P. DUHEM

# Applications de la thermodynamique aux phénomènes thermo-électriques et pyro-électriques

*Annales scientifiques de l'É.N.S. 3e série*, tome 2 (1885), p. 405-424

<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1885_3_2__405_0>

APPLICATIONS DE LA THERMODYNAMIQUE

AUX

# PHÉNOMÈNES THERMO-ÉLECTRIQUES

ET

# PYRO-ÉLECTRIQUES,

PAR P. DUHEM.

## PREMIÈRE PARTIE.

### PHÉNOMÈNES THERMO-ÉLECTRIQUES.

#### I. — Propositions fondamentales relatives au circuit ouvert.

Nous avons appliqué, dans un récent Ouvrage [1], les équations de la Thermodynamique à l'éclaircissement de quelques-unes des difficultés que présente l'étude de l'électricité statique ou du galvanisme. Dans cette étude, nous nous sommes limités au cas où tous les points des conducteurs étudiés sont à la même température. Nous allons chercher, en nous affranchissant de cette restriction, à compléter la théorie des phénomènes thermo-électriques et pyro-électriques.

Cette théorie reposera sur quelques propositions très simples que nous allons démontrer.

Envisageons tout d'abord un conducteur ouvert dont les deux extrémités, formées du même métal ou de métaux différents, soient à la même température, tandis que les parties intermédiaires sont formées par des métaux quelconques et sont à des températures quelconques.

---

(1) *Le potentiel thermodynamique et ses applications.* Paris, Hermann; 1886.

Supposons qu'une quantité d'électricité $dq$ décrive un élément de chemin à l'intérieur de ce conducteur. Elle engendre une quantité de chaleur $dQ$. *Si la température des diverses parties du système est supposée stationnaire,* cette quantité de chaleur est cédée à l'extérieur. L'entropie du système varie en même temps de $dS$. Si nous désignons par T la température absolue le long de l'élément de chemin parcouru par la charge électrique, et par $dN$ la transformation non compensée élémentaire accomplie par ce transport, nous aurons

$$\frac{dQ}{T} + dS = dN. \tag{1}$$

La condition d'équilibre s'obtient en exprimant que la modification considérée est réversible ou que $dN = 0$, ce qui donne

$$dQ = -dT\,dS. \tag{2}$$

Soient

$dU$ la variation de l'énergie interne du système;
P la pression externe, supposée normale, uniforme et constante, qui agit sur ce système;
$dv$ la quantité dont son volume augmente;
A l'équivalent calorifique du travail.

On aura

$$dQ = -d(U + APv).$$

Si nous désignons par $d\varpi$ le travail non compensé, c'est-à-dire l'expression

$$ET\,dN,$$

dans laquelle E désigne l'équivalent mécanique de la chaleur, nous aurons, au lieu de l'égalité (1), l'égalité

$$d\varpi = -d(EU + Pv) + ET\,dS, \tag{1'}$$

et, au lieu de l'égalité (2), l'égalité

$$d(EU + Pv) = ET\,dS. \tag{2'}$$

Supposons qu'on transporte la charge $dq$ d'un point M pris à une extrémité du conducteur en un point M' pris à l'autre extrémité du même conducteur. Le travail non compensé total qui sera effectué aura pour valeur

$$(1'') \qquad d\mathfrak{G} = -d(\mathrm{EU} + \mathrm{P}v) + \mathrm{E}\int_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}'} \mathrm{T}\, d\mathrm{S},$$

et, s'il y a équilibre, nous aurons

$$(2'') \qquad d(\mathrm{EU} + \mathrm{P}v) = \mathrm{E}\int_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}'} \mathrm{T}\, d\mathrm{S}.$$

Dans ces deux dernières formules, le symbole $d(\mathrm{EU} + \mathrm{P}v)$ représente l'accroissement total que subit la quantité $(\mathrm{EU} + \mathrm{P}v)$ lorsque la charge $dq$ passe du point M au point M′, tandis que $d\mathrm{S}$ représente l'augmentation que subit l'entropie du système lorsque la charge $dq$ décrit un élément de trajectoire au sein d'une portion de métal dont la température est T.

Supposons maintenant que *le conducteur considéré laisse passer l'électricité sans éprouver aucune modification permanente*. Nous pourrons calculer le terme $d(\mathrm{EU} + \mathrm{P}v)$ qui figure dans les formules (1″) et (2″).

En premier lieu, la température de chaque élément de volume étant supposée constante et cet élément de volume ne subissant aucun changement d'état, sa grandeur ne varie pas. On a donc $dv = 0$, et le terme à calculer se réduit à $\mathrm{E}\,d\mathrm{U}$.

Mais, d'autre part, la variation subie par l'énergie ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système; cette variation gardera la même valeur si, d'une autre manière, on fait passer la charge $dq$ du point M au point M′.

