JOURNAL

DE

MATHÉMATIQUES

PURES ET APPLIQUÉES

FONDÉ EN 1836 ET PUBLIÉ JUSQU'EN 1874

PAR JOSEPH LIOUVILLE

P. DUHEM

Commentaire aux principes de la thermodynamique ; troisième partie. Les équations générales de la thermodynamique

Journal de mathématiques pures et appliquées 4e série, tome 10 (1894), p. 207-285.

<http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1894_4_10__207_0>

gallica 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

Commentaire aux principes de la Thermodynamique [1];

PAR M. P. DUHEM.

TROISIÈME PARTIE.

LES ÉQUATIONS GÉNÉRALES DE LA THERMODYNAMIQUE.

CHAPITRE I.

PROPRIÉTÉS D'UN SYSTÈME EN ÉQUILIBRE [2].

1. *Le potentiel thermodynamique interne.* — Soient

$$U(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta) \qquad \text{et} \qquad S(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta)$$

l'énergie interne et l'entropie d'un système. Ce système est, bien en-

[1] Voir t. VIII, p. 269, et t. IX, p. 293.

[2] Nous avons développé en détail les propriétés thermodynamiques des systèmes en équilibre dans un Mémoire récent : *Sur les équations générales de la Thermodynamique* (*Annales de l'École Normale*, 3e série, t. VII, p. 231). Pour éviter autant que possible de reproduire ici ce Mémoire, nous avons limité le présent Chapitre à l'exposé des propriétés indispensables pour l'intelligence des Chapitres suivants.

tendu, soumis aux restrictions indispensables pour la définition de l'entropie; en particulier, la température ϑ a la même valeur en chacun de ses points.

Posons

$$(1)\qquad \mathcal{F}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta) = E[U(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta) - F(\vartheta)S(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta)].$$

La fonction $\mathcal{F}$ sera, comme les fonctions U et S, une fonction *uniforme* et continue des variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$; comme les fonctions U et S, elle sera indépendante de celles de ces variables qui servent seulement à fixer la position absolue du système dans l'espace.

Les deux quantités U et S étant chacune déterminées à une constante près, la fonction $\mathcal{F}$ est déterminée à une fonction près de la température, cette fonction de la température étant de la forme

$$C + C' F(\vartheta),$$

où C et C' sont deux constantes arbitraires.

Cette fonction $\mathcal{F}$ est une généralisation de l'une des *fonctions caractéristiques* de M. Massieu; c'est l'*available energy* de M. Gibbs et de Maxwell, la *freie Energie* de M. H. von Helmholtz. Nous lui donnerons le nom de *potentiel thermodynamique interne du système.*

Entre les actions A, B, ..., L, Θ, qui maintiennent le système en équilibre et les coefficients calorifiques du système en équilibre R_α, R_β, ..., R_λ, C, nous avons les relations [IIe Partie, Chap. III, égalités (2)],

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} R_\alpha &= \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{A}{E}, \\ R_\beta &= \frac{\partial U}{\partial \beta} - \frac{B}{E}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ R_\lambda &= \frac{\partial U}{\partial \lambda} - \frac{L}{E}, \\ C &= \frac{\partial U}{\partial \vartheta} - \frac{\Theta}{E}. \end{aligned}\right.$$

D'autre part, nous avons [IIe Partie, Chap. III, égalités (16)],

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned} R_\alpha &= F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \alpha},\\ R_\beta &= F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \beta},\\ &\dots\dots\dots\dots,\\ R_\lambda &= F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \lambda},\\ C &= F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \vartheta}. \end{aligned}\right.$$

Les égalités (1), (2) et (3) donnent sans peine

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned} A &= \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha},\\ B &= \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta},\\ &\dots\dots\dots,\\ L &= \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda},\\ \Theta &= \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta} + ES\frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta}. \end{aligned}\right.$$

Si à ces équations on joint la condition que les corps étrangers au système aient la même température que lui, on obtient les *conditions nécessaires et suffisantes de l'équilibre du système.*

La dernière égalité (4) donne

$$(5)\qquad ES = \frac{1}{\frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta}}\left(\Theta - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta}\right).$$

Les égalités (1) et (5) donnent

$$(6)\qquad EU = \mathcal{F} + \frac{F(\vartheta)}{\frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta}}\left(\Theta - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta}\right).$$

Les égalités (3) et (5) donnent

$$(7)\quad \left\{\begin{aligned}
R_\alpha &= \frac{F(\vartheta)}{\frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta}}\left(\frac{\partial\theta}{\partial\alpha} - \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\vartheta\,\partial\alpha}\right),\\
R_\beta &= \frac{F(\vartheta)}{\frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta}}\left(\frac{\partial\theta}{\partial\beta} - \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\vartheta\,\partial\beta}\right),\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots,\\
R_\lambda &= \frac{F(\vartheta)}{\frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta}}\left(\frac{\partial\theta}{\partial\lambda} - \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\vartheta\,\partial\lambda}\right),\\
C &= \frac{F(\vartheta)}{\frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta}}\left(\frac{\partial\theta}{\partial\vartheta} - \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\vartheta^2}\right) - \frac{F(\vartheta)F''(\vartheta)}{[F'(\vartheta)]^2}\left(\Theta - \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\vartheta}\right).
\end{aligned}\right.$$

Ainsi donc, *si l'on connaît :*

1° *L'expression du potentiel thermodynamique interne du système;*

2° *L'expression*

$$\Theta = f_\vartheta(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta)$$

de la quantité Θ *relative au système en équilibre,*

On peut déterminer :

1° *L'énergie interne et l'entropie du système dans un état quelconque;*

2° *Les conditions nécessaires et suffisantes de l'équilibre du système;*

3° *Les coefficients calorifiques du système en équilibre.*

C'est la généralisation d'une proposition bien connue de M. Massieu.

2. *Propriétés d'un système formé de plusieurs parties indépendantes qui ont la même température.* — Pour ne pas compliquer les raisonnements sans avantage au point de vue de la généralité, nous supposerons que le système soit seulement formé de deux parties distinctes, indépendantes l'une de l'autre, que nous désignerons par les indices 1 et 2. Chacune de ces deux parties sera supposée à la même

température en tous ses points; ϑ_1 sera la température de la partie 1 et ϑ_2 la température de la partie 2; pour le moment, nous supposerons ces températures quelconques; tout à l'heure, nous leur imposerons la condition d'être égales entre elles.

Soient $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1$ les variables indépendantes qui déterminent l'état du système 1, y compris sa position absolue dans l'espace; l'énergie interne, l'entropie, le potentiel thermodynamique interne du système 1 seront des fonctions uniformes de ces variables, ou, du moins, de celles d'entre elles qui ne servent pas uniquement à déterminer la position absolue du système dans l'espace; désignons respectivement ces trois fonctions par

$$\begin{gathered}\Upsilon_1(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1),\\ \Sigma_1(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1),\\ \mathcal{F}_1(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1).\end{gathered}$$

Soient, de même, $\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, \vartheta_2$ les variables indépendantes qui définissent l'état du système 2. Soient

$$\begin{gathered}\Upsilon_2(\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, \vartheta_2),\\ \Sigma_2(\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, \vartheta_2),\\ \mathcal{F}_2(\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, \vartheta_2)\end{gathered}$$

l'énergie interne, l'entropie et le potentiel thermodynamique interne du système 2.

L'état du système complexe (1, 2), formé par l'ensemble des deux systèmes 1 et 2, et sa position absolue dans l'espace sont déterminés lorsqu'on connaît l'ensemble des variables

$$\alpha_1, \quad \beta_1, \quad \ldots, \quad \lambda_1, \quad \vartheta_1, \quad \alpha_2, \quad \beta_2, \quad \ldots, \quad \lambda_2, \quad \vartheta_2.$$

L'énergie interne de ce système (1, 2) aura donc pour valeur

$$(8) \qquad \left\{\begin{aligned} U = \;& \Upsilon_1(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1)\\ &+ \Upsilon_2(\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, \vartheta_2)\\ &+ X_{12}(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1, \alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, \vartheta_2),\end{aligned}\right.$$

X_{12} étant une fonction uniforme des variables mises en évidence, ou,

du moins, de celles de ces variables qui ne servent pas uniquement à fixer la position absolue du système (1, 2); en outre, on peut convenir de prendre cette fonction égale à 0 lorsque les deux systèmes 1 et 2 sont infiniment éloignés l'un de l'autre.

