

JOURNAL
DE
MATHÉMATIQUES

PURES ET APPLIQUÉES

FONDÉ EN 1836 ET PUBLIÉ JUSQU'EN 1874

PAR JOSEPH LIOUVILLE

R. CLAUSIUS

Sur diverses formes facilement applicables, qu'on peut donner aux équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur

Journal de mathématiques pures et appliquées 2^e série, tome 10 (1865), p. 361-400.

http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1865_2_10__361_0



NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Gallica de la Bibliothèque nationale de France
<http://gallica.bnf.fr/>

et catalogué par Mathdoc
dans le cadre du pôle associé BnF/Mathdoc
<http://www.numdam.org/journals/JMPA>

SUR

DIVERSES FORMES FACILEMENT APPLICABLES,
qu'on peut donner aux équations fondamentales de la théorie
mécanique de la chaleur [*];

PAR M. R. CLAUSIUS.

TRADUIT DE L'ALLEMAND PAR M. H.-F. BESSARD.

Dans mes précédents Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur, je me suis essentiellement proposé d'établir la théorie sur une base sûre, en m'attachant surtout à ramener le second théorème principal, beaucoup plus difficile à saisir que le premier, à sa forme la plus simple et la plus générale, et en cherchant à en donner une démonstration rigoureuse. Je n'ai fait d'applications spéciales que lorsqu'elles me paraissaient utiles comme exemples, ou qu'elles présentaient un intérêt pratique particulier.

Plus la vérité des principes de la théorie mécanique de la chaleur est reconnue, plus on voit se marquer davantage la tendance à l'appliquer aux phénomènes les plus divers, tant physiques que mécaniques. Les équations différentielles qui s'y présentent devant être traitées un peu différemment que les équations différentielles ordinaires de forme analogue, les calculs présentent souvent des difficultés assez graves pouvant occasionner des erreurs. C'est pourquoi j'ai cru rendre

[*] Communiqué à la Société des Sciences naturelles de Zürich, le 24 avril 1865, et publié dans son *Bulletin trimestriel*, vol. X, p. 1, ainsi que dans les *Annales de Pogendorff*, vol. CXXV, p. 353.

un service aux physiciens et aux mécaniciens, en ramenant les équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur à d'autres formes, se rapportant à des suppositions spéciales, formes sous lesquelles elles sont immédiatement applicables aux divers cas spéciaux, et sont par conséquent plus commodes dans les applications que sous leur forme générale.

§ 1. Toute la théorie mécanique de la chaleur repose sur deux théorèmes principaux, celui de l'équivalence de la chaleur et du travail, et celui de l'équivalence des transformations.

Pour exprimer analytiquement le premier théorème, nous supposons qu'un corps quelconque change d'état, et nous considérons la quantité de chaleur qui doit lui être communiquée pendant ce changement. Désignons-la par Q , et admettons qu'elle soit positive si le corps en question la reçoit, et négative s'il la donne aux corps extérieurs. L'élément dQ de cette chaleur reçue par le corps, correspondant à un changement d'état infiniment petit, est exprimé par l'équation

$$(I) \quad dQ = dU + A dW,$$

dans laquelle U représente la quantité que j'ai introduite en 1850 dans la théorie de la chaleur, et que j'ai définie : la somme de la chaleur restée libre, et de celle qui a été employée à effectuer du travail intérieur [*].

W. Thomson proposa plus tard de désigner cette grandeur par le nom d'énergie [**]; j'ai aussi accepté cette dénomination, la considérant comme heureusement choisie. Je crois cependant que l'on peut se réserver d'employer l'expression *contenu de chaleur et d'œuvre*, dans les cas où l'on veut distinguer les deux parties de la grandeur U ; cette expression rend ma définition primitive sous une forme un peu plus simple. La lettre W représente le travail extérieur effectué pendant le

[*] *Annales de Poggendorff*, vol. LXXIX, p. 385, et Collection de mes Mémoires, I^{re} partie, p. 83.

[**] *Philosophical Magazine*, 4^e série, vol. IX, p. 523.

changement d'état du corps, et le coefficient A la quantité de chaleur équivalant à l'unité de travail, ou, plus simplement, l'*équivalent calorifique du travail*. D'après cela, le produit AW n'est que le travail extérieur, mesuré en unités calorifiques, ou, plus brièvement, l'*œuvre extérieure*, d'après une dénomination plus commode que j'ai proposée [*].

Si, pour plus de brièveté, on représente l'œuvre extérieure par une seule lettre, en écrivant

$$AW = w,$$

[*] Je profiterai de cette occasion pour donner quelques éclaircissements sur les dénominations que j'ai proposées dans un appendice à ma collection de Mémoires. Il est très-incommode, dans toute exposition de la théorie mécanique de la chaleur, que la chaleur et le travail mécanique soient évalués au moyen d'unités différentes; car ainsi l'on ne peut pas dire simplement « somme de chaleur et de travail, différence de chaleur et de travail », mais on est obligé de recourir à des expressions plus compliquées comme « somme de la chaleur et de la quantité de chaleur équivalant au travail », ou « somme du travail et de la quantité de travail équivalant à la chaleur ». C'est pourquoi j'ai proposé d'introduire encore une seconde grandeur en sus du travail évalué au moyen de l'unité mécanique ordinaire, et qui représente le *travail mesuré en unités calorifiques ou calories*, c'est-à-dire l'expression numérique du travail obtenue en prenant comme unité de travail la quantité de travail équivalant à une unité de chaleur. C'est pour cette grandeur que j'ai proposé le nom d'*œuvre* (*Werk*).

Si l'on considère l'œuvre effectuée lors d'un changement d'état quelconque d'un corps, il faut y distinguer l'œuvre intérieure et l'œuvre extérieure. J'ai appelé *contenu d'œuvre* du corps, l'œuvre intérieure totale qui a dû être effectuée pour l'amener à son état actuel. Il est à remarquer qu'on ne peut en obtenir la valeur qu'en déterminant l'œuvre intérieure qui a dû être effectuée pour que le corps passât d'un état initial quelconque à l'état actuel. On pourra donc indiquer le contenu d'œuvre, soit en n'y comprenant que l'œuvre effectuée à partir de cet état initial, soit en ajoutant encore une constante indéterminée représentant l'œuvre déjà contenue dans le corps à cet état initial.

Il en est naturellement de même de l'*énergie*, qui se compose du contenu d'œuvre et du contenu de chaleur. On ne peut la déterminer qu'en considérant l'accroissement qu'elle doit prendre lorsque le corps passe d'un état initial quelconque à son état actuel. En indiquant l'énergie, on pourra, ou se borner à cet accroissement compté à partir de l'état initial donné, ou lui ajouter encore une constante indéterminée représentant l'énergie du corps correspondant à cet état initial.

on pourra écrire l'équation précédente comme suit :

$$(I_a) \quad dQ = dU + dw.$$

Afin d'arriver à l'expression analytique la plus simple du second théorème principal, nous admettrons que le corps éprouve une *série circulaire* de changements, c'est-à-dire qu'il finisse par être ramené à son état initial. Soient dQ un élément de la chaleur reçue, et T la température du corps, comptée à partir du zéro absolu, à l'instant où il reçoit cet élément de chaleur; ou du moins celle de la partie du corps qui reçoit cet élément de chaleur, dans le cas où la température ne serait pas la même dans toute son étendue. Si l'on divise cet élément de chaleur par la température correspondante T , et si l'on intègre ensuite l'expression différentielle ainsi obtenue pour toute la série circulaire de changements, l'intégrale devra satisfaire à la condition

$$(II) \quad \int \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Le signe de l'égalité qui figure dans cette expression s'applique aux cas où tous les changements de la série sont *réversibles*, c'est-à-dire susceptibles d'être effectués en sens contraire, tandis que le signe de l'inégalité s'applique aux cas où les changements de la série ne sont pas *réversibles* [*].

[*] Dans mon Mémoire « sur une nouvelle forme du second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur » (*Annales de Poggendorff*, t. XCIII, et *Journal de Liouville*, t. XX), où j'ai donné pour la première fois la forme la plus générale de ce théorème, relative à des séries circulaires de changements, j'ai choisi le signe de la différentielle dQ autrement qu'ici, en ce que là un élément de chaleur est regardé comme positif lorsqu'il passe du corps variable dans un réservoir de chaleur, et négatif lorsqu'il est fourni par ce réservoir. En choisissant ce signe, qui est commode dans certaines considérations théoriques générales, il faut écrire la relation (II) comme suit

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

Dans le présent Mémoire, les éléments de chaleur reçus par le corps sont partout considérés comme positifs, et ceux qui lui sont soutirés comme négatifs.

§ 2. Nous examinerons maintenant de plus près de quelle manière les grandeurs de l'équation (I_a) se comportent à l'égard des diverses espèces de changements du corps.

L'*œuvre extérieure* w , effectuée pendant que le corps passe d'un état initial donné à un autre état déterminé, dépend non-seulement de ces deux états extrêmes, mais encore de la manière dont s'opère ce changement.