Supposons, par exemple, que nous fassions passer la charge $dq$ du point M au point M′ par un fil dont tous les points sont à la même température et qui laisse passer l'électricité sans éprouver de changement d'état. La quantité $\mathrm{E}\,d\mathrm{U}$ aura la même valeur que dans le cas précédent; mais, maintenant, nous pourrons calculer cette valeur.

En effet, le fil laissant passer l'électricité sans changement d'état, son volume ne varie pas, le travail externe est nul; $\mathrm{E}\,d\mathrm{U}$ représente donc le travail total effectué dans la modification dont il s'agit. Le travail total est la somme du travail compensé et du travail non compensé. Or nous avons indiqué ailleurs [1] les raisonnements qui permettent

---

[1] *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, IIIe Partie, Chap. I et III.

de déduire des seules lois de Coulomb l'expression du travail compensé et du travail non compensé produits par le déplacement d'une charge électrique $dq$ au sein d'un conducteur dont tous les points sont à la même température et qui laisse passer l'électricité sans éprouver de changement d'état. Voici les résultats qu'on peut déduire de ces raisonnements :

Soient

$V$ le niveau potentiel en M;
$V'$ le niveau potentiel en M';
$\varepsilon$ une constante qui dépend de l'unité choisie pour évaluer les charges électriques;
$\Theta$ une quantité qui dépend de la nature de la substance à l'intérieur de laquelle se trouve le point M;
$\Theta'$ une quantité analogue relative au point M'.

Le travail non compensé produit par le transport de la charge $dq$ du point M au point M' au travers du fil en question aura pour valeur

$$[(\varepsilon V + \Theta) - (\varepsilon V' + \Theta')]\, dq.$$

Soient H et H' deux quantités analogues à $\Theta$ et $\Theta'$. Le travail compensé aura pour valeur

$$(H - H')\, dq.$$

On aura donc

$$E\, dU = [(\varepsilon V' + \Theta' + H') - (\varepsilon V + \Theta + H)]\, dq.$$

D'après ce qui précède, l'équation (1''), qui donne le travail non compensé produit par le déplacement d'une charge $dq$ du point M au point M' peut s'écrire

$$d\mathcal{E} = [(\varepsilon V + \Theta + H) - (\varepsilon V' + \Theta' + H')]\, dq + E\int_{M}^{M'} T\, dS, \tag{3}$$

et la condition d'équilibre devient

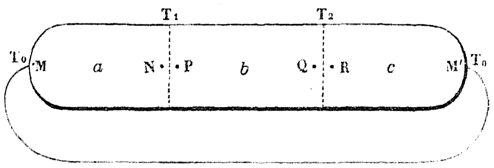
$$(\varepsilon V + \Theta + H) - (\varepsilon V' + \Theta' + H') + \frac{1}{dq} E\int_{M}^{M'} T\, dS = 0. \tag{4}$$

Ces égalités sont des conséquences des principes fondamentaux de la Théorie mécanique de la chaleur, joints aux lois données par Coulomb pour les actions mutuelles des corps électrisés. Pour en déduire quelques conséquences, cherchons à donner une forme plus explicite au terme

$$E \int_{M}^{M'} T\,dS.$$

Nous ne supposerons pas le conducteur homogène; mais, tout d'abord, nous le supposerons formé d'un nombre fini de substances différentes; pour fixer les idées, nous admettrons que le nombre de ces substances se réduise à trois, que nous désignerons par les lettres $a$, $b$, $c$ (*fig.* 1).

Fig. 1.




Nous désignerons par $T_0$ la température commune des parties extrêmes du conducteur; le point M sera supposé à l'intérieur du métal $a$, le point M' à l'intérieur du métal $c$. La valeur de la quantité H dépend de la nature du métal $a$ et de la température $T_0$; nous mettrons cette relation en évidence en remplaçant la lettre H par le symbole $H_a(T_0)$. De même nous remplacerons la quantité H' par le symbole $H_c(T_0)$.

Nous désignerons par $T_1$ la température de la soudure qui sépare le métal $a$ du métal $b$, et par $T_2$ la température de la soudure qui sépare le métal $b$ du métal $c$. Soient N et P deux points infiniment voisins de la première soudure, l'un à l'intérieur du métal $a$, l'autre à l'intérieur du métal $b$. D'après un raisonnement exposé ailleurs [1], la charge $dq$ passant du point N au point P fournit à l'intégrale qu'il s'agit de calculer un terme qui a pour valeur

$$ET_1\,dS + [H_b(T_1) - H_a(T_1)]\,dq.$$

Soient de même Q et R deux points infiniment voisins de la seconde soudure, l'un à l'intérieur du métal $b$, l'autre à l'intérieur du métal $c$.

(1) *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, III$^e$ Partie, Ch. I, § I.