Si nous désignons par U' l'énergie interne des corps étrangers au système (1, 2), l'énergie interne du système formé par le système (1, 2) et par les corps extérieurs aura pour valeur

$$\mathcal{U} = U + U' + \Psi. \tag{9}$$

La fonction Ψ dépendra des variables $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1, \alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, \vartheta_2$, et aussi des variables qui déterminent l'état des corps extérieurs au système (1, 2).

Les actions extérieures exercées sur le système (1, 2) auront pour valeurs [Ire Partie, Chap. III, égalités (4)],

$$(10)\quad \left\{\begin{array}{ll} \mathcal{A}_1 = -E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1}, & \mathcal{A}_2 = -E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\alpha_2}, \\ \mathcal{B}_1 = -E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\beta_1}, & \mathcal{B}_2 = -E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\beta_2}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, & \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \mathcal{L}_1 = -E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1}, & \mathcal{L}_2 = -E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\lambda_2}, \\ \mathcal{T}_1 = -E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\vartheta_1}, & \mathcal{T}_2 = -E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\vartheta_2}. \end{array}\right.$$

D'autre part, les corps extérieurs au système 1 se composent :

1° Des corps extérieurs au système (1, 2);

2° Du corps 2.

Dès lors, il est facile de voir que les actions extérieures appliquées au système 1 ont pour valeurs

$$(11)\quad \left\{\begin{array}{l} A_1 = -E\dfrac{\partial}{\partial\alpha_1}(X_{12} + \Psi), \\ B_1 = -E\dfrac{\partial}{\partial\beta_1}(X_{12} + \Psi), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ L_1 = -E\dfrac{\partial}{\partial\lambda_1}(X_{12} + \Psi), \\ \Theta_1 = -E\dfrac{\partial}{\partial\vartheta_1}(X_{12} + \Psi). \end{array}\right.$$

De même, les actions extérieures au système 2 ont pour valeurs

$$(11\ bis)\qquad \begin{cases} A_2 = -E\dfrac{\partial}{\partial\alpha_2}(X_{12}+\Psi), \\ B_2 = -E\dfrac{\partial}{\partial\beta_2}(X_{12}+\Psi), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ L_2 = -E\dfrac{\partial}{\partial\lambda_2}(X_{12}+\Psi), \\ \Theta_2 = -E\dfrac{\partial}{\partial\vartheta_2}(X_{12}+\Psi). \end{cases}$$

Tout cela est général. Supposons maintenant que le système (1, 2) soit en équilibre, et appliquons ce principe, qui ressort évidemment de la définition de l'équilibre : *pour que le système* (1, 2) *soit en équilibre, il faut et il suffit que chacun des deux systèmes* 1 *et* 2 *soient en équilibre.*

Pour que le système 1 soit en équilibre, il faut et il suffit que l'on ait, en premier lieu,

$$(12)\qquad \vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta,$$

ϑ étant la température commune des corps extérieurs au système (1, 2);

En second lieu, en vertu des égalités (4) et (11),

$$(13)\qquad \begin{cases} E\dfrac{\partial}{\partial\alpha_1}(X_{12}+\Psi) = -\dfrac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\alpha_1}, \\ E\dfrac{\partial}{\partial\beta_1}(X_{12}+\Psi) = -\dfrac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\beta_1}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ E\dfrac{\partial}{\partial\lambda_1}(X_{12}+\Psi) = -\dfrac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\lambda_1}, \\ E\dfrac{\partial}{\partial\vartheta_1}(X_{12}+\Psi) = -\dfrac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\vartheta_1} - EF'(\vartheta_1)\Sigma_1. \end{cases}$$

Pour que le système 2 soit en équilibre, il faut et il suffit que l'on ait :

En premier lieu les égalités (12);

En second lieu, en vertu des égalités (4) et (11 *bis*),

$$(13\ bis)\quad \left\{\begin{aligned}
&E\frac{\partial}{\partial\alpha_2}(X_{12}+\Psi)=-\frac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial\alpha_2},\\
&E\frac{\partial}{\partial\beta_2}(X_{12}+\Psi)=-\frac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial\beta_2},\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots,\\
&E\frac{\partial}{\partial\lambda_2}(X_{12}+\Psi)=-\frac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial\lambda_2},\\
&E\frac{\partial}{\partial\vartheta_2}(X_{12}+\Psi)=-\frac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial\vartheta_2}-EF'(\vartheta_2)\Sigma_2.
\end{aligned}\right.$$

Lorsque les égalités (12) sont satisfaites, le système (1, 2) a un potentiel thermodynamique interne que nous désignerons par $\mathcal{F}$ et une entropie que nous désignerons par S.

En général, le travail virtuel des forces extérieures appliquées à ce système est exprimé par

$$\begin{aligned}
&\mathcal{A}_1\delta\alpha_1+\mathcal{B}_1\delta\beta_1+\dots+\mathcal{L}_1\delta\lambda_1+\mathfrak{T}_1\delta\vartheta_1\\
&+\mathcal{A}_1\delta\alpha_2+\mathcal{B}_2\delta\beta_2+\dots+\mathcal{L}_1\delta\lambda_2+\mathfrak{T}_2\delta\vartheta_2,
\end{aligned}$$

$\mathcal{A}_1, \mathcal{B}_1, \dots, \mathcal{L}_1, \mathfrak{T}_1, \mathcal{A}_2, \mathcal{B}_2, \dots, \mathcal{L}_2, \mathfrak{T}_2$ étant donnés par les égalités (10). Dans le cas particulier où les égalités (12) sont constamment vérifiées, ce travail virtuel devient

$$\begin{aligned}
&\mathcal{A}_1\delta\alpha_1+\mathcal{B}_1\delta\beta_1+\dots+\mathcal{L}_1\delta\lambda_1\\
&+\mathcal{A}_2\delta\alpha_2+\mathcal{B}_2\delta\beta_2+\dots+\mathcal{L}_2\delta\lambda_2+\mathfrak{T}\delta\vartheta,
\end{aligned}$$

$\mathfrak{T}$ étant défini par l'égalité

$$(14)\qquad \mathfrak{T}=\mathfrak{T}_1+\mathfrak{T}_2=-E\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\vartheta_1}+\frac{\partial\Psi}{\partial\vartheta_2}\right)_{\vartheta_1=\vartheta_2=\vartheta}.$$

Dès lors, pour l'équilibre du système (1, 2), il faut et il suffit que l'on ait :

En premier lieu, les égalités (12);

En second lieu, en vertu des égalités (4), (10) et (14), les égalités

$$(15)\quad \left\{\begin{array}{ll} E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1} = -\dfrac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\alpha_1}, & E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\alpha_2} = -\dfrac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\alpha_2}, \\ E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\beta_1} = -\dfrac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\beta_1}, & E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\beta_2} = -\dfrac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\beta_2}, \\ \dots\dots\dots\dots, & \dots\dots\dots\dots, \\ E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1} = -\dfrac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\lambda_1}, & E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\lambda_2} = -\dfrac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\lambda_2}, \\ E\left(\dfrac{\partial\Psi}{\partial\mathfrak{T}_1} + \dfrac{\partial\Psi}{\partial\mathfrak{T}_2}\right) = -\dfrac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\mathfrak{T}} - EF'(\mathfrak{T})S. & \end{array}\right.$$

Le principe énoncé il y a un instant exige que, moyennant les égalités (12), l'ensemble des égalités (15) soit équivalent à l'ensemble des égalités (13) et (13 *bis*); cette condition s'exprime par les égalités

$$(16)\quad \left\{\begin{array}{ll} \dfrac{\partial}{\partial\alpha_1}(\mathfrak{F} - \mathfrak{F}_1 - EX_{12}) = 0, & \dfrac{\partial}{\partial\alpha_2}(\mathfrak{F} - \mathfrak{F}_2 - EX_{12}) = 0, \\ \dfrac{\partial}{\partial\beta_1}(\mathfrak{F} - \mathfrak{F}_1 - EX_{12}) = 0, & \dfrac{\partial}{\partial\beta_2}(\mathfrak{F} - \mathfrak{F}_2 - EX_{12}) = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots, & \dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \dfrac{\partial}{\partial\lambda_1}(\mathfrak{F} - \mathfrak{F}_1 - EX_{12}) = 0, & \dfrac{\partial}{\partial\lambda_2}(\mathfrak{F} - \mathfrak{F}_2 - EX_{12}) = 0, \end{array}\right.$$

$$(17)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial\mathfrak{F}}{\partial\mathfrak{T}} - \dfrac{\partial}{\partial\mathfrak{T}_1}(\mathfrak{F}_1 + EX_{12}) - \dfrac{\partial}{\partial\mathfrak{T}_2}(\mathfrak{F}_2 + EX_{12}) \\ \qquad\qquad + EF'(\mathfrak{T})(S - \Sigma_1 - \Sigma_2) = 0. \end{array}\right.$$

