées aux fluides dans le Chapitre précédent.

Mais, si nous ne pouvons donner des phénomènes de la fusion une théorie aussi complète que celle que nous avons donnée des phénomènes de la vaporisation, nous pouvons du moins en donner une

théorie approchée, en admettant, ce qui ne s'écarte probablement pas beaucoup de la vérité, que l'état interne d'un solide est le même que si ce corps était homogène jusqu'au voisinage des surfaces terminales et soumis à la pression qu'il supporte réellement.

Considérons un solide en contact avec un liquide qui peut, en se solidifiant, lui donner naissance. Réservons l'indice (1) au liquide, que nous supposons indéfini, et l'indice (2) au solide.

Le potentiel thermodynamique du système a pour expression

$$\Phi = M_1 \varphi_1 + M_2 \varphi_2 + A_{1,0} \theta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1}) \theta_{1,2},$$

φ_1 et φ_2 étant définis par les égalités

$$\varphi_1 = E(u_1 - Ts_1) + P\sigma_1,$$

$$\varphi_2 = E(u_2 - Ts_2) + P\sigma_2.$$

Supposons qu'une masse infiniment petite du liquide passe à l'état solide; M_2 augmentera de δM_2 ; M_1 diminuera d'une quantité égale; Φ augmentera de

$$\begin{aligned} \delta\Phi &= (\varphi_2 - \varphi_1) \delta M_2 + M_1 \delta\varphi_1 + M_2 \delta\varphi_2 \\ &\quad + A_{1,0} \delta\theta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1}) \delta\theta_{1,2} + \theta_{1,0} \delta A_{1,0} + \theta_{1,2} \delta(A_{1,2} + A_{2,1}). \end{aligned}$$

Le liquide étant supposé indéfini, nous avons, comme dans le Chapitre précédent,

$$\delta\varphi_1 = 0, \quad \delta\sigma_1 = 0, \quad \delta\theta_{1,0} = 0.$$

D'autre part, en vertu de l'hypothèse que nous avons faite, l'état interne du solide ne change pas. Nous avons donc

$$\delta\varphi_2 = 0, \quad \delta\sigma_2 = 0.$$

D'une manière générale,

$$\begin{aligned} \delta A_{1,0} &= \frac{\partial A_{1,0}}{\partial \sigma_1} \delta\sigma_1, \\ \delta(A_{1,2} + A_{2,1}) &= \frac{\partial(A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial \sigma_1} \delta\sigma_1 + \frac{\partial(A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial \sigma_2} \delta\sigma_2. \end{aligned}$$

Dans le cas actuel, ces égalités deviennent

$$\begin{aligned} \delta A_{1,0} &= 0, \\ \delta(A_{1,2} + A_{2,1}) &= 0. \end{aligned}$$

On a donc

$$\delta\Phi = (\varphi_2 - \varphi_1) \delta M_2 + (A_{1,2} + A_{2,1}) \delta\theta_{1,2}.$$

Évaluons $\theta_{1,2}$ en fonction de δM_2 .

Soit α un point de la surface $\theta_{1,2}$. Supposons qu'une certaine quantité de liquide se soit congelée, en déposant sur le solide une couche dont l'épaisseur a pour valeur ε au point α . Soient R et R' les rayons de courbure de la surface $\theta_{1,2}$ au point α , ces rayons étant comptés positivement lorsque les centres de courbure correspondants se trouvent du même côté que la surface $\theta_{1,2}$ que le solide. Soit $d\theta_{1,2}$ un élément de la surface $\theta_{1,2}$ pris autour du point α . Nous aurons, en vertu du théorème de M. Bertrand,

$$\delta(d\theta_{1,2}) = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \varepsilon d\theta_{1,2},$$

et, par conséquent,

$$\delta\theta_{1,2} = \mathbf{S} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \varepsilon d\theta_{1,2},$$

le signe $\mathbf{S}$ indiquant une sommation qui s'étend à tous les éléments $d\theta_{1,2}$ de la surface $\theta_{1,2}$, ou du moins de la partie de cette surface sur laquelle la solidification s'est effectuée.