La charge $dq$, passant du point Q au point R, fournit à l'intégrale qu'il s'agit de calculer un terme qui a pour valeur

$$ET_2\, dS = [H_c(T_2) - H_b(T_2)]\, dq.$$

On a donc

$$(5)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{dq} E \int_M^{M'} T\, dS = {} & \frac{1}{dq} E \int_M^N T\, dS + \frac{1}{dq} E \int_P^Q T\, dS + \frac{1}{dq} E \int_R^{M'} T\, dS \\ & - H_a(T_1) + H_b(T_1) - H_b(T_2) + H_c(T_2). \end{aligned} \right.$$

La partie de la trajectoire décrite par la charge $dq$ qui est relative à chacune des intégrales qui figure au second membre est décrite tout entière à l'intérieur d'un seul métal dont les divers points sont à des températures différentes. Il nous reste donc à évaluer l'intégrale

$$E \int T\, dS$$

relative au déplacement d'une charge $dq$ à l'intérieur d'un corps homogène dont la température varie d'un point à un autre.

La variation $dS$ est évidemment de l'ordre de grandeur du produit de la charge transportée $dq$ par le chemin $ds$ que cette charge parcourt; elle s'annule, comme nous l'avons vu ailleurs (¹), si la température est constante le long de l'élément $ds$. On peut donc écrire

$$dS = \lambda \frac{dT}{ds}\, ds\, dq.$$

Supposons que la charge $dq$ soit transportée le long de la trajectoire du point d'affixe $s_0$ au point d'affixe $s_1$. L'entropie variera de

$$dS = dq \int_{s_0}^{s_1} \lambda \frac{dT}{ds}\, ds.$$

Supposons que les points d'affixes $s_0$ et $s_1$ soient à la même température; entre ces deux points, plaçons un fil de même substance que le conducteur considéré et ayant la même température en tous ses points; supposons que l'on fasse revenir la charge $dq$ du point $s_1$ au

(¹) *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, IIIᵉ Partie, Ch. I, § I.

point $s_0$ suivant ce fil ; nous savons que, dans cette modification, l'entropie du système ne variera pas. La variation totale subie par l'entropie du système est donc identique à la variation subie par l'entropie durant la première modification. Or, après l'ensemble des deux modifications, l'état final du système est identique à son état initial; la variation de l'entropie est nulle; par conséquent, la variation de l'entropie durant la première modification est aussi égale à zéro.

En d'autres termes, si les points $s_0$ et $s_1$ sont à la même température,

$$\int_{s_0}^{s_1} \lambda \frac{dT}{ds} ds = 0,$$

ce qui exige que, pour une substance déterminée, $\lambda$ soit une fonction de la température seule, cette fonction pouvant d'ailleurs être différente pour des substances différentes.

Si nous désignons par $\mu(T)$ une fonction de la température dont la forme dépend de la substance étudiée, nous pourrons poser

$$ET\lambda = \mu(T).$$

Nous aurons alors

$$ET\, dS = \mu(T)\, dT\, dq$$

et, par conséquent,

$$(6) \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{dq} E \int_M^N T\, dS &= \int_{T_0}^{T_1} \mu_a(T)\, dT, \\ \frac{1}{dq} E \int_P^Q T\, dS &= \int_{T_1}^{T_2} \mu_b(T)\, dT, \\ \frac{1}{dq} E \int_R^{M'} T\, dS &= \int_{T_2}^{T_0} \mu_c(T)\, dT. \end{aligned} \right.$$

Les équations (5) et (6) permettent d'écrire, lorsque le conducteur est formé d'un nombre limité de substances séparément homogènes, trois par exemple,

$$\begin{aligned} \frac{1}{dq} E \int_M^{M'} T\, dS = &- H_a(T_1) + H_b(T_1) - H_b(T_2) + H_c(T_2) \\ &+ \int_{T_0}^{T_1} \mu_a(T)\, dT + \int_{T_1}^{T_2} \mu_b(T)\, dT + \int_{T}^{T_0} \mu_c(T)\, dT. \end{aligned}$$

Cette expression manque de symétrie. Nous pourrons la rendre plus symétrique en ajoutant aux deux membres

$$\mathrm{H} - \mathrm{H}' = \mathrm{H}_a(\mathrm{T}_0) - \mathrm{H}_c(\mathrm{T}_0)$$

Nous aurons alors, en effet,

$$(7)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{1}{dq}\mathrm{E}\int_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}'}\mathrm{T}\,d\mathrm{S} - (\mathrm{H}'-\mathrm{H}) = {} & \int_{\mathrm{T}_0}^{\mathrm{T}_1}\mu_a(\mathrm{T})\,d\mathrm{T} - [\mathrm{H}_a(\mathrm{T}_1) - \mathrm{H}_a(\mathrm{T}_0)] \\ & + \int_{\mathrm{T}_1}^{\mathrm{T}_2}\mu_b(\mathrm{T})\,d\mathrm{T} - [\mathrm{H}_b(\mathrm{T}_2) - \mathrm{H}_b(\mathrm{T}_1)] \\ & + \int_{\mathrm{T}_2}^{\mathrm{T}_0}\mu_c(\mathrm{T})\,d\mathrm{T} - [\mathrm{H}_c(\mathrm{T}_0) - \mathrm{H}_c(\mathrm{T}_2)]. \end{aligned}\right.$$