La fonction $\mathfrak{F}_1$ ne dépend pas des variables $\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2$; la fonction $\mathfrak{F}_2$ ne dépend pas des variables $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1$; les égalités (16) peuvent donc s'écrire

$$(18)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial}{\partial\alpha_1}(\mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2 + EX_{12} - \mathfrak{F}) = 0, \\ \dfrac{\partial}{\partial\beta_1}(\mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2 + EX_{12} - \mathfrak{F}) = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \dfrac{\partial}{\partial\lambda_2}(\mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2 + EX_{12} - \mathfrak{F}) = 0, \\ \dfrac{\partial}{\partial\alpha_2}(\mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2 + EX_{12} - \mathfrak{F}) = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \dfrac{\partial}{\partial\lambda_2}(\mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2 + EX_{12} - \mathfrak{F}) = 0. \end{array}\right.$$

En vertu des égalités (12), on a

$$\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial \vartheta_1} = \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial \vartheta}, \qquad \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \vartheta_2} = \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \vartheta}.$$

En vertu de ces mêmes égalités, X_{12} peut être regardé comme une fonction des variables

$$\alpha_1, \quad \beta_1, \quad \ldots, \quad \lambda_1, \quad \alpha_2, \quad \beta_2, \quad \ldots, \quad \lambda_2, \quad \vartheta,$$

et l'on a

$$\frac{\partial X_{12}}{\partial \vartheta} = \frac{\partial X_{12}}{\partial \vartheta_1} + \frac{\partial X_{12}}{\partial \vartheta_2}.$$

L'égalité (17) peut donc s'écrire

$$(19) \qquad \frac{\partial}{\partial \vartheta}(\mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + EX_{12} - \mathcal{F}) + EF'(\vartheta)(\Sigma_1 + \Sigma_2 - S) = 0.$$

Les égalités (18) donnent

$$(20) \qquad \mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + EX_{12} + f(\vartheta),$$

$f(\vartheta)$ étant une fonction arbitraire de la température ϑ; l'égalité (19) donne alors

$$(21) \qquad S = \Sigma_1 + \Sigma_2 - \frac{f'(\vartheta)}{EF'(\vartheta)}.$$

Si l'on convient de prendre pour potentiel thermodynamique interne d'un système formé de deux parties à la même température, infiniment éloignées l'une de l'autre, la somme des potentiels thermodynamiques internes des deux parties, on aura identiquement, d'après l'égalité (20),

$$f(\vartheta) = 0.$$

Les égalités (20) et (21) deviendront donc

$$(20\,bis) \qquad \mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + EX_{12},$$

$$(21\,bis) \qquad S = \Sigma_1 + \Sigma_2.$$

Lorsqu'un système est formé de plusieurs parties indépendantes, toutes à la même température, le potentiel thermodynamique interne du système s'obtient en faisant la somme des potentiels thermodynamiques internes des parties, et en y ajoutant l'une des déterminations du potentiel des actions mutuelles de ces parties, celle qui s'annule lorsqu'on éloigne infiniment ces parties les unes des autres.

L'entropie du système est égale à la somme des entropies des diverses parties.

Ces théorèmes ont de fréquentes applications en Thermodynamique; on peut les rapprocher d'un théorème analogue, relatif à l'énergie interne, démontré dans la Ire Partie (Chap. III, n° **2**); mais ce dernier était général, tandis que les théorèmes que nous venons de démontrer supposent que les diverses parties du système sont à la même température, et que chacune d'elles vérifie les conditions indiquées au Chapitre III de la IIe Partie.

L'égalité (21 *bis*) entraîne une nouvelle conséquence importante:

Les coefficients calorifiques du système 1 en équilibre sont

$$R_{\alpha_1},\quad R_{\beta_1},\quad \ldots,\quad R_{\lambda_1},\quad C_1.$$

Les coefficients calorifiques du système 2 en équilibre sont

$$R_{\alpha_2},\quad R_{\beta_2},\quad \ldots,\quad R_{\lambda_2},\quad C_2.$$

Les coefficients calorifiques du système (1, 2) en équilibre sont

$$\rho_{\alpha_1},\quad \rho_{\beta_1},\quad \ldots,\quad \rho_{\lambda_1},\quad \rho_{\alpha_2},\quad \rho_{\beta_2},\quad \ldots,\quad \rho_{\lambda_2},\quad \gamma.$$

Nous avons, en vertu des égalités (3),

$$\rho_{\alpha_1} = F(\vartheta)\frac{dS}{\partial\alpha_1},\qquad \rho_{\alpha_2} = F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial\alpha_2},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$\rho_{\lambda_1} = F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial\lambda_1},\qquad \rho_{\lambda_2} = F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial\lambda_2},$$
$$\gamma = F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial\vartheta}.$$

Si l'on tient compte de l'égalité (21 *bis*) et si l'on observe que

$$\frac{\partial \Sigma_1}{\partial \alpha_2} = 0, \qquad \frac{\partial \Sigma_2}{\partial \alpha_1} = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots, \qquad \ldots\ldots\ldots,$$
$$\frac{\partial \Sigma_1}{\partial \lambda_2} = 0, \qquad \frac{\partial \Sigma_2}{\partial \lambda_1} = 0,$$

on pourra écrire

$$\rho_{\alpha_1} = F(\vartheta)\frac{\partial \Sigma_1}{\partial \alpha_1}, \qquad \rho_{\alpha_2} = F(\vartheta)\frac{\partial \Sigma_2}{\partial \alpha_2},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$\rho_{\lambda_1} = F(\vartheta)\frac{\partial \Sigma_1}{\partial \lambda_1}, \qquad \rho_{\lambda_2} = F(\vartheta)\frac{\partial \Sigma_2}{\partial \lambda_2},$$
$$\gamma = F(\vartheta)\left(\frac{\partial \Sigma_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \Sigma_2}{\partial \vartheta}\right),$$

ou bien, en vertu des égalités (3),

$$(22) \qquad \left\{\begin{array}{ll} \rho_{\alpha_1} = R_{\alpha_1}, & \rho_{\alpha_2} = R_{\alpha_2}, \\ \ldots\ldots\ldots, & \ldots\ldots\ldots, \\ \rho_{\lambda_1} = R_{\lambda_1}, & \rho_{\lambda_2} = R_{\lambda_2}, \end{array}\right.$$
$$\gamma = C_1 + C_2.$$

Ces remarquables égalités (22) sont soumises aux mêmes restrictions que l'égalité (21 *bis*).

3. *Hypothèse fondamentale; variables normales.* — Nous allons maintenant invoquer une hypothèse fondamentale qui, en général, est admise implicitement dans les traités de Thermodynamique.

Soit un système indépendant 1, ayant la même température en tous ses points, défini par des variables α_1, β_1, ..., λ_1, ϑ_1; soit ensuite un autre système indépendant quelconque 2, n'ayant pas forcément la même température en tous ses points, défini par des variables α_2, β_2, ..., λ_2, formé des corps étrangers au système 1.

L'énergie interne U du système (1, 2) pourra s'écrire

$$\begin{aligned} U = \; & \Upsilon_1(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1) \\ & + \Upsilon_2(\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2) \\ & + \Psi(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1, \alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2), \end{aligned}$$

Υ_1 étant l'énergie interne du système 1 et Υ_2 l'énergie interne du système 2.

L'hypothèse que nous voulons énoncer est la suivante :

On peut choisir les variables $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1$, de telle sorte :

1° Que lorsque ϑ_1 varie, $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1$ gardant des valeurs constantes, aucun point matériel du système 1 ne se déplace dans l'espace; la force vive $\mathfrak{T}_1$ du système 1 est alors indépendante de ϑ_1 et de $\frac{d\vartheta_1}{dt}$;

2° Que la fonction Ψ ne dépend pas de la variable ϑ_1, et cela quels que soient les corps qui composent le système 2.

Lorsque les variables $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1$ ont été choisies de la sorte, nous dirons que *le système* $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1$ *forme un système de variables normales* définissant le système 1.

Le travail virtuel des actions extérieures auxquelles est soumis le système 1 est une expression de la forme

$$A_1\,\delta\alpha_1 + B_1\,\delta\beta_1 + \ldots + L_1\,\delta\lambda_1 + \Theta_1\,\delta\vartheta_1.$$

D'après les égalités (4) du Chapitre III (Ire Partie), on a

$$\Theta_1 = -E\frac{\partial\Psi}{\partial\vartheta_1}.$$

Si donc le système de variables $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1$ est un système de variables normales, on a

$$\Theta_1 = 0.$$

Si un système, ayant la même température en tous ses points, est défini par des variables normales, quels que soient les corps étrangers à ce système, les actions qu'ils exercent sur ce système n'effectuent aucun travail lorsque la température du système varie seule.