Supposons cette surface convexe; $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$ sera positif. Si nous désignons par $\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'}$ une quantité comprise entre la plus grande et la plus petite des valeurs que $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$ prend aux divers points de la partie de la surface en lesquels la solidification est censée s'effectuer, nous pourrons écrire

$$\delta\theta_{1,2} = \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} \right) \mathbf{S} \varepsilon d\theta_{1,2} = \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} \right) \delta V_2.$$

Mais on a, en général,

$$\delta V_2 = M_2 \delta\sigma_2 + \sigma_2 \delta M_2,$$

égalité qui se réduit, dans le cas actuel, à

$$\delta V_2 = \sigma_2 \delta M_2.$$

On a donc

$$(30) \quad \delta\Phi = \left[(\varphi_2 - \varphi_1) + \sigma_2 (A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} \right) \right] \delta M_2.$$

Si la surface de séparation du solide et du liquide est très peu courbée, le terme $\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'}$ est infiniment petit, et cette égalité se réduit à l'égalité

$$\delta\Phi = (\varphi_2 - \varphi_1) \delta M_2,$$

de laquelle, comme nous l'avons montré dans un autre travail, on peut déduire toute la théorie de la fusion.

Si, au contraire, les courbures de la surface $\theta_{1,2}$ sont extrêmement prononcées, le signe de $\delta\Phi$ est celui de

$$\sigma_2(A_{1,2} + A_{2,1}) \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} \right) \delta M_2.$$

Deux cas sont alors à considérer :

1° $A_{1,2} + A_{2,1}$ est positif; $\delta\Phi$ a alors le signe de δM_2 ; une très petite particule solide ne peut s'accroître aux dépens du liquide, ni *a fortiori* prendre naissance au sein du liquide;

2° $A_{1,2} + A_{2,1}$ est négatif; $\delta\Phi$ a un signe contraire à celui de δM_2 ; une très petite particule solide peut s'accroître aux dépens du liquide ambiant.

En général, lorsqu'on abaisse la température d'un liquide au-dessous de son point de fusion, ce liquide reste d'abord surfondu; mais, lorsque la température est devenue assez basse, il se solidifie spontanément. On explique ce fait en supposant que $A_{1,2} + A_{2,1}$, positif à la température du point de fusion, devient négatif à une plus basse température.

Si la surface du solide était concave au point où la solidification est censée s'effectuer, $\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'}$ serait négatif. La solidification serait alors possible si la courbure était très prononcée en ce point. Mais cette solidification aurait pour effet de combler cette concavité, et, une fois celle-ci disparue, les raisonnements précédents deviendraient applicables.

Les raisonnements précédents supposent la particule solide terminée par une surface courbe. Ils ne s'appliquent plus à une molécule polyédrique, car l'expression de $\delta\theta_{1,2}$, donnée par le théorème de M. Bertrand, devient inexacte dans ce cas. Mais ce cas peut être traité directement.

Supposons qu'une particule solide polyédrique croisse en restant

semblable à elle-même, de telle sorte que chacune de ses dimensions soit multipliée par $1 + \lambda$. Il est évident que nous aurons

$$\partial \vartheta_{1,2} = 2\lambda \vartheta_{1,2}, \quad \partial M_2 = 3\lambda M_2.$$

De là nous déduisons

$$\partial \Phi = \left[(\varphi_2 - \varphi_1) + \frac{2}{3} (A_{1,2} + A_{2,1}) \frac{\vartheta_{1,2}}{M_2} \right] \partial M_2.$$

Si la masse du corps solide est très grande, $\frac{\vartheta_{1,2}}{M_2}$ est extrêmement petit, et l'égalité précédente se réduit à

$$\partial \Phi = (\varphi_2 - \varphi_1) \partial M_2.$$

Si, au contraire, la masse du corps solide est très petite, $\frac{\vartheta_{1,2}}{M_2}$ est extrêmement grand, et l'égalité précédente se réduit à

$$\partial \Phi = \frac{2}{3} (A_{1,2} + A_{2,1}) \frac{\vartheta_{1,2}}{M_2} \partial M_2.$$

Des deux égalités que nous venons d'écrire, on déduit, pour les particules solides polyédriques, les conséquences que nous avons trouvées pour les particules terminées par une surface courbe.