Cette égalité, mise sous cette forme, s'étend aisément au cas où la nature du conducteur varierait d'une manière continue; soit $x$ un paramètre variant d'une manière continue et définissant la nature du conducteur en un point; les fonctions $\mu$ et H deviendraient des fonctions des deux variables T et $x$; $\mathrm{T}_1$ se rapprochant indéfiniment de $\mathrm{T}_0$, la différence

$$\mathrm{H}(\mathrm{T}_1) - \mathrm{H}(\mathrm{T}_0)$$

deviendrait

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{T}}\mathrm{H}(x, \mathrm{T})\,d\mathrm{T},$$

et l'on aurait

$$\frac{1}{dq}\mathrm{E}\int_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}'}\mathrm{T}\,d\mathrm{S} - (\mathrm{H}'-\mathrm{H}) = \int_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}'}\mu(x, \mathrm{T})\,d\mathrm{T} - \int_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}'}\frac{\partial\,\mathrm{H}(x, \mathrm{T})}{\partial \mathrm{T}}\,d\mathrm{T}.$$

D'ailleurs on a

$$\mathrm{H}' - \mathrm{H} = \int_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}'}\frac{\partial\,\mathrm{H}(x, \mathrm{T})}{\partial x}\,dx + \int_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}'}\frac{\partial\,\mathrm{H}(x, \mathrm{T})}{\partial \mathrm{T}}\,d\mathrm{T}.$$

Si donc on pose

$$h(x, \mathrm{T}) = \frac{\partial\,\mathrm{H}(x, \mathrm{T})}{\partial x},$$

on aura

$$(8)\qquad \frac{1}{dq}\mathrm{E}\int_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}'}\mathrm{T}\,d\mathrm{S} = \int_{\mathrm{M}}^{\mathrm{M}'}[\mu(x, \mathrm{T})\,d\mathrm{T} + h(x, \mathrm{T})\,dx].$$

Les égalités (3), (4), (7) et (8) conduisent aux résultats suivants :

Si le conducteur est formé d'un certain nombre de substances différentes, trois par exemple, le travail non compensé produit par le passage d'une charge $dq$ d'une extrémité M à une autre extrémité M′ a pour valeur

$$(9)\quad \left\{\begin{aligned} d\mathfrak{T} = \Big\{ (\varepsilon V + \Theta) - (\varepsilon V' + \Theta') &- [H_a(T_1) - H_a(T_0)] + \int_{T_0}^{T_1} \mu_a(T)\, dT \\ &- [H_b(T_1) - H_b(T_2)] + \int_{T_1}^{T_2} \mu_b(T)\, dT \\ &- [H_c(T_0) - H_c(T_2)] + \int_{T_2}^{T_0} \mu_c(T)\, dT \Big\}\, dq, \end{aligned}\right.$$

et la condition d'équilibre est la suivante :

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} (\varepsilon V + \Theta) - (\varepsilon V' + \Theta') = &\int_{T_0}^{T} \mu_a(T)\, dT - [H_a(T_1) - H_a(T_0)] \\ &+ \int_{T_1}^{T_2} \mu_b(T)\, dT - [H_b(T_2) - H_b(T_1)] \\ &+ \int_{T_2}^{T_0} \mu_c(T)\, dT - [H_c(T_0) - H_c(T_2)]. \end{aligned}\right.$$

Lorsque la constitution du corps varie d'une manière continue, ces égalités sont remplacées par les suivantes :

$$(11)\quad d\mathfrak{T} = \Big\{ (\varepsilon V + \Theta + H) - (\varepsilon V' + \Theta' + H') + \int_{M}^{M'} [\mu(x, T)\, dT + h(x, T)\, dx] \Big\}\, dq,$$

$$(12)\quad (\varepsilon V + \Theta) - (\varepsilon V' + \Theta') = H' - H - \int_{M}^{M'} [\mu(x, T)\, dT + h(x, T)\, dx].$$

Ces résultats dérivent tous de l'application des principes de la Thermodynamique aux seules lois de Coulomb.

Bornons-nous, pour le moment, au cas où la nature du conducteur présente des discontinuités, et désignons par $\mathcal{E}$ le second membre de l'égalité (10), qui pourra s'écrire alors

$$(10')\qquad (\varepsilon V + \Theta) - (\varepsilon V' + \Theta') = \mathcal{E}.$$

Si les deux métaux qui terminent le conducteur étaient directement au contact, à la température $T_0$, la condition d'équilibre électrique entre ces métaux serait

$$(\varepsilon V + \Theta) - (\varepsilon V' + \Theta') = 0. \tag{13}$$

La différence de niveau potentiel qui existe entre les deux métaux n'est donc pas la même dans les deux cas.