Cette proposition ne suppose pas le système en équilibre.

Que deviennent les propriétés d'un système en équilibre lorsqu'il est défini par des variables normales?

Pour un tel système, la quantité

$$\Theta = f_{\mathfrak{I}}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{I})$$

est identiquement nulle.

Dès lors, les équations (4), (5), (6) et (7) deviennent

$$(4\,bis) \qquad A = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha}, \qquad B = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta}, \qquad \ldots, \qquad L = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda},$$

$$(5\,bis) \qquad EF'(\mathfrak{I})\,S = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{I}},$$

$$(6\,bis) \qquad EU = \mathfrak{F} - \frac{F(\mathfrak{I})}{F'(\mathfrak{I})}\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{I}},$$

$$(7\,bis) \qquad \left\{\begin{aligned} R_\alpha &= -\frac{F(\mathfrak{I})}{EF'(\mathfrak{I})}\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha\,\partial \beta}, \\ R_\beta &= -\frac{F(\mathfrak{I})}{EF'(\mathfrak{I})}\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta\,\partial \mathfrak{I}}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ R_\lambda &= -\frac{F(\mathfrak{I})}{EF'(\mathfrak{I})}\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda\,\partial \mathfrak{I}}, \\ C &= -\frac{F(\mathfrak{I})}{EF'(\mathfrak{I})}\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{I}^2} + \frac{F(\mathfrak{I})\,F''(\mathfrak{I})}{E[F'(\mathfrak{I})]^2}\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{I}}. \end{aligned}\right.$$

Lors donc qu'un système est défini par des variables normales, il suffit de connaître le potentiel thermodynamique interne de ce système pour pouvoir déterminer les équations d'équilibre, l'énergie, l'entropie et les coefficients calorifiques. C'est la proposition bien connue de M. F. Massieu.

Dorénavant, lorsque nous considérerons un système dont tous les points sont à la même température, nous le supposerons défini par des variables normales.

4. *Le problème de l'équilibre.* — Comment, en général, le pro-

blème de l'équilibre d'un système se pose-t-il, lorsqu'on connaît l'expression du potentiel thermodynamique interne de ce système?

On suppose donné l'état des corps extérieurs à ce système; ces corps sont portés à une température uniforme θ. On se propose de déterminer l'état pris par le système sous l'action de ces corps.

La fonction Ψ, considérée au numéro précédent, devient, puisque l'état des corps extérieurs au système est supposé déterminé, une fonction des seules variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, en désignant par $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$ les variables normales qui définissent le système.

En vertu des égalités (4) (Ire Partie, Chap. III) et des égalités (4 *bis*) du présent Chapitre, on a

$$(23)\qquad \left\{\begin{array}{l} E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\alpha} + \dfrac{\partial\mathcal{F}}{\partial\alpha} = 0, \\ E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\beta} + \dfrac{\partial\mathcal{F}}{\partial\beta} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\lambda} + \dfrac{\partial\mathcal{F}}{\partial\lambda} = 0. \end{array}\right.$$

Si l'on y joint l'équation

$$(24)\qquad \vartheta = \theta,$$

qui exprime l'égalité entre la température du système et celle des corps extérieurs, on aura un nombre d'équations égal au nombre des variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$, dont on veut déterminer la valeur. Ces équations permettront donc de déterminer l'état d'équilibre du système, pourvu que l'on connaisse l'expression des quantités

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha}, \quad \frac{\partial\Psi}{\partial\beta}, \quad \ldots, \quad \frac{\partial\Psi}{\partial\lambda},$$

en fonction de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$; c'est-à-dire pourvu que l'on sache comment les actions extérieures appliquées au système varient avec l'état de ce système. D'ailleurs, si les variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta$, sont des variables normales, ces actions ne dépendent pas de la température du système.

Une fois l'état du système connu, les équations (5 *bis*), (6 *bis*), (7 *bis*) en feront connaître l'énergie, l'entropie et les coefficients calorifiques.

CHAPITRE II.

PROPRIÉTÉS D'UN SYSTÈME EN MOUVEMENT.

1. *Sens du mot mouvement.* — Nous prenons, dans ce Chapitre, le mot *mouvement* pour désigner non seulement un changement de position dans l'espace, mais encore un changement d'état quelconque, lors même qu'il ne serait accompagné d'aucun déplacement. Ainsi, il y aurait mouvement si les variables que nous avons désignées par a, b, ..., l (Ire Partie, Chap. III, n° 4) variaient seules, les variables α, β, ..., λ gardant des valeurs fixes. De la sorte, le mot *mouvement* s'oppose non pas au mot *repos*, mais au mot *équilibre*.

2. *Mouvement d'un système qui a la même température en tous ses points.* — Imaginons un système qui ait la même température en tous ses points, cette température n'étant pas forcément celle des corps extérieurs; ce système n'est pas en équilibre; il s'agit de déterminer les lois de son mouvement.

A chaque instant t, l'état des corps extérieurs est supposé donné. Les actions extérieures qui agissent sur le système sont, en général, des fonctions des variables α, β, ..., λ, qui définissent le système, et des variables qui définissent les corps extérieurs; ces dernières étant des fonctions données de t, les actions extérieures sont, en définitive, des fonctions données de α, β, ..., λ, t; nous les désignerons par

$$\begin{gathered} A'(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t), \\ B'(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ L'(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t). \end{gathered}$$

Posons, pour abréger,

$$\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}, \qquad \beta' = \frac{d\beta}{dt}, \qquad \ldots, \qquad \lambda' = \frac{d\lambda}{dt}.$$

Lorsque le système est en équilibre, on a [Chap. I, égalités (23)],

$$A' - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} = 0, \qquad B' - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} = 0, \qquad \ldots, \qquad L' - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} = 0.$$

D'autre part, on a identiquement

$$\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} = 0, \qquad \frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} = 0, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} = 0.$$

On a donc, dans le cas où le système est en équilibre,

$$(1) \qquad \left\{ \begin{array}{l} A' - \dfrac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} + \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} = 0, \\ B' - \dfrac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} + \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ L' - \dfrac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} + \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} = 0. \end{array} \right.$$

Lorsque le système n'est pas en équilibre, il n'est pas certain que ces égalités soient vérifiées; les premiers membres pourront avoir des valeurs différentes de 0; désignons par $-f_\alpha$, $-f_\beta$, ..., $-f_\lambda$ ces valeurs; nous pourrons écrire, *sans aucune hypothèse*,

$$(2) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathfrak{F})}{\partial \alpha} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} + A' + f_\alpha = 0, \\ \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathfrak{F})}{\partial \beta} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'} + B' + f_\beta = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathfrak{F})}{\partial \lambda} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} + L' + f_\lambda = 0. \end{array} \right.$$

Les quantités f_α, f_β, ..., f_λ seront nommées les *résistances pas-*

sives que le système a à surmonter; la quantité

$$f_\alpha\, d\alpha + f_\beta\, d\beta + \ldots + f_\lambda\, d\lambda$$

se nomme le *travail élémentaire des résistances passives.*

Jusqu'ici, nous l'avons dit, les équations (2) n'ont rien d'hypothétique; elles ne prennent un caractère hypothétique qu'à partir du moment où nous assignons une forme particulière aux résistances passives; or, voici, à cet égard, quelles suppositions nous ferons :

Première convention. — Les résistances passives f_α, f_β, ..., f_λ dépendent uniquement des variables

$$\begin{array}{ccccc} \alpha, & \beta, & \ldots, & \lambda, & \vartheta, \\ \alpha' = \frac{d\alpha}{dt}, & \beta' = \frac{d\beta}{dt}, & \ldots, & \lambda' = \frac{d\lambda}{dt}, & \end{array}$$

relatives au système, et des variables analogues relatives aux corps extérieurs.

Deuxième convention. — Les résistances passives ne changent pas de valeur, si l'on change la position absolue ou le mouvement absolu du système complexe formé par le système étudié et les corps qui lui sont étrangers; elles ne dépendent que de la *position relative* des parties du système et des corps étrangers, du *mouvement relatif* des parties du système et des corps étrangers.

Comme toutes les hypothèses que nous faisons, ces suppositions, bien que très naturelles, n'ont rien de logiquement nécessaire; elles ne peuvent être vérifiées qu'en constatant l'accord des conséquences des équations (2) avec les faits d'expérience.