On peut, de la même manière, rendre compte des phénomènes de sursaturation que présentent les dissolutions salines; l'indice (1) étant réservé à la dissolution, nous avons encore

$$\Phi = M_1 \varphi_1 + M_2 \varphi_2 + A_{1,0} \vartheta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1}) \vartheta_{1,2}.$$

La dissolution renferme une masse m de sel et une masse μ d'eau. Si nous posons

$$\Phi_1 = M_1 \varphi_1,$$

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial m} = F,$$

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial \mu} = G,$$

nous aurons (1)

$$\Phi_1 = m F + \mu G$$

(1) P. DUHEM, *Théorie du potentiel thermodynamique*. (En cours de publication.)

et, par conséquent,

$$\Phi = mF + \mu G + M_2 \varphi_2 + A_{1,0} \theta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1}) \theta_{1,2}$$

et

$$\begin{aligned} \delta\Phi = (\varphi_2 - G) \delta M_2 + \left(m \frac{\partial F}{\partial \Pi_1} + \mu \frac{\partial G}{\partial \Pi_1} \right) \delta \Pi_1 + M_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \Pi_2} \delta \Pi_2 \\ + A_{1,0} \delta \theta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1}) \delta \theta_{1,2} + \theta_{1,0} \delta A_{1,0} + \theta_{1,2} \delta (A_{1,2} + A_{2,1}), \end{aligned}$$

Π_1 désignant la pression à l'intérieur de la solution, et Π_2 la pression à l'intérieur du solide.

Mais, de ce que le liquide est supposé indéfini, on déduit $\Pi_1 = P$, et $\delta \Pi_1 = 0$; d'autre part, en vertu de l'hypothèse que nous avons faite au commencement de ce Chapitre, on a $\Pi_2 = P$, et $\delta \Pi_2 = 0$. Les termes qui figurent à la première ligne de $\delta\Phi$ se réduisent donc simplement à

$$(\varphi_2 - F) \delta M_2.$$

Le fluide étant supposé indéfini, on a

$$\delta \theta_{1,0} = 0.$$

Les quantités $A_{1,0}$, $A_{1,2}$, $A_{2,1}$ dépendent non seulement de la pression à l'intérieur de la dissolution et de la pression à l'intérieur du solide, mais encore de la concentration $h = \frac{m}{\mu}$ de la solution. On a donc

$$\begin{aligned} \delta A_{1,0} = \frac{\partial A_{1,0}}{\partial \Pi_1} \delta \Pi_1 + \frac{\partial A_{1,0}}{\partial h} \delta h, \\ \delta (A_{1,2} + A_{2,1}) = \frac{\partial (A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial \Pi_1} \delta \Pi_1 + \frac{\partial (A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial \Pi_2} \delta \Pi_2 + \frac{\partial (A_{1,2} + A_{2,1})}{\partial h} \delta h. \end{aligned}$$

Mais on a déjà

$$\delta \Pi_1 = 0, \quad \delta \Pi_2 = 0.$$

D'autre part,

$$\delta h = \frac{\partial h}{\partial m} \delta m = - \frac{\partial h}{\partial m} \delta M_2$$

et

$$\frac{\partial h}{\partial m} = \frac{1}{\mu}.$$

La masse de la solution étant supposée très grande, on peut négliger

cette quantité. On a donc

$$\begin{aligned}\delta A_{1,0} &= 0, \\ \delta(A_{1,2} + A_{2,1}) &= 0,\end{aligned}$$

et, par conséquent,

$$\delta\Phi = (\varphi_2 - F)\delta M_2 + (A_{1,2} + A_{2,1})\delta\theta_{1,2}.$$

Cette égalité est analogue à celle que nous avons obtenue en étudiant le phénomène de la surfusion. Elle conduit donc à des conséquences entièrement analogues.