Il faut savoir premièrement si les forces extérieures agissant sur le corps, et qui sont surmontées par les forces propres du corps, ou qui au contraire surmontent celles-ci (d'où vient la distinction de l'œuvre extérieure en positive et négative); il faut savoir, disons-nous, si ces forces extérieures sont à chaque instant égales aux forces propres du corps ou si elles en diffèrent. Dans ce dernier cas, la force surmontante sera naturellement la plus grande. Il est vrai qu'on peut dire qu'une force doit toujours être supérieure à celle qu'elle doit vaincre; mais comme la différence peut être aussi petite qu'on voudra, le cas où elle est nulle, c'est-à-dire où les deux forces sont égales, peut être regardé comme le cas limite, qui doit être considéré comme théoriquement possible, lors même qu'il n'est pas réalisable. Lorsque la puissance diffère de la résistance, le changement a lieu d'une manière non réversible.

Secondement, lorsque l'on pose comme condition que le changement doit être réversible, l'œuvre extérieure dépend encore des états intermédiaires entre les deux états extrêmes, ou, pour s'exprimer plus clairement, de la *voie* par laquelle le corps passe de l'état initial à l'état final.

L'*énergie* U du corps dont l'élément figure dans l'équation (I_a) à côté de celui de l'œuvre extérieure se comporte d'une manière toute différente. Si l'état initial et l'état final du corps sont donnés, la variation de l'énergie est complètement déterminée, sans que l'on ait besoin de savoir comment le corps a passé d'un état à l'autre, vu qu'elle n'est influencée ni par la nature du chemin parcouru, ni par la différence entre les deux modes de changements, réversibles ou non réversibles. Si donc l'état initial du corps et la valeur correspondante de son énergie sont supposés donnés, on peut dire que l'énergie est complètement déterminée par l'état du corps à l'instant considéré.

Quant à la *quantité de chaleur* Q , reçue par le corps pendant le changement d'état, il faut qu'elle dépende du mode de changement de la même manière que l'œuvre extérieure, puisqu'elle est la somme de l'accroissement de l'énergie et de l'œuvre extérieure effectuée.

Maintenant, afin de limiter le champ que nous aurons d'abord à considérer, nous supposerons dans la suite que nous n'ayons à nous occuper que de changements susceptibles d'être effectués dans les deux sens (réversibles), à moins que l'on ne dise expressément que ceux qui ne peuvent être renversés sont aussi compris dans la recherche.

L'équation (I_a) , qui est l'expression du premier théorème principal, se rapporte aussi bien aux changements réversibles qu'à ceux qui ne le sont pas. Donc, pour l'appliquer spécialement aux changements de la première espèce, il n'est pas nécessaire de modifier sa forme, mais seulement de convenir que les lettres w et Q représentent l'œuvre extérieure et la quantité de chaleur correspondant à des changements qui ont lieu en mode réversible.

Lorsque l'on veut appliquer l'expression (II) du second théorème principal à des changements réversibles, il faut premièrement convenir que la lettre Q représente la quantité de chaleur correspondant à cette espèce de changements, et ensuite, au lieu du double signe $\leq$, il faut simplement faire usage de celui de l'égalité. On obtient ainsi, pour une série circulaire de changements réversibles, l'équation

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

§ 3. Afin de pouvoir calculer au moyen des équations (I_a) et (II_a) , nous voulons admettre que l'état du corps considéré soit déterminé par des quantités quelconques. Des cas particulièrement fréquents sont ceux où l'état du corps est déterminé par sa température et son volume, ou par sa température et la pression qu'il supporte, ou enfin par son volume et par la pression. Nous ne voulons pas nous borner dès l'abord à deux quantités déjà fixées, mais nous admettrons que l'état du corps soit déterminé par deux quantités quelconques x et y , que nous regarderons comme étant des variables indépendantes. Il est clair que dans telle ou telle application spéciale, nous serons toujours

libre de désigner par l'une de ces variables, ou même par les deux, une ou deux des quantités susnommées, température, volume et pression.

Si les grandeurs x et y déterminent l'état du corps à l'instant considéré, il faut que la grandeur U , l'énergie, puisse être exprimée en fonction de ces deux variables, x et y .

Il n'en est pas de même des grandeurs w et Q . Leurs dérivées, que nous représenterons comme suit :

$$(1) \quad \frac{dw}{dx} = m, \quad \frac{dw}{dy} = n,$$

$$(2) \quad \frac{dQ}{dx} = M, \quad \frac{dQ}{dy} = N,$$

sont des fonctions déterminées de x et de y . Si l'on convient, par exemple, que la variable x s'accroisse de dx , tandis que la variable y reste constante, et que ce changement du corps soit réversible, il s'agit alors d'un phénomène complètement déterminé, et l'œuvre extérieure effectuée doit aussi être complètement déterminée; il en résulte que la fraction $\frac{dw}{dx}$ doit également avoir une valeur déterminée. Il en est de même lorsque x reste constant, tandis que y s'accroît de dy .

Si donc les dérivées de l'œuvre extérieure sont des fonctions déterminées de x et de y , il faut, d'après l'équation (I_a), que les dérivées de la quantité Q de chaleur reçue par le corps soient aussi des fonctions déterminées de x et de y .

Mais si nous formons les différentielles dw et dQ , qui contiennent dx et dy , en négligeant les termes qui sont d'ordre supérieur relativement à dx et à dy , et en écrivant

$$(3) \quad dw = m dx + n dy,$$

$$(4) \quad dQ = M dx + N dy,$$

nous obtenons deux équations différentielles totales, que l'on ne peut pas intégrer tant que les variables x et y restent indépendantes l'une de l'autre, vu que les quantités m et n , M et N , ne satisfont pas à la

condition d'intégrabilité, qui s'écrit dans les deux cas

$$\frac{dm}{dy} = \frac{dn}{dx} \quad \text{et} \quad \frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}.$$

Les grandeurs w et Q sont donc au nombre de celles dont il a été question dans l'introduction mathématique à la première partie de ma Collection de Mémoires; elles présentent cette particularité, que leurs dérivées sont des fonctions déterminées des deux variables indépendantes, tandis qu'elles-mêmes ne peuvent pas être exprimées par une fonction semblable, à moins que l'on ne connaisse une autre relation des variables, c'est-à-dire que la *voie* des changements du corps ne soit prescrite.

§ 4. Revenons à l'équation (I_a), dans laquelle nous porterons les valeurs de dw et de dQ données en (3) et (4); puis décomposons également dU en ses deux parties relativement à dx et dy ; il vient

$$M dx + N dy = \left(\frac{dU}{dx} + m \right) dx + \left(\frac{dU}{dy} + n \right) dy.$$

Cette équation, devant être satisfaite pour toute valeur de dx et de dy , se décompose en

$$M = \frac{dU}{dx} + m,$$

$$N = \frac{dU}{dy} + n.$$

Différentions la première de ces équations par rapport à y , et la seconde par rapport à x , nous obtenons

$$\frac{dM}{dy} = \frac{d^2U}{dx dy} + \frac{dm}{dy},$$

$$\frac{dN}{dx} = \frac{d^2U}{dy dx} + \frac{dn}{dx}.$$

Mais en appliquant à U le théorème relatif à toute fonction de deux variables indépendantes: qu'en différenciant successivement par rapport à chacune d'elles, l'ordre de la différentiation est sans influence

sur le résultat, on pourra écrire

$$\frac{d^2U}{dx dy} = \frac{d^2U}{dy dx}.$$

Si, en tenant compte de cette dernière équation, on retranche les deux précédentes l'une de l'autre, il vient

$$(5) \quad \frac{dM}{dy} - \frac{dN}{dx} = \frac{dm}{dy} - \frac{dn}{dx}.$$

Nous allons traiter l'équation (II_a) d'une manière analogue. Si nous y remplaçons dQ par sa valeur (4), il vient

$$\int \left(\frac{M}{T} dx + \frac{N}{T} dy \right) = 0.$$

Pour que cette intégrale s'annule chaque fois que x et y reprennent leurs valeurs initiales, il faut que l'expression placée sous le signe $\int$ soit la différentielle totale d'une fonction de x et y , et il faut par suite que la condition d'intégrabilité rappelée ci-dessus soit satisfaite. Elle sera donc dans ce cas

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{M}{T} \right) = \frac{d}{dx} \left(\frac{N}{T} \right).$$

Si l'on effectue maintenant les différentiations, en se rappelant que la température T du corps doit également être considérée comme une fonction de x et de y , on obtient

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{dM}{dy} - \frac{M}{T^2} \cdot \frac{dT}{dy} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dN}{dx} - \frac{N}{T^2} \cdot \frac{dT}{dx},$$

ou, ordonné autrement,

$$(6) \quad \frac{dM}{dy} - \frac{dN}{dx} = \frac{1}{T} \left(M \frac{dT}{dy} - N \frac{dT}{dx} \right).$$

Nous voulons encore modifier quelque peu la forme des équations (5) et (6) que nous venons d'obtenir. Afin de n'avoir pas trop de lettres

différentes dans les formules, nous remplacerons les abréviations M et N par leurs valeurs $\frac{dQ}{dx}$ et $\frac{dQ}{dy}$. Considérons de plus dans l'équation (5) la différence du second membre, dans laquelle nous remplaçons aussi m et n par les coefficients différentiels $\frac{dw}{dx}$ et $\frac{dw}{dy}$; elle devient