Lorsque l'état des corps extérieurs est donné à chaque instant t, les résistances passives deviennent des fonctions des variables

$$\alpha, \quad \beta, \quad \ldots, \quad \lambda, \quad \vartheta, \quad \alpha', \quad \beta', \quad \ldots, \quad \lambda', \quad t.$$

Les équations (2) deviennent alors des équations différentielles du second ordre, qui détermineraient les valeurs des variables α, β, ..., λ,

ϑ, en fonction de t, et, partant, le mouvement du système, si elles étaient en nombre suffisant; mais *le nombre des variables dont il faut déterminer la valeur à chaque instant excède d'une unité le nombre des équations du mouvement fournies par la Thermodynamique;* il faudra donc, pour compléter la mise en équations du problème, emprunter une dernière équation à une théorie physique étrangère à la Thermodynamique; telle serait, par exemple, l'équation

$$\vartheta = \varphi(t)$$

qui ferait connaître à chaque instant la température du système.

3. *Coefficients calorifiques d'un système en mouvement.* — Les coefficients calorifiques d'un système animé d'un mouvement quelconque sont définis par les égalités [Ire Partie, Chap. III, égalités (12)],

$$(3)\qquad \left\{\begin{array}{l} E\dfrac{\partial U}{\partial \alpha} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} - A' = ER'_\alpha, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \lambda} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} - L' = ER'_\lambda, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \vartheta} = EC'. \end{array}\right.$$

Mais on a [Chap. I, égalités (1)],

$$EU = \mathcal{F} + EF(\vartheta)S.$$

Les égalités (3) peuvent donc s'écrire

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} + EF(\vartheta)\dfrac{\partial S}{\partial \alpha} - A' = ER'_\alpha, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} + EF(\vartheta)\dfrac{\partial S}{\partial \lambda} - L' = ER'_\lambda, \\ \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta} + EF(\vartheta)\dfrac{\partial S}{\partial \vartheta} + EF'(\vartheta)S = EC', \end{array}\right.$$

ou bien, en tenant compte des égalités (2) du présent Chapitre et de l'égalité (5 *bis*) du Chapitre I,

$$(4)\quad \left\{\begin{array}{l} ER'_\alpha = EF(\vartheta)\dfrac{\partial S}{\partial \alpha} + f_\alpha, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ ER'_\lambda = EF(\vartheta)\dfrac{\partial S}{\partial \lambda} + f_\lambda, \\ EC' = EF(\vartheta)\dfrac{\partial S}{\partial \vartheta}. \end{array}\right.$$

Soient R_α, R_β, ..., R_λ, C les coefficients calorifiques du système en équilibre dans l'état $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta)$. Si nous comparons les égalités (4) que nous venons d'écrire aux égalités (3) du Chapitre I, nous aurons

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l} R'_\alpha = R_\alpha + \dfrac{f_\alpha}{E}, \\ \dots\dots\dots\dots, \\ R'_\lambda = R_\lambda + \dfrac{f_\beta}{E}, \\ C' = C. \end{array}\right.$$

La chaleur spécifique d'un système pris dans un état déterminé est la même, que le système soit en équilibre ou en mouvement; si l'on considère une variable autre que la température, le coefficient calorifique correspondant à cette variable n'a pas la même valeur, selon que le système est en équilibre ou en mouvement; la seconde valeur surpasse la première d'une quantité équivalente à la résistance passive qui correspond à cette variable.

4. *Propriété fondamentale des résistances passives.* — Soient A, B, ..., L les actions extérieures qui maintiendraient le système en équilibre dans l'état $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta)$; ces forces sont données par les égalités (4 *bis*) du Chapitre I.

Les égalités (2) peuvent s'écrire

$$(6)\qquad \begin{cases} A' - A = -\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} - f_\alpha, \\ B' - B = -\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'} - f_\beta, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ L' - L = -\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} - f_\lambda. \end{cases}$$

Nous donnerons aux quantités $(A' - A)$, $(B' - B)$, ..., $(L' - L)$ le nom d'*actions efficaces* exercées sur le système; à la quantité

$$(A' - A)\,d\alpha + (B' - B)\,d\beta + \ldots + (L' - L)\,d\lambda$$

le nom de *travail efficace*.

Les égalités (6), multipliées respectivement par $d\alpha$, $d\beta$, ..., $d\lambda$, et ajoutées membre à membre, nous donnent

$$(7)\qquad \begin{cases} (A' - A)\,d\alpha + (B' - B)\,d\beta + \ldots + (L' - L)\,d\lambda \\ \quad = d\mathfrak{T} - (f_\alpha\,d\alpha + f_\beta\,d\beta + \ldots + f_\lambda\,d\lambda). \end{cases}$$

Cette égalité obtenue, voici l'hypothèse fondamentale que nous ferons :

Hypothèse. — *Le travail efficace des actions extérieures à un système est, dans toute transformation réelle, au moins égal à l'accroissement de force vive.*

D'après cette hypothèse, on a, dans toute transformation réelle,

$$(A' - A)\,d\alpha + (B' - B)\,d\beta + \ldots + (L' - L)\,d\lambda \geqq d\mathfrak{T},$$

et, par conséquent, d'après l'égalité (7),

$$(8)\qquad f_\alpha\,d\alpha + f_\beta\,d\beta + \ldots + f_\lambda\,d\lambda \leqq 0.$$

L'hypothèse précédente équivaut donc à la proposition suivante :

Dans toute transformation réelle d'un système, le travail des résistances passives est nul ou négatif.

Multiplions de même par $d\alpha$, $d\beta$, ..., $d\lambda$, $d\vartheta$ les deux membres des équations (4) et ajoutons membre à membre les résultats obtenus; nous aurons

$$\begin{aligned} &E(R'_\alpha\, d\alpha + R'_\beta\, d\beta + \ldots + R'_\lambda\, d\lambda + C\, d\vartheta) \\ &\quad = EF(\vartheta)\, dS + f_\alpha\, d\alpha + f_\beta\, d\beta + \ldots + f_\lambda\, d\lambda, \end{aligned}$$

ou bien, en désignant par dQ la quantité de chaleur dégagée par le système dans une transformation élémentaire,

$$(9) \qquad E\,dQ = -EF(\vartheta)\, dS - (f_\alpha\, d\alpha + f_\beta\, d\beta + \ldots + f_\lambda\, d\lambda).$$

Écrivons une semblable égalité pour tous les éléments d'un cycle fermé et ajoutons membre à membre toutes ces égalités, après avoir divisé les deux membres de chacune d'elles par $F(\vartheta)$; comme l'intégrale

$$\int dS,$$

étendue à un cycle fermé, est égale à o, nous aurons

$$\int \frac{dQ}{F(\vartheta)} = -\frac{1}{E}\int \frac{f_\alpha\, d\alpha + f_\beta\, d\beta + \ldots + f_\lambda\, d\lambda}{F(\vartheta)}.$$

La quantité $(f_\alpha\, d\alpha + f_\beta\, d\beta + \ldots + f_\lambda\, d\lambda)$ ne pouvant jamais être positive, on voit que, pour tout cycle fermé réel, on a

$$(10) \qquad \int \frac{dQ}{F(\vartheta)} \geqq 0.$$

Cette inégalité célèbre est due à Clausius.

Clausius a donné à la quantité

$$-(f_\alpha\, d\alpha + f_\beta\, d\beta + \ldots + f_\lambda\, d\lambda),$$

qui est égale au travail des résistances passives changé de signe, et qui, par conséquent, n'est négative dans aucune modification réelle du système, le nom de *travail non compensé* accompli durant cette

modification. La quantité $EF(\mathfrak{S})\,dS$ est au contraire, pour lui, le *travail compensé* accompli durant cette même modification.

D'après les égalités (2), on a

$$\begin{aligned}
&+(f_\alpha\,d\alpha + f_\beta\,d\beta + \ldots + f_\lambda\,d\lambda)\\
&= A'\,d\alpha + B'\,d\beta + \ldots + L'\,d\lambda\\
&\quad - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha}\,d\alpha + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta}\,d\beta + \ldots + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda}\,d\lambda\right) - d\mathfrak{U},
\end{aligned}$$

ou bien, en désignant par $d\mathfrak{T}$ le travail des actions extérieures au système,

$$(11)\qquad -(f_\alpha\,d\alpha + f_\beta\,d\beta + \ldots + f_\lambda\,d\lambda) = d\mathfrak{T} - d\mathfrak{U} - d\mathfrak{F} + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}}\,d\mathfrak{S}.$$

Dans le cas où la modification est isothermique, $d\mathfrak{S}$ est égal à 0, et l'égalité (11) devient

$$(11\ bis)\qquad -(f_\alpha\,d\alpha + f_\beta\,d\beta + \ldots + f_\lambda\,d\lambda) = d\mathfrak{T} - d\mathfrak{U} - d\mathfrak{F}.$$

Pour calculer le travail non compensé accompli dans une modification isothermique, prenez le travail externe et retranchez-en la somme des accroissements de la force vive et du potentiel thermodynamique interne. Ce théorème a de fréquentes applications.