Dans le second cas, si l'on mettait les deux métaux en communication respectivement avec les deux plateaux d'un condensateur, ces deux plateaux, supposés de même nature, resteraient au même niveau potentiel; dans le premier cas, il s'établirait entre ces deux plateaux une différence de niveau potentiel égale à $\frac{\mathcal{E}}{\varepsilon}$. Telles sont les conséquences générales qu'on peut déduire de l'application des seules lois de Coulomb au problème qui nous occupe.

Nous discuterons plus loin ces conséquences.

### II. — Propositions fondamentales relatives au circuit fermé.

Si l'on ferme le circuit en réunissant les deux extrémités supposées à la température $T_0$ soit directement, soit par un fil dont tous les points sont à la température $T_0$, l'incompatibilité des deux conditions (10′) et (13) montre que, si $\mathcal{E}$ n'est pas égal à zéro, l'équilibre sera impossible. Le circuit deviendra alors, au bout d'un certain temps, le siège d'un courant stationnaire dont il faut déterminer la grandeur.

Cette détermination résulte de la proposition suivante :

*La force électromotrice, qui, dans le circuit fermé, tend à faire marcher le courant dans la direction qu'au* § I *nous avons fait suivre à la charge dq a pour valeur* $\mathcal{E}$.

La démonstration de cette proposition ne repose pas seulement sur les lois de Coulomb; elle suppose encore deux autres propositions, qui nous ont déjà servi ailleurs à établir la relation qui existe entre la différence de niveau potentiel aux bornes d'une pile ouverte et la force électromotrice d'une pile fermée.

La première de ces propositions est une pure hypothèse; elle s'énonce de la manière suivante [1] :

*Soit un système composé de courants fermés, uniformes, constants et immobiles. Un des conducteurs qui constituent ce système est traversé par un courant d'intensité* I. *Pendant le temps dt, une portion déterminée de ce conducteur est le siège d'une modification déterminée et, en même temps, elle est traversée, dans un sens déterminé, par une quantité d'électricité* I *dt. Le travail compensé et le travail non compensé effectués, pendant le temps dt, dans la portion considérée du conducteur, sont égaux respectivement au travail compensé et au travail non compensé qui seraient effectués si cette portion du conducteur subissait la même modification et si en même temps on déplaçait virtuellement, dans le sens du courant, au travers de ce conducteur, une charge* $dq = \mathrm{I}\,dt$, *toutes les autres charges que renferme le système demeurant immobiles.*

La seconde proposition est une généralisation de la loi expérimentale trouvée par Joule pour les conducteurs homogènes dont tous les points sont à la même température; elle s'énonce ainsi [2] :

*Le travail non compensé produit pendant l'unité de temps dans un segment de conducteur traversé par un courant d'intensité* I, *au sein d'un système formé de corps immobiles traversés par des courants fermés, uniformes, constants, invariables de forme et de position, est égal au produit de la résistance* R *du conducteur par le carré de l'intensité du courant.*

Ces deux lemmes nous donnent immédiatement la démonstration de la proposition que nous voulons établir.

D'après le premier de ces lemmes, le travail non compensé produit dans le circuit pendant le temps $dt$ se déduit de la formule (9) en supposant que le point M′ soit relié avec le point M par un fil formé par exemple du métal $a$, et dont tous les points sont à la même température. On a alors

$$\varepsilon V + \Theta = \varepsilon' V' + \Theta'$$

et, par conséquent,

$$d\mathfrak{T} = \mathcal{E}\mathrm{I}\,dt.$$

---

(1) *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, IIIe Partie, Chap. III, § II.

(2) *Le potentiel thermodynamique et ses applications* (*Ibid.*).

D'autre part, d'après le second lemme, si l'on désigne par R la résistance du circuit fermé, on aura

$$d\mathfrak{T} = RI^2\,dt.$$

La comparaison de ces deux valeurs de $d\mathfrak{T}$ donne immédiatement

$$(14) \qquad \mathcal{E} = RI,$$

relation qui démontre la proposition qu'on avait en vue d'établir.

Les lemmes précédents permettent également d'étudier le dégagement de chaleur qu'un courant détermine dans une portion de conducteur dont les points sont à des températures différentes; nous avons étudié ailleurs les lois du dégagement de chaleur produit au voisinage des soudures, dégagement de chaleur qui a été découvert par Peltier; nous nous contenterons donc d'étudier ici le dégagement de chaleur produit dans un conducteur homogène.

Considérons un élément de longueur de ce conducteur. Pendant le temps $dt$, il est traversé par une quantité d'électricité $I\,dt$. Soit $dQ$ la quantité de chaleur dégagée pendant ce temps dans cet élément.