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dy} \right).$$

La grandeur représentée par cette différence est une fonction de x et de y , que l'on peut ordinairement regarder comme connue; car, les forces extérieures agissant sur le corps étant accessibles à l'observation directe, on peut en déduire l'œuvre extérieure. Comme cette différence se présentera très-souvent dans la suite, nous la nommerons la *différence d'œuvre relative à xy* , et nous la représenterons par un signe particulier

$$(7) \quad E_{xy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dy} \right).$$

Les équations (5) et (6) deviennent, par suite de ces changements de notation,

$$(8) \quad \frac{d}{dy} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dy} \right) = E_{xy},$$

$$(9) \quad \frac{d}{dy} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dy} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dy} \cdot \frac{dQ}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dQ}{dy} \right).$$

Ces deux équations sont l'expression analytique des deux théorèmes principaux, relativement à des changements réversibles, lorsque l'état du corps est déterminé au moyen de deux variables quelconques. Une troisième équation résulte immédiatement des deux précédentes; elle est plus simple, en ce qu'elle ne contient que les deux premières dérivées de Q , savoir

$$(10) \quad \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dQ}{dx} - \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dQ}{dy} = TE_{xy}.$$

§ 5. Les trois équations précédentes deviennent excessivement simples si l'on prend la température du corps pour l'une des deux

variables indépendantes. Nous écrirons donc $y = T$, de sorte que les deux variables indépendantes seront la température T , et la grandeur x encore indéterminée. Si $y = T$, il en résulte immédiatement

$$\frac{dT}{dy} = 1.$$

Quant à la dérivée $\frac{dT}{dx}$, on suppose pour la former que, lorsque x devient $x + dx$, l'autre variable désignée jusqu'ici par y reste constante. Comme cette autre variable n'est maintenant pas autre chose que la température T , et qu'on la suppose constante dans la dérivée, il faudra poser

$$\frac{dT}{dx} = 0.$$

Formons d'abord la différence d'œuvre relative à xT ; nous trouvons

$$(11) \quad E_{xT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{dw}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dw}{dT} \right);$$

en appliquant cette formule aux équations (8), (9) et (10), elles deviennent

$$(12) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = E_{xT},$$

$$(13) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dx},$$

$$(14) \quad \frac{dQ}{dx} = TE_{xT}.$$

Si, dans l'équation (12), on remplace la dérivée $\frac{dQ}{dx}$ par le produit TE_{xT} , donné par l'équation (14), et qu'on le différencie par rapport à T , comme cela y est indiqué, on obtient l'équation suivante

$$(15) \quad \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = T \frac{dE_{xT}}{dT}.$$

§ 6. Jusqu'ici nous n'avons pas fait de supposition particulière tou-

chant les forces extérieures agissant sur le corps, et auxquelles l'œuvre extérieure effectuée se rapporte. Maintenant, nous considérerons de plus près un cas qui se présente fréquemment : c'est celui où la seule force extérieure existante, ou du moins la seule qui soit assez importante pour entrer dans les calculs, est une pression uniforme et normale à la surface du corps.

Dans ce cas, il n'y a d'œuvre extérieure effectuée que par un changement de volume du corps. Soit p la pression par unité de surface; le travail extérieur effectué lorsque le volume v s'accroît de dv est

$$dW = p dv,$$

et, par suite, l'œuvre extérieure, c'est-à-dire ce travail extérieur mesuré en calories,

$$(16) \quad dw = A p dv.$$

Supposons maintenant que l'état du corps soit déterminé par deux variables quelconques x et y ; la pression p et le volume v pourront être considérés comme des fonctions de ces deux variables, x et y . Nous pouvons donc écrire l'équation précédente comme suit :

$$dw = A p \left(\frac{dv}{dx} dx + \frac{dv}{dy} dy \right),$$

d'où résulte

$$(17) \quad \begin{cases} \frac{dw}{dx} = A p \frac{dv}{dx}, \\ \frac{dw}{dy} = A p \frac{dv}{dy}. \end{cases}$$

Si nous substituons ces valeurs de $\frac{dw}{dx}$ et de $\frac{dw}{dy}$ dans l'expression (7), de E_{xy} , et si nous effectuons les différentiations indiquées, en considérant que

$$\frac{d^2 v}{dx dy} = \frac{d^2 v}{dy dx},$$

nous obtenons

$$(18) \quad E_{xy} = A \left(\frac{dp}{dy} \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \frac{dv}{dy} \right).$$

Nous avons à appliquer cette valeur de E_{xy} aux équations (8) et (10).

Soient x et T les deux variables indépendantes, nous obtiendrons, comme dans l'équation précédente,

$$(19) \quad E_{xT} = A \left(\frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right).$$

On pourra appliquer cette valeur aux équations (12), (14), (15).

L'expression (18) prend les formes les plus simples, lorsque l'on considère le volume ou la pression comme l'une des variables, ou les deux à la fois comme les deux variables indépendantes. Il est facile de voir que ces suppositions ramènent l'équation (18) aux formes suivantes :

$$(20) \quad E_{vy} = A \frac{dp}{dy},$$

$$(21) \quad E_{py} = -A \frac{dv}{dy},$$

$$(22) \quad E_{vp} = A.$$

Enfin, on n'aura qu'à remplacer y par T dans les équations (20) et (21), lorsque l'on voudra choisir la température pour l'une des variables indépendantes, dans les cas où le volume ou la pression joue déjà le rôle de l'autre variable.

§ 7. Dans les circonstances considérées ci-dessus, où la seule force extérieure est une pression superficielle uniforme et normale, les variables indépendantes que l'on choisit le plus souvent pour déterminer l'état du corps sont les grandeurs indiquées à la fin du paragraphe précédent, savoir, le volume et la température, ou bien la pression et la température, ou enfin le volume et la pression. Les fréquentes applications des systèmes d'équations relatifs à ces trois cas, m'engagent à les réunir dans un tableau, lors même qu'on pourrait facilement les déduire des équations précédentes. Le premier système est celui que j'ai toujours appliqué dans mes Mémoires, lorsque j'ai considéré des cas spéciaux.

Si l'on choisit v et T comme variables indépendantes, on obtient

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = A \frac{dp}{dT}, \\ \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv}, \\ \frac{dQ}{dv} = AT \frac{dp}{dT}, \\ \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = AT \frac{d^2 p}{dT^2}. \end{array} \right.$$

Si l'on prend p et T comme variables indépendantes, on a

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dp} \right) - \frac{d}{dp} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = -A \frac{dv}{dT}, \\ \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dp} \right) - \frac{d}{dp} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dp}, \\ \frac{dQ}{dp} = -AT \frac{dv}{dT}, \\ \frac{d}{dp} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = -AT \frac{d^2 v}{dT^2}. \end{array} \right.$$

Enfin, si v et p sont choisies comme variables indépendantes, il vient

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dp} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dp} \right) = A, \\ \frac{d}{dp} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dp} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} \right), \\ \frac{dT}{dp} \cdot \frac{dQ}{dv} - \frac{dT}{dv} \cdot \frac{dQ}{dp} = AT. \end{array} \right.$$

§ 8. Le plus simple des cas auxquels les équations du paragraphe précédent puissent s'appliquer est celui où le corps donné est un corps homogène et de même température dans toutes ses parties, supportant une pression uniforme et normale sur toute sa surface, et qui, lors d'un changement de pression et de température, peut changer de volume sans modifier son *état d'agrégation* (*Aggregatzustand*).

Dans ce cas, la dérivée $\frac{dQ}{dT}$ a une signification physique très-simple.

Supposons en effet que le poids du corps soit égal à l'unité de poids : cette dérivée représente la chaleur spécifique à volume constant ou à pression constante, suivant que l'une ou l'autre de ces quantités est regardée comme constante lors de sa formation.

Dans des cas où les considérations à faire nous obligent à changer souvent de variables indépendantes, et où, par suite, il se présente des dérivées qui ne diffèrent les unes des autres que par les quantités supposées constantes dans la différentiation, dans ces cas, disons-nous, il est commode d'indiquer cette différence par un signe extérieur, afin qu'il ne soit pas nécessaire de toujours l'indiquer en toutes lettres. Je le ferai en mettant la dérivée entre parenthèses, et en écrivant en indice la quantité supposée constante dans la différentiation, et en la surmontant d'un trait horizontal. Les deux dérivées qui représentent la chaleur spécifique à volume constant et à pression constante, s'écriront donc comme suit :

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{v}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{p}}.$$

De plus, chacune des trois grandeurs, température, volume et pression, qui dans le cas présent servent à déterminer l'état du corps, doit être considérée comme fonction des deux autres ; on peut donc former les six dérivées suivantes :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}}, \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_{\bar{T}}, \quad \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}}, \quad \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{T}}, \quad \left(\frac{dT}{dv}\right)_{\bar{p}}, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{\bar{v}}.$$

Dans ces dérivées, on pourrait supprimer les indices qui indiquent la grandeur supposée constante dans chaque différentiation, si l'on convient une fois pour toutes que, des trois grandeurs T , v et p , celle-là est constante qui ne figure pas dans la dérivée. Cependant, dans l'intérêt de la clarté, et parce que dans la suite nous aurons aussi entre les mêmes quantités, des dérivées dans lesquelles la quantité supposée constante sera une autre qu'ici, nous conserverons encore les indices, au moins dans les premières équations suivantes.