Appliquons l'équation (9) aux transformations d'un système isolé dans l'espace; pour un pareil système, nous avons, par définition,

$$dQ = 0.$$

L'équation (9) devient donc

$$dS = -\frac{f_\alpha\,d\alpha + f_\beta\,d\beta + \ldots + f_\lambda\,d\lambda}{EF(\mathfrak{S})}.$$

Le second membre ne peut être négatif pour aucune transformation réelle du système; donc, *aucune transformation réelle d'un système isolé ne peut faire décroître l'entropie de ce système.* On sait que cette proposition est due à Clausius; il l'avait démontrée seulement dans le cas où la force vive du système est égale à 0.

5. *Systèmes sans viscosité.* — Dans chaque cas particulier, on devra ajouter aux hypothèses déjà faites sur les résistances passives d'autres hypothèses propres à déterminer la forme des fonctions f_α, $f_\beta, \ldots, f_\lambda$.

Parmi ces hypothèses, la plus simple que l'on puisse faire, et qui est celle que l'on essayera toujours, au moins comme première approximation, consiste à faire

$$(12) \qquad f_\alpha = 0, \qquad f_\beta = 0, \qquad \ldots, \qquad f_\lambda = 0.$$

Lorsqu'on suppose satisfaites ces égalités (12), on dit que l'on suppose le système *dénué de viscosité*.

Pour étudier les propriétés des systèmes dénués de viscosité, distinguons les variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, dont dépend la force vive des variables $a, b, \ldots, l$, qui n'y figurent pas; à ces dernières, doit être adjointe la température ϑ.

Moyennant les égalités (12), les égalités (2) deviendront

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathfrak{F})}{\partial \alpha} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} + \mathrm{A}'(\alpha, \ldots, \lambda, a, \ldots, l, t) = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathfrak{F})}{\partial \lambda} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} + \mathrm{L}'(\alpha, \ldots, \lambda, a, \ldots, l, t) = 0, \end{array} \right.$$

$$(13\,bis) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\dfrac{\partial \mathfrak{F}}{\partial a} + \mathcal{A}'(\alpha, \ldots, \lambda, a, \ldots, l, t) = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ -\dfrac{\partial \mathfrak{F}}{\partial l} + \mathcal{L}'(\alpha, \ldots, \lambda, a, \ldots, l, t) = 0. \end{array} \right.$$

Ces équations sont moins nombreuses que les variables à déterminer; pour achever de déterminer le mouvement du système, il faut leur adjoindre une dernière équation fournie par des hypothèses spéciales.

Ces équations appartiennent à deux types bien distincts. Les équations (13 *bis*), qui correspondent aux variables $a, b, \ldots, l$, sont des équations au sens ordinaire du mot. Les équations (13), au contraire, qui correspondent aux variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, sont des équations aux dérivées partielles du second ordre du type donné par Lagrange.

L'équation supplémentaire, qui correspond à la variable θ, peut évidemment appartenir à un troisième type.

Dans le cas où cette équation supplémentaire fait connaître la température en fonction du temps, ce qui a lieu, en particulier, dans le cas où la température est constante, on peut traiter de la manière suivante le problème du mouvement du système.

On résoudra les équations (13 *bis*) par rapport à $a, b, \ldots, l$; on connaîtra ainsi $a, b, \ldots, l$, en fonctions de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta, t$ et, puisque ϑ est connu en fonction de t, en fonctions de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t$. Si l'on reporte ces valeurs des variables $a, b, \ldots, l$ dans la fonction $\mathcal{F}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, a, b, \ldots, l)$, celle-ci se transformera en une fonction des variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t$, que nous désignerons par

$$\mathcal{G}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t).$$

De même, les fonctions

$$\begin{gathered} A'(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, a, b, \ldots, l, t), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ L'(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, a, b, \ldots, l, t) \end{gathered}$$

deviendront des fonctions des variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t$, que nous désignerons par

$$\begin{gathered} \mathfrak{A}'(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \mathfrak{L}'(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t). \end{gathered}$$

Les variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ seront alors déterminées en fonction de t par les équations

$$(14)\quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial}{\partial \alpha}\mathcal{G}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t) + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} = \mathfrak{A}'(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{\partial}{\partial \lambda}\mathcal{G}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t) + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} = \mathfrak{L}'(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, t), \end{array} \right.$$

qui ont la forme la plus générale des équations classiques de la Dynamique.

La méthode que nous venons d'indiquer est celle qui sert à étudier le mouvement des corps bons conducteurs électrisés, des corps parfaitement doux aimantés, etc.

Dans le cas du *problème classique de la Dynamique*, la question se présente sous une forme encore un peu plus simple. En Dynamique, on n'introduit pas la variable ϑ; c'est supposer implicitement que la température garde une valeur invariable; les autres variables introduites figurent toutes dans l'expression de la force vive; le problème est donc ramené à l'intégration des équations

$$(15)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial}{\partial\alpha}\mathcal{F}(\alpha,\beta,\ldots,\lambda)+\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha'}-\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha}=A'(\alpha,\beta,\ldots,\lambda,t),\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\ \dfrac{\partial}{\partial\lambda}\mathcal{F}(\alpha,\beta,\ldots,\lambda)+\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda'}-\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda}=L'(\alpha,\beta,\ldots,\lambda,t),\end{array}\right.$$

qui diffèrent des équations (14) en ce que la fonction $\mathcal{F}$ ne dépend pas explicitement du temps, tandis que la fonction $\mathcal{G}$ en dépend.

Le problème classique de la Dynamique se trouve ainsi rattaché d'une manière logique, à titre de cas particulier, à la Thermodynamique. Nous avons signalé (1re Partie, Chap. III, n° 4) une méthode qui s'offrait pour opérer ce rapprochement et nous avions marqué en quoi cette méthode laissait place au doute. Nous voyons maintenant que cette méthode conduirait, en général, à des résultats inexacts; en effet, elle conduirait à remplacer, dans les équations (15), le potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}$ par le produit EU de l'énergie interne et de l'équivalent mécanique de la chaleur; et ces deux fonctions ne sont pas ordinairement égales entre elles.

Il est cependant un cas, particulier en théorie, mais à peu près le seul que l'on traite dans la Dynamique classique, et principalement dans la Mécanique céleste, où les deux méthodes conduisent à des résultats identiques.

Concevons un système formé d'un certain nombre de parties indépendantes 1, 2, ..., n, dont chacune peut se déplacer dans l'espace, mais en gardant un état invariable. Soient Υ_1, Υ_2, ... Υ_n, les énergies internes de ces diverses parties, qui sont des constantes; soient $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \ldots, \mathcal{F}_n$ les potentiels thermodynamiques internes de ces parties,

qui sont également des constantes. Nous savons que nous avons d'une part (Ire Partie, Chap. III, n° **2**),

$$U = \Upsilon_1 + \Upsilon_2 + \ldots + \Upsilon_n + \Psi$$

et, d'autre part (IIIe Partie, Chap. I, n° **2**),

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + \ldots + \mathcal{J}_n + E\Psi,$$

$E\Psi$ étant l'une des déterminations du *potentiel des actions mutuelles* des parties 1, 2, ..., n, celle qui s'annule lorsque ces parties sont infiniment éloignées les unes des autres. Les trois quantités $\mathcal{J}$, EU, $E\Psi$, ne diffèrent donc les unes des autres que par des constantes.

Ainsi, *pour écrire les équations du mouvement d'un système formé de parties indépendantes qui se déplacent sans changer d'état, on peut substituer les unes aux autres, dans les équations de Lagrange, les trois fonctions suivantes :*

Le potentiel thermodynamique interne;

Le produit de l'énergie interne par l'équivalent mécanique de la chaleur;

Le potentiel des actions mutuelles des diverses parties du système.

En dehors de ce cas particulier, une pareille substitution entraînerait en général une erreur; cette erreur a été commise fréquemment.

Revenons aux propriétés générales des systèmes dénués de viscosité. Pour un semblable système, les équations (4) deviennent

$$(16)\qquad \left\{\begin{array}{l} R'_\alpha = F(\vartheta)\dfrac{\partial S}{\partial \alpha}, \quad \ldots, \quad R'_\lambda = F(\vartheta)\dfrac{\partial S}{\partial \lambda}, \\ \qquad\qquad C' = F(\vartheta)\dfrac{\partial S}{\partial \vartheta}. \end{array}\right.$$

Dans un système dénué de viscosité, les coefficients calorifiques ont la même valeur, que le système soit en équilibre ou en mouvement.