Quelle influence peut exercer sur la solidification la présence d'un solide étranger? C'est ce que nous nous proposons d'examiner en terminant cette étude.

Supposons tout d'abord le solide étranger en contact avec le liquide, avant qu'aucune solidification se soit produite. Le potentiel thermodynamique a la valeur suivante :

$$\Phi = M_1\varphi_1 + M_3\varphi_3 + A_{1,0}\theta_{1,0} + (A_{1,3} + A_{3,1})\theta_{1,3}.$$

Peut-il se faire qu'au bout d'un certain temps le liquide se soit en partie congelé au contact de ce corps solide? Supposons qu'une couche d'épaisseur ε du solide que le liquide produit par sa congélation ait recouvert le corps étranger. Désignons par D_2 la densité du solide. Il est aisé de voir que le potentiel sera devenu

$$\Phi + \delta\Phi = (M_1 - \varepsilon\theta_{1,3}D_2)\varphi_1 + M_3\varphi_3 + \varepsilon\theta_{1,3}D_2\varphi_2 + A_{1,0}\theta_{1,0} + (A_{1,2} + A_{2,1})\theta_{1,3}.$$

Nous aurons donc

$$\delta\Phi = [(\varphi_2 - \varphi_1)D_2\varepsilon + (A_{1,2} + A_{2,1}) - (A_{1,3} + A_{3,1})]\theta_{1,3}.$$

Le phénomène dont il s'agit n'est possible que si $\delta\Phi$ est négatif, quelque petit que soit ε . Il sera donc impossible si l'on a

$$(A_{1,2} + A_{2,1}) - (A_{1,3} + A_{3,1}) > 0.$$

Ainsi, un corps étranger vérifiant cette inégalité ne saurait faire cesser le phénomène de la surfusion. C'est ce que l'on constate en général.

Au contraire, un corps étranger vérifiant l'inégalité

$$(A_{1,2} + A_{2,1}) - (A_{1,3} + A_{3,1}) < 0$$

jouerait de la propriété de provoquer la congélation d'une mince couche liquide, alors même que $\varphi_2 - \varphi_1$ serait positif, c'est-à-dire alors même que la température serait supérieure au point de congélation. Jamais l'expérience n'a présenté aux physiciens de semblables corps.

Entre les deux cas généraux caractérisés par les inégalités que nous venons d'écrire, il existe un cas particulier intéressant; c'est celui où l'on a

$$(31) \quad (A_{1,2} + A_{2,1}) - (A_{1,3} + A_{3,1}) = 0.$$

Dans ce cas, on a

$$\partial\Phi = (\varphi_2 - \varphi_1) \varepsilon D_2 \theta_{1,3} = (\varphi_2 - \varphi_1) \partial M_2.$$

Cette égalité conduit, nous l'avons dit, aux lois de la fusion telles qu'on les énonce en général en laissant de côté le phénomène de la surfusion. Ainsi, un corps qui vérifie l'égalité (31) peut faire cesser l'état de surfusion d'un liquide.

Connaissons-nous certains cas où cette égalité (31) soit vérifiée?

Elle est tout d'abord vérifiée dans le cas où le solide (3) introduit dans le liquide est identique avec le solide (2) auquel le liquide peut donner naissance par sa congélation. Mais elle est encore vérifiée dans un autre cas extrêmement intéressant.