On facilite les calculs à effectuer au moyen de ces six dérivées, si l'on détermine d'avance leurs relations mutuelles.

Et d'abord, il est clair que ces six dérivées se groupent en trois

paires réciproques l'une de l'autre. Si nous prenons la quantité v comme constante, les deux autres grandeurs T et p sont telles, que l'une est simplement fonction de l'autre. Il en est de même de T et de v , lorsque p est constant, et de v et de p lorsque T est constant. On devra donc poser

$$(26) \quad \frac{1}{\left(\frac{dT}{dp}\right)_v} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v; \quad \frac{1}{\left(\frac{dT}{dv}\right)_p} = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p; \quad \frac{1}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_T} = \left(\frac{dv}{dp}\right)_T.$$

Afin d'obtenir en outre les relations de ces trois paires de dérivées, nous considérerons p comme fonction de T et de v par exemple; alors on obtient l'équation différentielle totale

$$dp = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv.$$

Si nous voulons appliquer cette équation au cas où p est constant, nous aurons à y faire

$$dp = 0 \quad \text{et} \quad dv = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT,$$

d'où résulte

$$0 = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT.$$

Si l'on supprime dT , et si l'on divise encore par $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$, on obtient

$$(27) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \left(\frac{dT}{dp}\right)_v = -1.$$

On peut, au moyen de cette équation et de celles (26), remplacer chacune des six dérivées par un produit, ou par un quotient de deux autres dérivées.

§ 9. Revenons maintenant à la quantité de chaleur reçue ou donnée par le corps considéré. Désignons la chaleur spécifique du corps à volume constant par c , et la chaleur spécifique à pression constante

par C; nous avons ainsi, supposé que le poids du corps soit égal à l'unité,

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = c, \quad \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C.$$

De plus, en vertu des équations (23) et (24),

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T = AT \left(\frac{dp}{dT}\right)_v, \quad \left(\frac{dQ}{dp}\right)_T = -AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p.$$

On en tire les équations différentielles totales qui suivent :

$$(28) \quad dQ = c dT + AT \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv,$$

$$(29) \quad dQ = C dT - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dp.$$

La relation des deux chaleurs spécifiques c et C résulte immédiatement de la comparaison de ces deux expressions de dQ . La dernière équation, dont les variables indépendantes sont T et p , fournit une nouvelle équation entre les variables T et v . Il n'y a pour cela qu'à considérer p comme fonction de T et de v , et à écrire

$$dp = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv.$$

L'équation (29) devient, par suite de la substitution de cette valeur,

$$dQ = \left[C - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \left(\frac{dp}{dT}\right)_v \right] dT - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv.$$

Si maintenant, en application de l'équation (27), on remplace le produit de deux dérivées, qui figure au second terme ci-dessus, par une dérivée unique, il vient

$$dQ = \left[C - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_v \right] dT + AT \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv.$$

Si l'on compare cette expression de dQ avec celle de l'équation (28),

et si l'on réfléchit que le coefficient de dT doit être le même dans les deux, on obtient l'équation suivante qui exprime la relation des deux chaleurs spécifiques :

$$(30) \quad c = C - AT \left(\frac{d\nu}{dT} \right)_{\bar{p}} \cdot \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\bar{\nu}}.$$

La dérivée $\left(\frac{d\nu}{dT} \right)_{\bar{p}}$ qui s'y trouve, représente la dilatation du corps par suite de l'élévation de température, et peut dans la règle être considérée comme connue. Ordinairement l'autre dérivée $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\bar{\nu}}$ n'est pas connue, pour les solides et les liquides, par suite d'observations directes. Mais on peut poser, d'après (27),

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\bar{\nu}} = - \frac{\left(\frac{d\nu}{dT} \right)_{\bar{p}}}{\left(\frac{d\nu}{dp} \right)_{\bar{T}}}.$$

La dérivée qui s'y trouve en numérateur est celle dont il vient d'être question ; celle du dénominateur, étant prise avec le signe négatif, représente la diminution de volume sous l'influence d'une augmentation de pression, autrement dit, la compressibilité. On l'a mesurée directement pour un certain nombre de liquides. Quant à la compressibilité des solides, on peut la calculer approximativement au moyen du coefficient d'élasticité. L'équation (30) devient par suite

$$(31) \quad c = C + AT \frac{\left(\frac{d\nu}{dT} \right)_{\bar{p}}^2}{\left(\frac{d\nu}{dp} \right)_{\bar{T}}}.$$

Il faut encore remarquer, en appliquant cette équation à des calculs numériques, que l'unité de volume sous-entendue dans les dérivées précédentes est le cube de l'unité de longueur employée dans la détermination du facteur A ; l'unité de pression est celle exercée par une unité de poids répartie uniformément sur l'unité de surface. C'est donc à ces unités qu'il faudra ramener les coefficients de dilatation et

de compressibilité, s'ils se rapportent à d'autres unités, comme cela est le cas ordinaire.

La dérivée $\left(\frac{dv}{dp}\right)_T$ étant toujours négative, il en résulte que la chaleur spécifique du corps à volume constant doit toujours être plus petite que celle à pression constante. L'autre dérivée $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ est en général une grandeur positive. Pour l'eau, elle est nulle à la température du maximum de densité, et par suite ses deux chaleurs spécifiques sont égales à cette température. A toutes les autres températures, tant au-dessus qu'au-dessous du maximum de densité, la chaleur spécifique à volume constant est plus faible que celle à pression constante, car lors même que la dérivée $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ devient négative au-dessous de cette température, ce changement de signe n'a pourtant pas d'influence sur la valeur de la formule, puisque cette dérivée y entre à la seconde puissance.

Les équations (28) et (29) fournissent facilement pour la quantité Q une équation différentielle totale relative aux variables indépendantes p et v . Pour l'obtenir, on n'a qu'à considérer T comme fonction de p et de v , et à poser en conséquence

$$dT = \left(\frac{dT}{dp}\right)_v dp + \left(\frac{dT}{dv}\right)_p dv.$$

Si l'on substitue cette valeur dans l'équation (29), il vient

$$\begin{aligned} dQ &= \left[C \left(\frac{dT}{dp}\right)_v - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \right] dp + C \left(\frac{dT}{dv}\right)_p dv \\ &= \left(\frac{dT}{dp}\right)_v \left[C - AT \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \left(\frac{dp}{dT}\right)_v \right] dp + C \left(\frac{dT}{dv}\right)_p dv. \end{aligned}$$

La différence contenue dans la dernière parenthèse à crochet est égale à c , d'après l'équation (30); on peut donc écrire :

$$(32) \quad dQ = c \left(\frac{dT}{dp}\right)_v dp + C \left(\frac{dT}{dv}\right)_p dv.$$

§ 10. Les trois équations différentielles totales (28), (29) et (32) ne remplissent pas la condition d'intégrabilité immédiate, ce qui, pour les deux premières, résulte déjà des équations posées ci-dessus. En effet, les dernières équations des systèmes (23) et (24) deviennent, si nous y introduisons les lettres c et C ,

$$(33) \quad \begin{cases} \left(\frac{dc}{dv}\right)_{\bar{T}} = AT \left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_{\bar{v}}, \\ \left(\frac{dC}{dp}\right)_{\bar{T}} = -AT \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_{\bar{p}}; \end{cases}$$

tandis que les équations qui devraient être satisfaites pour que les équations (28) et (29) fussent intégrables, sont

$$\begin{aligned} \left(\frac{dc}{dv}\right)_{\bar{T}} &= A \left[T \left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_{\bar{v}} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}} \right], \\ \left(\frac{dC}{dp}\right)_{\bar{T}} &= -A \left[T \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_{\bar{p}} + \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} \right]. \end{aligned}$$

On prouvera de même, quoique les calculs soient un peu plus longs, que l'équation (32) n'est pas intégrable non plus; cela résulte du reste immédiatement de ce qui précède, puisqu'elle est déduite des équations (28) et (29).

Ces trois équations sont donc au nombre de ces équations différentielles totales traitées dans l'introduction à la première partie de ma Collection de Mémoires; elles ne peuvent être intégrées que si l'on connaît encore une autre relation des variables; il faut donc que la voie des changements éprouvés par le corps soit prescrite d'avance.

Je me bornerai à indiquer ici, comme exemple, une seule des nombreuses applications dont les équations (28), (29) et (32) sont susceptibles. Supposons que le volume du corps varie sous l'influence d'une variation de pression, sans qu'il reçoive ni ne perde de chaleur, et que ce changement soit réversible. On demande quelle variation de volume sera produite dans ces circonstances par une certaine variation de pression, et quelle sera la variation de température, ou, plus généralement, quelles sont les équations qui existeront dans ces circonstances entre la température, le volume et la tension du corps.