D'après l'égalité (1), on a

$$\begin{aligned} dQ &= -T\,dS + T\,dN \\ &= A(d\mathfrak{T} - ET\,dS). \end{aligned}$$

D'après le premier lemme, la valeur de $ET\,dS$ est celle que nous avons calculée au § I :

$$ET\,dS = I\mu(T)\,dT\,dt.$$

D'après le second lemme, si l'on désigne par $dR$ la résistance de la portion de conducteur considérée, on a

$$d\mathfrak{T} = I^2\,dR\,dt.$$

On a donc

$$(15) \qquad dQ = AI^2\,dR\,dt - AI\mu(T)\,dT\,dt.$$

Le premier terme représente la quantité de chaleur dégagée d'après la loi de Joule. Le second terme représente un dégagement de chaleur complémentaire qui a été découvert par Sir W. Thomson; ce dégagement de chaleur est proportionnel à l'intensité du courant; il change de signe lorsque le courant change de sens; il s'annule si la température est la même en tous les points du conducteur.

### III. — Circonstances dans lesquelles les phénomènes thermo-électriques peuvent se produire.

Cherchons les circonstances dans lesquelles la force électromotrice $\mathcal{E}$ peut être différente de zéro, et où, par conséquent, le circuit fermé sera le siège d'un courant.

Supposons, en premier lieu, le circuit fermé formé d'un seul métal dont la température varie d'un point à un autre. Dans ce cas la force électromotrice a pour valeur

$$\mathcal{E}=\int_{T_0}^{T_0}\mu(T)\,dT-[H(T_0)-H(T_0)],$$

quantité qui est identiquement nulle. Donc *le seul état permanent qui puisse s'établir sur un circuit fermé formé d'un seul métal dont les divers points ont des températures différentes est l'état d'équilibre.*

Envisageons un circuit fermé formé de plusieurs métaux séparément homogènes, trois par exemple, et supposons que toutes les soudures soient à la même température; la force électromotrice a, en général, pour valeur

$$\begin{aligned}\mathcal{E}= & \int_{T_0}^{T_1}\mu_a(T)\,dT-[H_a(T_1)-H_a(T_0)]\\ & +\int_{T_1}^{T_2}\mu_b(T)\,dT-[H_b(T_2)-H_b(T_1)]\\ & +\int_{T_2}^{T_0}\mu_c(T)\,dT-[H_c(T_0)-H_c(T_2)]\end{aligned}$$

Si l'on a

$$T_0=T_1=T_2,$$

on trouve immédiatement

$$\mathcal{E} = 0.$$

Ainsi, *dans un circuit formé de plusieurs métaux dont toutes les soudures sont à la même température, le seul état permanent qui puisse s'établir, c'est l'état d'équilibre.*

Lorsque les soudures d'une chaîne formée de plusieurs métaux sont à des températures différentes, l'équilibre électrique est-il possible sur cette chaîne? Pour simplifier les raisonnements, supposons la chaîne formée seulement de deux métaux, le métal $a$ et le métal $c$ étant identiques. La question à résoudre est la suivante : La quantité $\mathcal{E}$, déterminée par la relation

$$(16) \qquad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{E} = & \int_{T_1}^{T_2} \mu_b(T)\,dT - [H_b(T_2) - H_b(T_1)] \\ & + \int_{T_2}^{T_1} \mu_a(T)\,dT - [H_a(T_1) - H_a(T_2)], \end{aligned} \right.$$

peut-elle être égale à zéro?

Pour décider si l'égalité

$$\mathcal{E} = 0$$

est possible, nous devrons tenir compte de l'égalité qui exprime que, tandis qu'une charge électrique $dq$ parcourt tout le circuit fermé, l'entropie du système ne varie pas. Cette égalité se déduit aisément de ce qui précède.

Lorsque la charge $dq$ traverse la soudure à la température $T_1$, du métal $a$ au métal $b$, l'entropie du système augmente de

$$\frac{A}{T_1}[H_b(T_1) - H_a(T_1)]\,dq.$$

Lorsque la charge $dq$ parcourt ensuite le métal $b$, l'entropie augmente de

$$A\,dq \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mu_b(T)}{T}\,dT.$$

Lorsque, en troisième lieu, la charge $dq$ traverse la soudure à la température $T_2$ du métal $b$ au métal $a$, l'entropie augmente de

$$\frac{A}{T_2}[H_a(T_2) - H_b(T_2)]\,dq.$$

Lorsque, enfin, la charge $dq$ parcourt le métal $a$ pour revenir à son point de départ, l'entropie croît de

$$A\,dq\int_{T_2}^{T_1}\frac{\mu_a(T)}{T}\,dT.$$

L'égalité qui exprime que l'entropie ne varie pas est donc la suivante :

$$(17)\qquad \left\{\begin{aligned} &\int_{T_1}^{T_2}\frac{\mu_a(T)}{T}\,dT - \left[\frac{H_a(T_2)}{T_2} - \frac{H_a(T_1)}{T_1}\right]\\ &-\int_{T_1}^{T_2}\frac{\mu_b(T)}{T}\,dT + \left[\frac{H_b(T_2)}{T_2} - \frac{H_b(T_1)}{T_1}\right] = 0.\end{aligned}\right.$$