Soient deux corps solides caractérisés par les indices (2) et (3); désignons par π_2 et π_3 leurs poids atomiques; dans un travail précédent ⁽¹⁾, nous avons été conduits à comparer les propriétés de ces corps dans le cas où

$$(33) \quad \pi_3 \varphi_3 = \pi_2 \varphi_2.$$

Nous avons montré alors que, dans les mêmes conditions, ces corps avaient même volume atomique, mêmes coefficients de dilatation, même coefficient de compressibilité, mêmes chaleurs spécifiques atomiques. Nous avons vu que leurs dissolutions présentaient certaines propriétés paradoxales, que M. Rüdorff avait constatées expérimentalement, et nous avons été amenés à conclure de cet ensemble d'analogies que les deux solides qui vérifient l'égalité (33) sont *isomorphes*.

⁽¹⁾ P. DUHEM, *Théorie du potentiel thermodynamique* (en cours de publication).

Cette conclusion peut s'énoncer de la manière suivante : poids atomiques égaux de corps isomorphes ont, dans les mêmes circonstances, le même potentiel thermodynamique; ou bien encore, à cause de l'égalité des volumes atomiques des corps isomorphes : volumes égaux de deux corps isomorphes ont, dans les mêmes conditions, le même potentiel thermodynamique.

Si donc, dans un système, on remplace un certain corps solide (2) par un autre corps isomorphe (3), le potentiel du système ne devra pas changer; en d'autres termes, ce potentiel ne change pas lorsqu'on remplace l'indice (2) par l'indice (3); en particulier, on aura

$$A_{1,2} + A_{2,1} = A_{1,3} + A_{3,1}.$$

Les corps isomorphes vérifient donc l'égalité (31). Par suite, on pourra faire cesser l'état de surfusion d'un corps en y jetant une parcelle d'un corps isomorphe à l'état solide.

On sait que M. Gernez a trouvé par l'expérience cette remarquable proposition. Il a montré qu'elle s'appliquait non seulement aux phénomènes de surfusion, mais encore aux phénomènes de sursaturation. Les raisonnements précédents peuvent s'appliquer textuellement aux phénomènes de sursaturation et servir à retrouver théoriquement la loi établie par M. Gernez. L'égalité (33) renferme donc toutes les propriétés qui caractérisent les corps isomorphes.

Nous n'examinerons pas plus longtemps les corrélations qui peuvent exister entre les changements d'état et les phénomènes capillaires. Toutes ces corrélations pourraient être étudiées par des raisonnements analogues à ceux que nous avons développés dans ce qui précède.

Les considérations que nous avons exposées dans ce Mémoire montrent que, grâce à la Thermodynamique, il est possible d'affranchir la théorie des phénomènes capillaires de l'hypothèse de l'attraction moléculaire; la théorie à laquelle on parvient reproduit tous les résultats obtenus par Gauss et Laplace, mais elle donne en même temps l'expression de la quantité de chaleur mise en jeu dans les phénomènes capillaires; elle permet de relier ceux-ci aux changements d'état, et, par ce nouveau rapprochement, elle explique dans tous leurs détails les phénomènes si singuliers de la surfusion, de la sursaturation et des retards d'ébullition.

L'application de la Thermodynamique aux phénomènes capillaires fournit donc une nouvelle preuve de la fécondité de cette Science, et de la puissance avec laquelle elle parvient à établir des liens d'étroite parenté entre certaines parties de la Physique qui semblent, au premier abord, s'occuper de phénomènes essentiellement différents. Les corrélations qu'elle découvre ne sont pas fondées sur des hypothèses plus ou moins plausibles; elles sont des conséquences rigoureuses du principe de l'équivalence et du principe de Carnot.

Les Mémoires de sir W. Thomson, en montrant comment le principe de Carnot s'applique aux phénomènes capillaires et relie ces phénomènes aux changements d'état, ont ouvert à la théorie de la capillarité une nouvelle voie à laquelle on peut, semble-t-il, appliquer ces paroles de Lamé : « Lorsqu'une branche de la Physique mathématique est ainsi parvenue à écarter tout principe douteux, toute hypothèse restrictive, elle entre réellement dans une phase nouvelle. Et cette phase paraît définitive, car la série historique, et en même temps rationnelle, des progrès accomplis, signale une tendance constante vers l'indépendance de toute loi préconçue ».