On obtient immédiatement ces équations en posant $dQ = 0$ dans les trois équations sus-indiquées. L'équation (28) donne ainsi

$$c dT + AT \left(\frac{dT}{dp} \right)_v dv = 0.$$

Si l'on divise cette équation par dv , la fraction $\frac{dT}{dv}$ que l'on obtient est, dans ce cas particulier, la dérivée de T par rapport à v , que nous distinguerons des autres dérivées de T par rapport à v , en ce que nous écrirons $\bar{Q}$ en indice. On obtient ainsi :

$$(34) \quad \left(\frac{dT}{dv} \right)_{\bar{Q}} = - \frac{AT}{c} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\bar{v}}.$$

On déduit également de l'équation (29)

$$(35) \quad \left(\frac{dT}{dp} \right)_{\bar{Q}} = \frac{AT}{C} \left(\frac{dv}{dT} \right)_{\bar{p}}.$$

L'équation (32) donne d'abord

$$\left(\frac{dv}{dp} \right)_{\bar{Q}} = - \frac{c}{C} \frac{\left(\frac{dT}{dp} \right)_{\bar{v}}}{\left(\frac{dT}{dv} \right)_{\bar{p}}},$$

d'où, en vertu de (27),

$$(36) \quad \left(\frac{dv}{dp} \right)_{\bar{Q}} = \frac{c}{C} \left(\frac{dv}{dp} \right)_{\bar{T}}.$$

Si l'on substitue encore dans cette équation la valeur de c tirée de (31), on obtient

$$(37) \quad \left(\frac{dv}{dp} \right)_{\bar{Q}} = \left(\frac{dv}{dp} \right)_{\bar{T}} + \frac{AT}{C} \left(\frac{dv}{dT} \right)_{\bar{p}}^2.$$

§ 11. Les équations des paragraphes précédents prennent des formes plus définies et plus simples lorsqu'on les applique à un gaz parfait.

Dans ce cas, on a entre les grandeurs T , v et p , la loi de Mariotte et de Gay-Lussac exprimée par l'équation

$$(38) \quad p v = R T,$$

dans laquelle R est une constante; il en résulte

$$(39) \quad \begin{cases} \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v}, & \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p}, \\ \left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v = 0, & \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = 0. \end{cases}$$

En réunissant ces équations aux équations (33), on obtient

$$(40) \quad \left(\frac{dc}{dv}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{dc}{dp}\right)_T = 0.$$

Il en résulte que les deux chaleurs spécifiques d'un gaz parfait ne peuvent être fonctions que de la température. D'autres considérations, dans lesquelles je ne veux pas entrer ici, permettent de conclure que ces deux chaleurs spécifiques sont aussi indépendantes de la température, et qu'elles sont donc constantes. Ce résultat est confirmé par les recherches expérimentales sur la chaleur spécifique à pression constante, que M. Regnault a faites sur les gaz permanents.

Si l'on applique les deux premières des équations (39) à l'équation (30), qui exprime la relation des deux chaleurs spécifiques, on obtient

$$c = C - AT \frac{R}{p} \cdot \frac{R}{v},$$

d'où résulte, en vertu de l'équation (38),

$$(41) \quad c = C - AR.$$

Les équations (28), (29) et (32) deviennent, par l'application des deux premières des formules (39),

$$(42) \quad \begin{cases} dQ = c dT + AR \frac{T}{v} dv, \\ dQ = C dT - AR \frac{T}{p} dp, \\ dQ = \frac{c}{R} v dp + \frac{C}{R} p dv, \end{cases}$$

où l'on peut encore, en vertu de (41), remplacer le produit AR par la différence $C - c$. J'ai déjà fait plusieurs applications de ces équations dans mon *Mémoire sur la force motrice de la chaleur, etc.*, ainsi que dans ma *Collection de Mémoires*, en appendice au *Mémoire intitulé : Sur l'application du théorème de l'équivalence des transformations au travail intérieur*. Je ne m'étendrai donc pas davantage sur ce sujet.

§ 12. Un autre cas qui présente un intérêt particulier, en raison de ses nombreuses applications, est celui où le changement d'état du corps est accompagné d'une modification partielle de son état d'agrégation.

Nous admettrons qu'une partie du corps se trouve à un certain état d'agrégation, et le reste à un autre état. On peut supposer comme exemple, qu'une partie du corps soit liquide et le reste à l'état de vapeur, et que la densité de cette dernière soit justement celle qu'elle prend au contact du liquide. Les équations à poser comprennent aussi les cas où le corps est en partie solide et en partie liquide, ou en partie solide et en partie gazeux.

Pour plus de généralité, nous ne déterminerons pas davantage les deux états d'agrégation dont il s'agit, et nous nous contenterons de les désigner par le *premier* et le *second* état d'agrégation.

Nous supposons donc qu'une certaine quantité de la matière soit renfermée dans un vase de volume connu, et qu'une partie se trouve au premier état d'agrégation et le reste au second. Ces quantités sont tout à fait déterminées, si les volumes spécifiques de cette matière, aux deux états d'agrégation, sont différents à la même température. Si la partie qui a le volume spécifique le plus considérable augmente, la pression exercée sur les parois du vase, et réciproquement leur réaction sur le corps, augmente aussi; il arrivera bientôt un point où la pression sera si grande, qu'elle empêchera tout nouveau changement d'agrégation. Lorsque ce point sera atteint, la grandeur des deux parties du corps qui se trouvent à des états d'agrégation différents ne pourra plus varier dans l'intérieur du vase, tant que la température de la masse et son volume, c'est-à-dire la capacité du vase, resteront invariables. Mais si celle-ci augmente, tandis que la température reste constante, la portion du corps qui se trouve à l'état d'agrégation le

plus volumineux pourra s'accroître encore aux dépens de l'autre, jusqu'à ce que la pression où tout nouveau changement d'agrégation devient impossible soit atteinte comme précédemment.

La particularité par laquelle ce cas se distingue des autres résulte de ce qui précède. Si nous déterminons l'état du corps au moyen du volume total de la masse et de sa température, pris comme variables indépendantes, sa pression ne sera point une fonction de ces deux variables, mais de la température seulement. Il en est de même si, au lieu du volume, on prend comme seconde variable indépendante une autre grandeur également susceptible de varier indépendamment de la température, et déterminant l'état du corps conjointement avec celle-ci : la pression ne peut pas en dépendre non plus. Dans ce cas, les deux grandeurs, température et pression, ne peuvent pas être prises simultanément pour les deux variables qui déterminent l'état du corps.

Nous déterminerons donc l'état du corps au moyen de la température T et d'une autre grandeur que nous ne fixerons pas encore, et que nous désignerons par x . Considérons d'abord la différence d'œuvre relative à xT , donnée par l'expression (19),

$$E_{xT} = A \left(\frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT} \right).$$

D'après ce qui précède, il faudra y faire $\frac{dp}{dx} = 0$, d'où résulte

$$(43) \quad E_{xT} = A \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}.$$

Les trois équations (12), (13) et (14) deviennent par suite

$$(44) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = A \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx},$$

$$(45) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dx},$$

$$(46) \quad \frac{dQ}{dx} = AT \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}.$$

§ 15. Afin de donner à ces équations des formes mieux caracté-

risées, nous désignerons toute la masse du corps considéré par M ; la portion qui a déjà passé au deuxième état d'agrégation par m ; celle qui se trouve encore au premier état sera donc $M - m$. Nous prendrons la grandeur m pour la seconde variable indépendante, qui déterminera l'état du corps conjointement avec sa température absolue T .

Désignons par σ le volume spécifique (c'est-à-dire le volume par unité de poids) de la matière au premier état d'agrégation, et par s celui qu'elle a au deuxième état. Ces deux grandeurs se rapportent à la température T et à la pression correspondante, et, comme celle-ci, elles doivent être considérées comme fonctions de la température seulement. Si nous désignons le volume de la masse totale par v , nous aurons

$$\begin{aligned} v &= (M - m)\sigma + ms \\ &= m(s - \sigma) + M\sigma. \end{aligned}$$

Désignons la différence $(s - \sigma)$ par u , il vient

$$(47) \quad v = mu + M\sigma,$$

d'où résulte

$$(48) \quad \frac{dv}{dm} = u.$$

Appelons r la quantité de chaleur qui doit être communiquée à ce corps, pour qu'à la température T , et sous la pression correspondante, une unité de poids passe du premier état d'agrégation au second; il vient

$$(49) \quad \frac{dQ}{dm} = r.$$

Nous voulons en outre introduire la chaleur spécifique de la matière à chaque état d'agrégation dans les calculs. La chaleur spécifique dont il s'agit ici n'est ni celle à volume constant, ni celle à pression constante, mais représente la quantité de chaleur nécessaire à l'échauffement du corps, lorsque sa pression varie avec sa température de la manière exigée par les circonstances du cas considéré. Désignons cette espèce de chaleur spécifique dans les formules suivantes par c

pour le premier état d'agrégation, et par h pour le second [*]. On obtient ainsi

$$\frac{dQ}{dT} = (M - m)c + mh,$$

ou, en ordonnant autrement,

$$(50) \quad \frac{dQ}{dT} = m(h - c) + Mc.$$

Les équations (49) et (50) donnent immédiatement

$$(51) \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{dQ}{dm} \right) = \frac{dr}{dT}, \quad \frac{d}{dm} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = h - c.$$

En substituant les valeurs données par les formules (48) à (51), dans les équations (44), (45) et (46), après y avoir écrit m à la place de x , on obtient

$$(52) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = Au \frac{dp}{dT},$$

$$(53) \quad \frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T},$$

$$(54) \quad r = ATu \frac{dp}{dT}.$$

Ce sont les équations que j'ai déjà données dans mon premier Mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur, comme étant les équations fondamentales relatives à la formation de la vapeur.