De ces équations (16), on déduit

$$\frac{1}{F(\vartheta)}(R'_\alpha\, d\alpha + \ldots + R'_\lambda\, d\lambda + C'\, d\vartheta) = dS,$$

ou, en désignant par dQ la quantité de chaleur dégagée dans une modification élémentaire,

$$\frac{dQ}{F(\vartheta)} = -\, dS.$$

En intégrant cette équation pour un cycle fermé, on trouve la proposition suivante :

Lorsqu'un système dénué de viscosité parcourt réellement un cycle fermé, on a, pour ce cycle entier,

$$\int \frac{dQ}{F(\vartheta)} = 0.$$

Appliquons les équations (16) à un système formé de n parties indépendantes qui se déplacent les unes par rapport aux autres en gardant un état invariable. Désignons par $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots, \Sigma_n$ les entropies de ces diverses parties, qui sont des constantes. Nous aurons [Chap. I, égalité (21 *bis*)],

$$S = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \ldots + \Sigma_n;$$

l'entropie du système sera aussi une constante; les équations (16) nous donneront alors la proposition suivante :

Lorsqu'un système est formé de parties indépendantes qui se déplacent sans changer d'état, tous les coefficients calorifiques de ce système sont égaux à 0.

Ce théorème nous fait comprendre pourquoi la méthode indiquée dans la Ire Partie (Chap. III, n° 4) pour relier le problème classique de la Dynamique à la Thermodynamique devient légitime dans ce cas particulier.

Pour terminer ce qui concerne les systèmes dénués de viscosité,

énonçons une CONJECTURE. Il nous semble *probable* que l'on pourra, dans tous les phénomènes physiques, admettre la supposition suivante :

Les résistances passives qui correspondent aux variables $a, b, \ldots, l$, qui ne figurent pas dans l'expression de la force vive, sont toujours égales à 0.

On pourrait alors, en toutes circonstances, remplacer les égalités (2) par les égalités

$$(17)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathfrak{T})}{\partial\alpha} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha'} = \mathrm{A}' + f_\alpha, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathfrak{T})}{\partial\lambda} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda'} = \mathrm{L}' + f_\lambda, \end{cases}$$

$$(18)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\mathcal{F}}{\partial\alpha} = \mathcal{A}', \\ \ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{\partial\mathcal{F}}{\partial l} = \mathcal{L}'. \end{cases}$$

Ce serait la forme générale des équations de la Thermodynamique pour un système de température uniforme; nous le répétons, nous ne donnons cette hypothèse qu'à titre de conjecture; les développements qui suivent en sont indépendants.

6. *Système formé de parties indépendantes qui ont des températures différentes.* — Nous allons maintenant examiner un cas beaucoup plus général que tous ceux qui précèdent; nous allons étudier un système formé d'un nombre quelconque de parties indépendantes les unes des autres; nous supposerons que la température de chacune de ces parties soit uniforme à chaque instant, tout en étant susceptible de varier d'un instant à l'autre; *nous ne supposerons pas que cette température ait à chaque instant la même valeur pour toutes ces parties.*

Pour ne pas compliquer inutilement les écritures, nous considérerons seulement deux parties indépendantes, que nous désignerons par les indices 1 et 2.

Soient $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1$ les variables normales qui définissent l'état de la partie 1, y compris sa position absolue dans l'espace ; soient $\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, \vartheta_2$ les variables normales qui définissent l'état de la partie 2, y compris sa position absolue dans l'espace.

L'énergie interne du système aura une valeur

$$(19)\quad \left\{\begin{aligned} U = {} & \Upsilon_1(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \vartheta_1) + \Upsilon_2(\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, \vartheta_2) \\ & + X_{12}(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2). \end{aligned}\right.$$

Soit

$$A''_1\, d\alpha_1 + B''_1\, d\beta_1 + \ldots + L''_1\, d\lambda_1 + A''_2\, d\alpha_2 + B''_2\, d\beta_2 + \ldots + L''_2\, d\lambda_2$$

le travail virtuel des actions extérieures qui agissent sur le système.

Chacune des deux parties 1 et 2 peut être regardée comme un système indépendant. Le travail virtuel des actions extérieures à chacun de ces deux systèmes est représenté par les expressions

$$A'_1\, d\alpha_1 + B'_1\, d\beta_1 + \ldots + L'_1\, d\lambda_1,$$
$$A'_2\, d\alpha_2 + B'_2\, d\beta_2 + \ldots + L'_2\, d\lambda_2,$$

avec

$$(20)\quad \left\{\begin{aligned} & A'_1 = A''_1 - E\frac{\partial X_{12}}{\partial \alpha_1}, & & A'_2 = A''_2 - E\frac{\partial X_{12}}{\partial \alpha_2}, \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, & & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ & L'_1 = L''_1 - E\frac{\partial X_{12}}{\partial \lambda_1}, & & L'_2 = L''_2 - E\frac{\partial X_{12}}{\partial \lambda_2}. \end{aligned}\right.$$

La partie 1 forme un système indépendant, de température uniforme, cette température n'étant pas forcément la même que celle des corps étrangers; on peut appliquer à ce système les considérations exposées dans les paragraphes précédents; il admet un potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}_1$, et l'on a, à chaque instant,

$$(21)\quad \left\{\begin{aligned} & \frac{\partial(\mathcal{F}_1 - \mathfrak{T}_1)}{\partial \alpha_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha'_1} = A'_1 + f_{\alpha_1}, \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ & \frac{\partial(\mathcal{F}_1 - \mathfrak{T}_1)}{\partial \lambda_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \lambda'_1} = L'_1 + f_{\lambda_1}. \end{aligned}\right.$$

On a de même, en désignant par $\mathcal{F}_2$ le potentiel thermodynamique interne du système 2,

$$(21\ bis)\qquad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial(\mathcal{F}_2-\mathfrak{T}_2)}{\partial\alpha_2}+\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\alpha'_2}=A'_2+f_{\alpha_2},\\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots,\\ \dfrac{\partial(\mathcal{F}_2-\mathfrak{T}_2)}{\partial\lambda_2}+\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\lambda'_2}=L'_2+f_{\lambda_2}. \end{array}\right.$$

Tenons compte des égalités (20); observons que $\mathcal{F}_1$ ne dépend pas de $\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2$, non plus que $\mathcal{F}_2$ de $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1$; que $\mathfrak{T}_1$ ne dépend pas de $\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, \alpha'_2, \beta'_2, \ldots, \lambda'_2$, non plus que $\mathfrak{T}_2$ de $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \alpha'_1, \beta'_1, \ldots, \lambda'_1$; posons

$$(22)\qquad \mathfrak{T}=\mathfrak{T}_1+\mathfrak{T}_2,$$

$$(23)\qquad \mathcal{F}=\mathcal{F}_1+\mathcal{F}_2+EX_{12},$$

et nous pourrons remplacer les égalités (21) et (21 *bis*) par les égalités

$$(24)\qquad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathfrak{T})}{\partial\alpha_1}+\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha'_1}=A''_1+f_{\alpha_1},\\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots,\\ \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathfrak{T})}{\partial\lambda_1}+\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda'_1}=L''_1+f_{\lambda_1},\\ \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathfrak{T})}{\partial\alpha_2}+\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha'_2}=A''_2+f_{\alpha_2},\\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots,\\ \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathfrak{T})}{\partial\lambda_2}+\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda'_2}=L''_2+f_{\lambda_2}. \end{array}\right.$$

Ces égalités (24) sont tout à fait de même forme que les égalités (2) qui régissent le mouvement d'un système de température uniforme; leur nombre est inférieur de deux unités (de n unités, si le système se compose de n parties indépendantes) au nombre des variables dont les valeurs doivent être déterminées en fonctions du temps. On devra donc leur adjoindre deux équations empruntées à des considérations étrangères à la Thermodynamique; telles seraient, par exemple, les

deux équations

$$(25) \qquad \vartheta_1 = \varphi_1(t), \qquad \vartheta_2 = \varphi_2(t),$$

qui feraient connaître, à chaque instant, la température de chacune des deux parties indépendantes dont se compose le système.

Calculons la quantité de chaleur dQ dégagée par le système durant une modification élémentaire.

Nous avons (Ire Partie, Chap. III, n° 3)

$$dQ = dQ_1 + dQ_2,$$

dQ_1 et dQ_2 étant les quantités de chaleur dégagées par les parties 1 et 2, durant la même modification.