Cette égalité doit avoir lieu, quelle que soit $\mathcal{E}$. Si l'on veut, en outre, que $\mathcal{E} = 0$, on devra avoir

$$(17)\qquad \left\{\begin{aligned} &\int_{T_1}^{T_2}\mu_a(T)\,dT - [H_a(T_2) - H_a(T_1)]\\ &-\int_{T_1}^{T_2}\mu_b(T)\,dT + [H_b(T_2) - H_b(T_1)] = 0.\end{aligned}\right.$$

Ces deux égalités peuvent-elles avoir lieu, quelles que soient les températures $T_2$ et $T_1$? Dans ce cas, les égalités

$$(19)\qquad \frac{\mu_a(T)}{T} - \frac{\mu_b(T)}{T} = \frac{d}{dT}\left[\frac{H_a(T)}{T} - \frac{H_b(T)}{T}\right],$$

$$(20)\qquad \mu_a(T) - \mu_b(T) = \frac{dH_a(T)}{dT} - \frac{dH_b(T)}{dT},$$

qu'on obtient en les différentiant soit par rapport à $T_2$, soit par rapport à $T_1$, doivent avoir lieu, quel que soit T.

Si l'on tient compte de l'égalité (20), l'égalité (19) donne

$$H_a(T) = H_b(T), \tag{21}$$

et l'égalité (20) devient alors

$$\mu_a(T) = \mu_b(T). \tag{22}$$

L'égalité (21) signifie que la quantité de chaleur que l'électricité dégage, en vertu du phénomène de Peltier, en passant du métal $a$ au métal $b$, est nulle à toute température; l'égalité (22) signifie que le dégagement de chaleur qui constitue le phénomène de Thomson a identiquement la même valeur pour les deux métaux; ces conditions ne seront pas réalisées en général si les deux métaux sont différents. Donc, *sur une chaîne bimétallique dont les soudures sont à des températures différentes, l'équilibre n'est possible que pour des systèmes particuliers de valeurs des températures des deux soudures.*

En général, le système deviendra le siège d'un courant permanent; c'est la force électromotrice de ce courant thermo-électrique qu'il s'agit maintenant d'étudier.

## IV. — Formules de Sir W. Thomson et de M. Clausius.

Sir W. Thomson (1) et M. Clausius (2) ont cherché les premiers la relation qui lie la force électromotrice d'un couple thermo-électrique aux températures des deux soudures.

M. Clausius admet que l'on peut appliquer le théorème de Carnot au dégagement de chaleur produit aux deux soudures en vertu des

---

(1) Sir W. THOMSON, *On a mechanical theory of thermo-electric currents* (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. III, p. 529). — *On the dynamical theory of heat. Thermo-electric currents* (*Edimbourg Royal Society Trans.*, XXI, p. 123; 1857. — *Edimb. Roy. Soc. Proc.*, t. III, p. 91; 1857).

(2) R. CLAUSIUS, *Sur l'application de la Théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes thermo-électriques* (*Poggendorff's Annalen*, t. XC, p. 513. — *Théorie mécanique de la chaleur*, traduit par Folie, t. II, p. 126).

lois découvertes par Peltier; il admet en outre que la force électromotrice du couple est proportionnelle à la différence de ces deux dégagements de chaleur. Il arrive alors à la conclusion suivante :

« Dans toute chaîne composée de deux substances homogènes, la force électromotrice doit être proportionnelle à la différence de température qui a lieu entre les deux contacts, ce que l'on peut regarder en général comme la règle dans le cas où les différences de température ne sont pas trop considérables..... Néanmoins, à elle seule, elle ne représente pas les phénomènes avec une exactitude complète; en analysant ceux-ci, surtout dans le cas où il se présente de hautes températures, on trouve en effet des écarts notables qui montrent que, dans la production de ces phénomènes, il y a des circonstances accessoires qui agissent, et dont il n'a pas été tenu compte dans la déduction de ces expressions. Ce fait se manifeste surtout dans une chaîne composée de fer et de cuivre : on sait que, lorsqu'on échauffe progressivement l'un des contacts, l'intensité du courant, au lieu d'augmenter constamment, décroît à partir d'une certaine température, et qu'à la chaleur rouge il y a même renversement du courant [1] ».

Sir W. Thomson a adopté le même point de départ que M. Clausius; mais, au lieu d'appliquer le théorème de Carnot au seul dégagement de chaleur découvert par Peltier, il a fait entrer en ligne de compte le dégagement de chaleur analogue qui se produit entre deux parties inégalement chaudes d'un même métal. Il a établi ainsi des formules qui ne rencontrent plus dans l'expérience aucune contradiction.

Mais la voie suivie dans l'établissement de ces formules permet de douter si elles représentent des lois exactes, quelle que soit la grandeur de la force électromotrice, ou bien si elles représentent seulement des lois limites exactes pour les forces électromotrices infiniment faibles, et plus ou moins approchées pour les forces électromotrices de grandeur finie. Les propositions établies dans les paragraphes précédents vont nous permettre de démontrer que les formules de Sir W. Thomson sont exactes, quelle que soit la valeur de la force électromotrice.