Dans les calculs numériques que j'ai effectués touchant l'évaporation de l'eau, je n'ai pas distingué, pour l'état liquide, la chaleur spécifique à pression constante, de celle dont il s'agit dans ces formules. Ce procédé est tout à fait justifiable, puisque la différence entre ces deux chaleurs spécifiques est moindre que les erreurs d'observation dans leur détermination expérimentale [**].

[*] Ainsi, dans les formules suivantes, la lettre c a une autre signification que dans les précédentes, où elle représentait la chaleur spécifique du corps à volume constant.

[**] Si pour l'eau à 100 degrés, par exemple, on calcule (au moyen des équations

Si l'on forme l'équation différentielle totale

$$dQ = \frac{dQ}{dm} dm + \frac{dQ}{dT} dT,$$

et si l'on y substitue les valeurs (49) et (50), il vient

$$dQ = r dm + [m(h - c) + Mc] dT.$$

En mettant donc, pour $h - c$, la valeur qui résulte de (53), on obtient

$$dQ = r dm + \left[m \left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} \right) + Mc \right] dT;$$

cette équation peut aussi être écrite comme suit :

$$(55) \quad dQ = d(mr) - \frac{mr}{T} dT + McdT,$$

ou, plus brièvement encore,

$$(56) \quad dQ = Td\left(\frac{mr}{T}\right) + McdT.$$

Je ne m'étendrai pas davantage sur les applications de ces équations, puisque je les ai déjà traitées en détail dans mes premiers Mémoires, ainsi que dans celui sur les machines à vapeur.

§ 14. Toutes les considérations précédentes se rapportent à des changements réversibles. Nous voulons encore y faire entrer ceux qu'il n'est pas possible de renverser, afin d'indiquer, au moins en principe, comment il faut les traiter.

développées plus haut) la différence entre la chaleur spécifique à pression constante désignée par G , et celle représentée par c dans le texte ci-dessus, on trouve

$$G - c = 0,00026.$$

En admettant donc pour G le chiffre 1,013 donné par M. Regnault comme résultat de ses expériences, on obtient pour c la valeur 1,01274. On voit que ces deux nombres sont si près d'être égaux, que leur différence tombe tout à fait dans les limites des erreurs d'observation.

Les recherches mathématiques sur les changements non réversibles des corps portent surtout sur deux circonstances qui donnent lieu à des déterminations de grandeurs toutes particulières. Premièrement, les quantités de chaleur qu'il faut communiquer au corps, ou lui soustraire pendant des changements non réversibles, sont différentes de celles qu'il faut lui communiquer ou lui soustraire lorsque les mêmes changements ont lieu d'une manière réversible. Secondement, chaque changement non réversible est accompagné d'une transformation non compensée, qu'il importe de connaître dans certaines considérations.

Afin de pouvoir présenter les expressions analytiques relatives à ces deux circonstances, il faut que je commence par appeler l'attention sur quelques grandeurs contenues dans les équations que j'ai établies.

L'une d'elles, relative au premier théorème principal, est l'énergie du corps dont il a déjà été question au commencement de ce Mémoire, et que nous avons désignée par U dans les équations (I) et (I_a). On peut la déterminer au moyen de l'équation (I_a) que l'on peut écrire

$$(57) \quad dU = dQ - dw,$$

ou bien, en intégrant,

$$(58) \quad U = U_0 + Q - w.$$

U_0 représente l'énergie du corps à un état initial arbitraire; Q représente la quantité de chaleur qu'il faut communiquer au corps, et w l'œuvre extérieure effectuée, pendant que le corps passe de l'état initial à l'état actuel, par des changements quelconques qui ont lieu en mode réversible. Comme il a été dit plus haut, ce passage peut s'effectuer par une infinité de voies différentes, lors même qu'on pose la condition que tous les changements successifs doivent être réversibles; et parmi toutes ces voies, on pourra choisir celle qui sera la plus commode dans les calculs.

Une autre grandeur, relative au second théorème principal, qui se trouve dans l'équation (II_a), doit aussi être examinée de plus près.

Si, comme cette équation l'indique, l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ doit s'annuler chaque fois que le corps est ramené à l'état initial, quels que soient

les états intermédiaires par lesquels il a passé, il faut que l'expression $\frac{dQ}{T}$ placée sous le signe $\int$ soit la différentielle totale d'une quantité qui ne dépend que de l'état du corps à l'instant considéré, et non de la voie par laquelle il y est arrivé ; désignons-la par S, nous aurons

$$(59) \quad dS = \frac{dQ}{T};$$

si nous supposons l'intégration effectuée pour une série quelconque de changements réversibles, par lesquels le corps peut passer de l'état initial adopté à son état actuel, nous aurons, en désignant par S_0 la valeur de la quantité S correspondant à cet état initial,

$$(60) \quad S = S_0 + \int \frac{dQ}{T}.$$

Cette équation servira à la détermination de S tout à fait comme l'équation (58) à celle de U.

La signification physique de la grandeur S a déjà été traitée dans mon *Mémoire sur l'application du théorème de l'équivalence des transformations au travail intérieur*. Je transcris ici la seconde équation fondamentale (II) donnée dans ce *Mémoire*, relative à tous les changements réversibles d'un corps, en y changeant le signe de la quantité de chaleur, c'est-à-dire que maintenant je regarde comme positive, non pas la chaleur qui passe du corps à l'extérieur, mais bien celle qu'il reçoit de l'extérieur :

$$(61) \quad \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH}{T} + \int dZ.$$

Les deux intégrales du second membre sont les valeurs relatives au cas qui nous occupe de deux quantités nouvelles introduites dans ce *Mémoire*-là.

La lettre H de la première intégrale représente la chaleur existant réellement dans le corps ; j'ai prouvé qu'elle ne dépend que de sa température, et non de l'arrangement de ses particules. Il en résulte que l'expression $\frac{dH}{T}$ est une différentielle totale, et qu'en l'intégrant rela-

tivement au passage du corps d'un état initial fixé d'avance à l'état actuel, on obtiendra une valeur entièrement déterminée par cet état actuel, sans que le mode de changement du corps doive nécessairement être connu. Des motifs exposés dans ce Mémoire m'ont fait appeler cette grandeur *valeur de transformation* (*Verwandlungswerth*) de la chaleur existant dans le corps.

Quant à l'état initial qui doit servir de point de départ à l'intégration, on pourrait facilement se décider pour celui où H est nul, ce qui reviendrait à placer le point de départ au zéro absolu de la température; mais alors l'intégrale $\int \frac{dH}{T}$ serait infinie. Si donc on veut obtenir une valeur finie, il faut partir d'un état initial, auquel la température a déjà une valeur appréciable; alors l'intégrale ne représentera pas la valeur de transformation de toute la chaleur contenue dans le corps, mais seulement celle de la chaleur qu'il contient de plus à son état actuel qu'à l'état initial; c'est ce que j'ai exprimé en disant que cette intégrale représente *la valeur de transformation de la chaleur du corps comptée à partir de cet état initial*. Pour plus de brièveté, nous désignerons cette grandeur par Y .

J'ai donné le nom de *disgrégation* à la quantité Z qui figure dans la seconde intégrale. Elle dépend de l'arrangement des particules du corps; la mesure d'un accroissement de disgrégation est la valeur d'équivalence de la transformation d'œuvre en chaleur, qui doit avoir lieu pour ramener le corps à l'état primitif, qui peut donc remplacer cet accroissement de disgrégation. On peut donc dire que la disgrégation est la valeur de transformation de l'arrangement actuel des particules du corps. Comme, pour déterminer la disgrégation, il faut aussi partir d'un état initial arbitraire, nous admettrons que ce soit le même que celui dont on est parti en déterminant la valeur de transformation de la chaleur contenue dans le corps.

La grandeur S dont il a été question est la somme des deux grandeurs Y et Z . Considérons de nouveau l'équation (61), et admettons, pour plus de généralité, que l'état initial de la modification du corps à laquelle les intégrales de cette équation se rapportent, ne soit pas nécessairement le même que celui qui a servi à la détermination de Y et de Z , mais qu'il s'agisse d'un changement dont le commencement

soit quelconque, comme cela peut se présenter dans une recherche spéciale. Alors nous pourrons écrire comme suit les intégrales du second membre de cette équation :

$$\int \frac{dH}{T} = Y - Y_0 \quad \text{et} \quad \int dZ = Z - Z_0,$$

Y_0 et Z_0 représentant les valeurs de Y et Z correspondant à l'état initial. L'équation (61) devient ainsi

$$(62) \quad \int \frac{dQ}{T} = Y + Z - (Y_0 + Z_0).$$

Si l'on pose

$$(63) \quad Y + Z = S,$$

et

$$Y_0 + Z_0 = S_0,$$

on obtient l'équation

$$(64) \quad \int \frac{dQ}{T} = S - S_0,$$

laquelle n'est, sous une forme un peu différente, que l'équation (60) servant à déterminer la grandeur S .

Si l'on cherche un nom caractéristique pour la quantité S , on pourrait l'appeler le *contenu de transformation* du corps, exactement comme on a dit que U représente son *contenu de chaleur et d'œuvre*. Mais comme j'estime qu'il vaut mieux tirer des langues anciennes les noms de quantités aussi importantes dans la science, afin qu'on puisse les employer sans modification dans toutes les langues modernes, je propose le nom d'*entropie*, tiré du grec $\epsilon\tau\rho\omicron\pi\eta$, la transformation. C'est avec intention que j'ai formé le mot *entropie* aussi semblable que possible au mot *énergie*, vu que les grandeurs ainsi désignées ont une telle parenté, d'après leur signification physique, qu'une certaine analogie m'a paru convenable dans leur dénomination.

Avant d'aller plus loin, récapitulons encore une fois les diverses grandeurs dont il a été question dans ce Mémoire, et qui ont été introduites par la théorie mécanique de la chaleur, ou qui du moins en ont

reçu une signification différente; elles ont toutes cela de commun, qu'elles sont déterminées par l'état actuel du corps, indépendamment de la manière dont il y est parvenu. Ce sont les six suivantes : 1° le *contenu de chaleur*; 2° le *contenu d'œuvre*; 3° leur somme, c'est-à-dire le *contenu de chaleur et d'œuvre* ou l'*énergie*; — 4° la *valeur de transformation du contenu de chaleur*; 5° la *disgrégation*, qu'il faut considérer comme la valeur de transformation de l'arrangement actuel des particules du corps; 6° la somme de ces deux dernières quantités, c'est-à-dire le *contenu de transformation* ou l'*entropie*.

§ 15. Pour déterminer l'énergie et l'entropie dans des cas particuliers, on fera usage des équations (57) et (59) ou (58) et (60), ainsi que des diverses valeurs de dQ données plus haut. Je ne traiterai ici que quelques cas simples en guise d'exemples.

Considérons un corps homogène et de même température dans toutes ses parties, soumis à une pression extérieure uniforme et normale exercée sur toute sa surface; admettons en outre que son poids soit égal à l'unité et que, lors d'une variation de température et de pression, il puisse changer de volume sans éprouver de changement d'état d'agrégation. Dans ces conditions, nous pourrions faire usage des valeurs de dQ données par les équations (28), (29) et (32), § 9. Ces équations contiennent les deux chaleurs spécifiques c et C , à volume et à pression constants. Comme la dernière est ordinairement celle que l'on a déterminée par expérience directe, nous appliquerons l'équation (29) dans laquelle elle se trouve,

$$dQ = C dT - AT \frac{dv}{dT} dp \text{ [*]}.$$

Quant à l'œuvre extérieure, on aura pour un changement d'état in-

[*] Je remplace ici le signe $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$, employé dans l'équation (29), simplement par $\frac{dv}{dT}$, en négligeant l'indice, vu que dans le cas où T et p sont les seules variables indépendantes qui entrent en considération, il est clair que si l'on différentie par rapport à T , l'autre variable p est regardée comme constante.

finiment petit, dans lequel le volume varie de $d\nu$,

$$dw = A p d\nu.$$

Et si l'on choisit T et p comme variables indépendantes, on pourra écrire cette équation comme suit :

$$dw = A p \left(\frac{d\nu}{dT} dT + \frac{d\nu}{dp} dp \right).$$

Si l'on applique ces expressions de dQ et de dw aux équations (57) et (59), on obtient

$$(65) \quad \begin{cases} dU = \left(C - A p \frac{d\nu}{dT} \right) dT - A \left(T \frac{d\nu}{dT} + p \frac{d\nu}{dp} \right) dp, \\ dS = \frac{C}{T} dT - A \frac{d\nu}{dT} dp. \end{cases}$$

On reconnaît facilement, au moyen de la dernière des équations (33), savoir

$$\frac{dC}{dp} = -AT \frac{d^2\nu}{dT^2},$$

que ces deux équations différentielles totales sont intégrables sans qu'il soit nécessaire d'admettre encore de nouvelles relations entre les variables. En effectuant l'intégration, on obtient pour U et S des expressions dont chacune ne contient plus qu'une seule constante indéterminée, à savoir la valeur de U ou de S , à l'état initial choisi comme point de départ de l'intégration.

Les équations se simplifient si le corps considéré est un gaz parfait. On peut les obtenir, ou en combinant les équations (65) avec la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, $p\nu = RT$; ou bien en substituant, dans les équations (57) et (59), une des valeurs de dQ obtenues pour les gaz parfaits dans les équations (42), et en y remplaçant en même temps dw par l'une des trois expressions $AR \frac{T}{\nu} d\nu$, $AR \left(dT - \frac{T}{p} dp \right)$, $A p d\nu$.

Si l'on choisit la première des équations (42), qui est la plus commode

dans le cas actuel, il vient

$$(66) \quad \begin{cases} dU = c dT, \\ dS = c \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v}. \end{cases}$$

Ces équations peuvent être intégrées immédiatement, puisque c et AR sont des constantes; en désignant par U_0 et S_0 les valeurs initiales de U et de S , correspondantes à $T = T_0$ et à $v = v_0$, l'on obtient

$$(67) \quad \begin{cases} U = U_0 + c (T - T_0), \\ S = S_0 + c \log \frac{T}{T_0} + AR \log \frac{v}{v_0}. \end{cases}$$

Nous nous occuperons encore d'un dernier cas spécial, de celui auquel se rapportent les §§ 12 et 13. Dans ce cas, le corps considéré est une masse M , dont une partie $M - m$ se trouve à un certain état d'agrégation, et dont l'autre partie m se trouve à un état différent, la pression à laquelle toute la masse est soumise ne dépendant que de la température.

Nous supposons que toute la masse M se trouve d'abord au premier état d'agrégation, et qu'elle ait la température T_0 , ainsi que la tension correspondante à cette température. Soient de plus U_0 et S_0 les valeurs de l'énergie et de l'entropie du corps à cet état initial. Cela posé, nous voulons admettre que le corps passe de son état initial à son état final de la manière suivante : Il sera d'abord chauffé de T_0 à T , toute la masse restant au premier état d'agrégation; pendant cette première opération, la pression doit varier de telle sorte qu'à chaque instant elle corresponde à la température. Ensuite, à cette température T , une partie m de la masse M passera du premier état d'agrégation au second. Nous considérerons séparément ces deux changements en faisant usage de la notation indiquée dans le § 13.

Pour le premier changement, à savoir le changement de température, on aura à appliquer l'équation

$$dQ = M c dT.$$

Le facteur c du second membre représente la chaleur spécifique du

corps au premier état d'agrégation, pour le cas où la pression varie de la manière indiquée pendant le changement de température. D'après la remarque faite au sujet de cette grandeur dans la note du § 13, on peut, sans scrupule, faire usage de la chaleur spécifique à pression constante du corps liquide ou solide, lorsque le premier état d'agrégation est l'état liquide ou l'état solide, et le second l'état gazeux. Ce n'est que lorsqu'il s'agit de températures très-élevées, où la tension de la vapeur augmente très-rapidement avec la température, que la différence entre la chaleur spécifique c et celle à pression constante peut devenir assez sensible pour qu'il faille en tenir compte dans des calculs numériques. Comme l'accroissement de température dT produit un accroissement de volume $M \frac{d\sigma}{dT} dT$, correspondant à une œuvre extérieure exprimée par $MA p \frac{d\sigma}{dT} dT$, il résulte de l'équation précédente

$$dU = M \left(c - A p \frac{d\sigma}{dT} \right) dT,$$

$$dS = M \frac{c}{T} dT.$$

On a, pour le changement d'état d'agrégation qui se produit à la température T ,

$$dQ = r dm.$$

Comme un accroissement dm de la masse au deuxième état d'agrégation produit un accroissement de volume $u dm$, et par suite une œuvre extérieure représentée par $A p u dm$, il vient

$$dU = (r - A p u) dm;$$

pour remplacer la quantité u par une autre quantité mieux déterminée par l'expérience, appliquons l'équation (54), d'après laquelle on a

$$A u = \frac{r}{T \frac{dp}{dT}};$$

il vient

$$dU = r \left(1 - \frac{p}{T \frac{dp}{dT}} \right) dm.$$

En même temps l'expression de dQ donne pour dS

$$dS = \frac{r}{T} dm.$$

Les deux équations différentielles relatives au premier phénomène doivent être intégrées par rapport à T , de T_0 jusqu'à T , et les deux dernières, qui se rapportent au second phénomène, par rapport à m , de 0 jusqu'à m ; on obtient ainsi

$$(68) \quad \begin{cases} U = U_0 + M \int_{T_0}^T \left(c - Ap \frac{d\sigma}{dT} \right) dT + mr \left(1 - \frac{p}{T} \frac{dp}{dT} \right) \\ S = S_0 + M \int_{T_0}^T \frac{c}{T} dT + \frac{mr}{T}. \end{cases}$$

§ 16. Admettons maintenant que les quantités U et S aient été déterminées, pour les divers états d'un corps, par l'une des méthodes précédentes; les équations relatives aux changements non réversibles pourront être écrites immédiatement.