La force électromotrice est donnée par l'égalité (16).

(1) CLAUSIUS, *Théorie mécanique de la chaleur*, trad. Folie, t. II, p. 150.

Posons

$$(23)\qquad \begin{cases} \mathfrak{F}_a(\mathrm{T}) = \mu_a(\mathrm{T}) - \dfrac{d\mathrm{H}_a(\mathrm{T})}{d\mathrm{T}}, \\ \mathfrak{F}_b(\mathrm{T}) = \mu_b(\mathrm{T}) - \dfrac{d\mathrm{H}_b(\mathrm{T})}{d\mathrm{T}}. \end{cases}$$

L'égalité (16) pourra être remplacée par la suivante :

$$(24)\qquad \mathcal{E} = \int_{\mathrm{T}_1}^{\mathrm{T}_2} [\mathfrak{F}_b(\mathrm{T}) - \mathfrak{F}_a(\mathrm{T})]\, d\mathrm{T}.$$

Mais l'égalité (17), qui exprime que l'entropie demeure invariable, a lieu quelles que soient les températures $\mathrm{T}_1$ et $\mathrm{T}_2$. On a donc, quel que soit T,

$$(19)\qquad \frac{\mu_a(\mathrm{T})}{\mathrm{T}} - \frac{d}{d\mathrm{T}}\frac{\mathrm{H}_a(\mathrm{T})}{\mathrm{T}} = \frac{\mu_b(\mathrm{T})}{\mathrm{T}} - \frac{d}{d\mathrm{T}}\frac{\mathrm{H}_b(\mathrm{T})}{\mathrm{T}},$$

ce qui peut s'écrire, en vertu des égalités (23),

$$\mathfrak{F}_a(\mathrm{T}) + \frac{\mathrm{H}_a(\mathrm{T})}{\mathrm{T}} = \mathfrak{F}_b(\mathrm{T}) + \frac{\mathrm{H}_b(\mathrm{T})}{\mathrm{T}}.$$

L'égalité (24) devient alors

$$(25)\qquad \mathcal{E} = \int_{\mathrm{T}_1}^{\mathrm{T}_2} \frac{\mathrm{H}_a(\mathrm{T}) - \mathrm{H}_b(\mathrm{T})}{\mathrm{T}}\, d\mathrm{T}.$$

C'est la formule de Sir W. Thomson.

Tous les Traités de Physique exposent les conséquences que Sir W. Thomson a déduites de cette formule au moyen de considérations géométriques très simples ; il est donc inutile que nous nous y arrêtions ici. Nous allons chercher seulement quelles conséquences on peut en déduire si l'on néglige le dégagement de chaleur qui constitue le phénomène de Thomson, comme M. Clausius l'a fait dans son Mémoire sur les courants thermo-électriques.

Si l'on suppose nul le dégagement de chaleur qui constitue le phénomène de Thomson, on a

$$\mu_a(T) = 0,$$
$$\mu_b(T) = 0.$$

L'égalité (19) devient alors

$$\frac{d}{dT}\frac{H_a(T) - H_b(T)}{T} = 0,$$

ou bien, en désignant par L une constante particulière aux deux métaux $a$ et $b$,

$$H_a(T) - H_b(T) = LT. \tag{26}$$

L'égalité (25) devient alors

$$\mathcal{E} = L(T_2 - T_1). \tag{27}$$

L'égalité (26) exprime que le dégagement de chaleur qui se produit, conformément à la découverte de Peltier, lorsque l'électricité passe du métal $a$ au métal $b$ ou inversement, est proportionnelle à la température absolue du contact; l'égalité (27) montre que la force électromotrice du couple est proportionnelle à la différence de température des deux soudures. Lors donc qu'on se place dans les conditions que M. Clausius a supposées réalisées, on retrouve les résultats obtenus par ce physicien.

Les raisonnements précédents permettent donc de donner une théorie complète des phénomènes thermo-électriques. Pour trouver la différence de niveau potentiel qui existe aux deux extrémités d'une chaîne thermo-électrique ouverte, nous avons fait usage de propositions dont la démonstration suppose exclusivement les principes fondamentaux de la Thermodynamique et les lois des actions entre corps électrisés découvertes par Coulomb; c'est seulement pour établir le relation, admise par tous les physiciens, qui lie cette différence de niveau à la force électromotrice du circuit fermé, que nous avons eu à invoquer deux autres principes. Nous pensons que cette marche, analogue à celle que nous avons suivie, dans un autre travail, pour étudier la force électromotrice de la pile voltaïque, ne saurait laisser de doute sur l'exactitude des résultats obtenus. Il nous reste à montrer que cette méthode permet d'expliquer certains phénomènes dont la théorie n'ait pas encore été abordée ; c'est ce que nous ferons dans la seconde Partie de ce Mémoire, en étudiant les phénomènes pyro-électriques.