La première équation fondamentale (I_a) et l'équation (58), qui en a été tirée par intégration, et que nous écrirons comme suit :

$$(69) \quad Q = U - U_0 + w,$$

se rapportent aussi bien aux changements non réversibles qu'aux changements réversibles. La différence ne consiste qu'en ce que l'œuvre extérieure w , qui se trouve dans le second membre, a une valeur différente dans le cas d'un changement non réversible que dans celui où le même changement a lieu d'une manière réversible. Il n'y a pas de différence pareille à signaler touchant la différence $U - U_0$, dont la valeur ne dépend que des états extrêmes du corps, et non du mode de passage. Il n'est donc nécessaire de tenir compte de ce mode de passage qu'autant qu'il le faut pour déterminer l'œuvre extérieure effectuée pendant ce changement d'état; en ajoutant cette œuvre extérieure à la différence $U - U_0$, on obtient la quantité de chaleur cherchée que le corps doit recevoir pendant son changement.

Quant à la *transformation non compensée* qui se produit lors d'un changement non réversible, on l'obtient de la manière suivante.

L'expression de la transformation non compensée N qui peut se produire dans une *série circulaire* de changements est donnée dans l'équation (11) de mon Mémoire « sur une forme nouvelle du second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur » [*]. Si nous changeons dans cette équation le signe de la différentielle dQ , parce qu'ici nous considérons comme positive non pas la chaleur passant du corps à l'extérieur, mais bien celle qu'il reçoit de l'extérieur, elle devient

$$(70) \quad N = - \int \frac{dQ}{T}.$$

Si maintenant le corps éprouve un ou plusieurs changements ne constituant pas une série circulaire, mais amenant le corps à un état final différent de son état initial, on pourra en faire une série circulaire après coup, en ajoutant des changements qui ramènent le corps de l'état final qu'il a atteint à son état initial. Nous admettrons que les changements ajoutés soient effectués d'une manière réversible.

Si nous appliquons l'équation (70) à cette série circulaire de changements, nous pourrions séparer l'intégrale qui s'y trouve en deux parties, la première se rapportant aux changements donnés qui amènent le corps de l'état initial à l'état final, tandis que la seconde sera relative aux changements que nous avons ajoutés pour ramener le corps de l'état final à l'état initial. Nous écrirons ces deux parties en deux intégrales séparées, et nous distinguerons la seconde, relative au retour, par l'indice r placé sous le signe de l'intégration. L'équation (70) devient ainsi

$$N = - \int \frac{dQ}{T} - \int_r \frac{dQ}{T}.$$

Le retour s'effectuant d'une manière réversible, nous pouvons appliquer l'équation (64) à la deuxième intégrale, avec cette seule différence que si S_0 désigne l'entropie de l'état initial, et S celle de l'état final, il faudra changer le signe de la différence $S - S_0$, et écrire $S_0 - S$,

[*] *Annales de Poggendorff*, t. XCH, p. 499; Collection de mes Mémoires, première partie, p. 145; *Journal de Liouville*, t. XX, p. 79.

parce que l'intégrale en question doit être prise en sens contraire, de l'état final à l'état initial. Nous avons donc à écrire

$$\int_r \frac{dQ}{T} = S_0 - S.$$

L'équation précédente devient, par suite de cette substitution,

$$(71) \quad N = S - S_0 - \int \frac{dQ}{T}.$$

La grandeur N déterminée de cette manière représente premièrement la transformation non compensée produite dans toute la série circulaire de changements. Mais comme la somme des transformations produites par des changements réversibles est égale à zéro, qu'ainsi ils ne donnent lieu à aucune transformation non compensée, le retour supposé réversible n'augmente en rien la transformation de cette espèce, et la grandeur N représente par conséquent la transformation non compensée que l'on cherche, produite pendant le passage du corps de l'état initial à l'état final. La différence $S - S_0$, qui figure dans l'expression obtenue, est entièrement déterminée si les deux états extrêmes sont donnés; ce n'est que dans la formation de l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ qu'il faut tenir compte de la manière dont le corps a passé d'un état à l'autre.

§ 17. Pour terminer, qu'il me soit encore permis de dire quelques mots sur une question qui, il est vrai, ne peut être traitée ici d'une manière complète, parce que les développements nécessaires seraient beaucoup trop étendus. Je crois cependant que le court exposé que je vais en faire ne sera pas dépourvu d'intérêt, vu qu'il peut contribuer à faire ressortir l'importance générale des quantités que j'ai introduites en formulant le second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur.

Dans la forme que je lui ai donnée, ce second théorème exprime en somme que toutes les transformations qui ont lieu dans la nature peuvent se produire d'elles-mêmes, c'est-à-dire sans compensation, dans un certain sens que j'ai regardé comme positif, mais qu'elles ne

peuvent s'effectuer dans le sens contraire ou négatif, que lorsqu'elles sont compensées par d'autres transformations positives et simultanées. L'application de ce théorème à l'univers entier conduit à une conclusion sur laquelle M. Thomson a déjà appelé l'attention [*], et dont j'ai parlé dans un Mémoire publié récemment [**]. Si, dans tous les changements d'état qui se produisent dans l'univers, les transformations effectuées dans un certain sens surpassent celles qui se produisent en sens contraire, il faut que l'état de l'univers se modifie de plus en plus dans le premier sens, c'est-à-dire qu'il tende d'une manière continue vers un état limite.

Il s'agit maintenant de savoir comment on peut définir cet état limite d'une manière simple et pourtant caractéristique. On peut y arriver en considérant, ainsi que je l'ai fait, les transformations comme des grandeurs mathématiques dont on peut calculer les valeurs d'équivalence, et que l'on peut réunir en une somme par addition algébrique.

Dans mes précédents Mémoires, j'ai fait des calculs de cette espèce relativement à la chaleur existant dans les corps, et à l'arrangement des particules du corps. Il en est résulté pour chaque corps deux grandeurs, la valeur de transformation de son contenu de chaleur et sa disgrégation, dont la somme constitue son entropie. Mais ainsi le sujet n'est pas épuisé, car il faut encore étendre les considérations à la chaleur rayonnante, ou, en d'autres termes, à la chaleur répandue dans l'espace sous la forme des mouvements ondulatoires de l'éther, et enfin à d'autres mouvements que l'on ne peut pas comprendre sous le nom de chaleur.

On en finirait rapidement avec ces derniers, pour autant du moins qu'il s'agit de mouvements de masses pondérables, vu que des considérations simples conduisent à la conclusion suivante : Si une masse (assez grande pour qu'en lui comparant un atome celui-ci puisse être considéré comme infiniment petit) se meut d'une seule pièce, la valeur de transformation de ce mouvement peut être considérée de même comme infiniment petite relativement à sa force vive; d'où il résulte

[*] *Philosophical Magazine*, 4^e série, t. IV, p. 304.

[**] *Annales de Poggendorff*, t. CXXI, p. 1, et Collection de mes Mémoires, première partie, Mémoire VIII.

que si un mouvement pareil se transforme en chaleur par suite d'une résistance passive quelconque, la valeur d'équivalence de la transformation non compensée produite par ce phénomène est simplement représentée par la valeur de transformation de la chaleur produite. La chaleur rayonnante ne peut pas être traitée aussi brièvement, parce qu'il faut encore recourir à certaines considérations particulières pour pouvoir indiquer de quelle manière on peut déterminer sa valeur de transformation. Quoique j'aie déjà parlé de la chaleur rayonnante au point de vue de la théorie mécanique de la chaleur dans le Mémoire publié récemment, que j'ai cité tout à l'heure, je n'y ai pourtant pas abordé la question dont il s'agit ici, vu que je n'avais qu'à établir qu'il n'y a point de contradiction entre les lois de la chaleur rayonnante et un principe que j'ai admis dans la thermodynamique. Je me réserve pour plus tard de faire de la thermodynamique, et surtout du théorème de l'équivalence des transformations, une application spéciale à la chaleur rayonnante.

Pour le moment, je me bornerai à indiquer un résultat que l'on peut exprimer comme suit : Si l'on suppose qu'en tenant compte de toutes les circonstances, on ait formé pour l'univers entier la grandeur que j'ai nommée *entropie* relativement à chaque corps particulier, et si l'on applique en même temps l'autre idée plus simple de l'*énergie*, on pourra exprimer comme suit les deux lois fondamentales de l'univers, qui correspondent aux deux théorèmes principaux de la théorie mécanique de la chaleur :

1. *L'énergie de l'univers est constante.*
2. *L'entropie de l'univers tend vers un maximum.*