Soient S_1, S_2 les entropies des parties 1 et 2. Nous aurons [égalité (9)],

$$(26) \quad \begin{cases} E\,dQ_1 = -E\,F(\vartheta_1)\,dS_1 - (f_{\alpha_1}\,d\alpha_1 + f_{\beta_1}\,d\beta_1 + \ldots + f_{\lambda_1}\,d\lambda_1), \\ E\,dQ_2 = -E\,F(\vartheta_2)\,dS_2 - (f_{\alpha_2}\,d\alpha_2 + f_{\beta_2}\,d\beta_2 + \ldots + f_{\lambda_2}\,d\lambda_2). \end{cases}$$

Nous déduisons de ces égalités (26)

$$(27) \quad \begin{cases} \dfrac{dQ_1}{F(\vartheta_1)} + \dfrac{dQ_2}{F(\vartheta_2)} = -d(S_1 + S_2) \\ \qquad - \dfrac{f_{\alpha_1}\,d\alpha_1 + f_{\beta_1}\,d\beta_1 + \ldots + f_{\lambda_1}\,d\lambda_1}{E\,F(\vartheta_1)} \\ \qquad - \dfrac{f_{\alpha_2}\,d\alpha_2 + f_{\beta_2}\,d\beta_2 + \ldots + f_{\lambda_2}\,d\lambda_2}{E\,F(\vartheta_2)}. \end{cases}$$

Intégrons cette égalité (27) pour un cycle fermé, et nous aurons cette généralisation du théorème de Clausius, due à M. H. Poincaré :

Lorsqu'un système formé de n parties indépendantes, dont chacune a une température distincte, mais uniforme, décrit un cycle fermé, on a

$$(28) \qquad \int \left[\frac{dQ_1}{F(\vartheta_1)} + \frac{dQ_2}{F(\vartheta_2)} + \cdots + \frac{dQ_n}{F(\vartheta_n)} \right] \geqq 0.$$

Dans le cas particulier où le système est dénué de viscosité, le signe d'inégalité disparaît.

On voit ainsi comment plusieurs des propriétés d'un système de température uniforme s'étendent à un système composé de parties indépendantes, portées à des températures différentes les unes des autres.

CHAPITRE III.

LES LIAISONS.

1. *Liaisons bilatérales et liaisons unilatérales.* — Imaginons un système formé de parties séparées, indépendantes les unes des autres. Pour simplifier et préciser les raisonnements, sans d'ailleurs nuire à leur généralité, réduisons le nombre de ces parties à deux et désignons-les par les indices 1 et 2.

Supposons chacune de ces parties de température uniforme et définie par des variables normales; soient $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, a_1, b_1, \ldots, l_1, \vartheta_1$ les variables normales qui définissent la partie 1 et $\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, a_2, b_2, \ldots, l_2, \vartheta_2$ les variables normales qui définissent la partie 2.

Imaginons que, par un déplacement continu, on amène ces parties au contact. Tandis que ces parties tendent à se mettre au contact, les variables

$$\begin{array}{cccccc} \alpha_1, & \ldots, & \lambda_1, & a_1, & \ldots, & l_1, & \vartheta_1, \\ \alpha_2, & \ldots, & \lambda_2, & a_2, & \ldots, & l_2, & \vartheta_2 \end{array}$$

tendent vers des valeurs limites, et nous admettrons que la connaissance de ces valeurs limites suffit à déterminer l'état du système au moment où le contact est établi.

Cela revient à faire l'HYPOTHÈSE suivante : *L'état du système au moment où les parties* 1 *et* 2 *sont contiguës diffère infiniment peu de l'état du système au moment où ces parties sont infiniment près de se toucher.* Ce qui va suivre ne pourrait s'appliquer à un système pour lequel on ne supposerait pas vérifiée cette hypothèse.

En général, une fois le contact établi, les parties 1 et 2 cessent d'être indépendantes.

En premier lieu, il est parfois possible d'imposer au système, une fois le contact établi, des modifications virtuelles dans lesquelles l'état de chacune des parties 1 et 2 éprouve des variations qui seraient inconcevables si ces parties n'étaient pas contiguës.

Si, par exemple, les parties 1 et 2 sont des corps électrisés, la distribution électrique peut varier sur chacune d'elles, mais, tant qu'elles sont séparées, la charge totale de chacune d'elles demeure forcément constante; au contraire, lorsque le contact est établi entre elles, la charge totale de l'une peut diminuer, pourvu que la charge de l'autre augmente d'une quantité égale.

De même, lorsque les parties 1 et 2 sont au contact, il peut se faire qu'elles se mélangent l'une à l'autre, modification inconcevable tant qu'elles sont séparées.

Laissons de côté ces cas où le contact des diverses parties introduit de nouveaux modes de variation dans le système; supposons que, dans toute variation virtuelle du système, chacune des deux parties 1 et 2 éprouve une modification qui serait encore une variation virtuelle de cette partie si elle était isolée; ces deux parties ne seront pas, néanmoins, deux systèmes indépendants.

En effet, une fois le contact établi, les déplacements virtuels de chacune de ces deux parties ne sont plus absolument arbitraires; ces déplacements virtuels peuvent ou bien maintenir le contact des parties, ou bien faire cesser ce contact soit en certains points, soit en totalité, ou bien encore établir de nouveaux contacts; mais, puisque nous excluons l'hypothèse du mélange, ils ne doivent pas tendre à faire pénétrer les deux parties l'une dans l'autre, à amener en un même lieu une portion de l'une et une portion de l'autre.

Cherchons une méthode analytique propre à exclure les déplacements qui amèneraient les deux parties à se pénétrer.

Imaginons que la surface S_1, qui termine la partie 1, et la surface S_2, qui termine la partie 2, soient en contact en un certain point p. Soient p_1 le point matériel de la partie 1 et p_2 le point matériel de la partie 2 qui se trouvent en p. Soient N_1, N_2 les normales en p aux surfaces S_1, S_2, dirigées respectivement vers l'intérieur des parties 1 et 2. Pour qu'un déplacement $(\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1)$ du point p_1 et un déplacement $(\delta x_2, \delta y_2, \delta z_2)$ du point p_2 amènent les parties 1 et 2 à se pénétrer au

voisinage de ces points, il faut et il suffit que l'on ait

$$\begin{aligned}&\cos(N_1, x)\,\delta x_1 + \cos(N_1, y)\,\delta y_1 + \cos(N_1, z)\,\delta z_1\\ &+ \cos(N_2, x)\,\delta x_2 + \cos(N_2, y)\,\delta y_2 + \cos(N_2, z)\,\delta z_2 < 0.\end{aligned}$$

On exclura donc les déplacements qui tendraient à faire pénétrer les deux corps l'un dans l'autre en imposant aux déplacements virtuels la condition

$$\begin{aligned}&\cos(N_1, x)\,\delta x_1 + \cos(N_1, y)\,\delta y_1 + \cos(N_1, z)\,\delta z_1\\ &+ \cos(N_2, x)\,\delta x_2 + \cos(N_2, y)\,\delta y_2 + \cos(N_2, z)\,\delta z_2 \geqq 0.\end{aligned}$$

Or δx_1, δy_1, δz_1 s'expriment en fonction linéaire et homogène de $\delta\alpha_1, \ldots, \delta\lambda_1$; δx_2, δy_2, δz_2 s'expriment en fonction linéaire et homogène de $\delta\alpha_2, \ldots, \delta\lambda_2$ [Ire Partie, Chap. I, égalités (2)]. La condition précédente peut donc s'écrire

$$\begin{aligned}&M_1\,\delta\alpha_1 + N_1\,\delta\beta_1 + \ldots + P_1\,\delta\lambda_1\\ &+ M_2\,\delta\alpha_2 + N_2\,\delta\beta_2 + \ldots + P_2\,\delta\lambda_2 \geqq 0,\end{aligned}$$

$M_1, N_1, \ldots, P_1$ étant des fonctions des variables $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1$ et M_2, $N_2, \ldots, P_2$ étant des fonctions des variables $\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2$.

Ainsi, les déplacements virtuels d'un système formé de diverses parties au contact sont soumis à un certain nombre de conditions de la forme

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} M_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + P_1\,\delta\lambda_1 + M_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + P_2\,\delta\lambda_2 \geqq 0,\\ M'_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + P'_1\,\delta\lambda_1 + M'_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + P'_2\,\delta\lambda_2 \geqq 0,\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\end{array}\right.$$

que l'on nomme les *conditions de liaisons du système*.

Si l'on voulait conserver seulement les déplacements virtuels qui n'altèrent pas le contact des parties 1 et 2, on devrait remplacer les *conditions* (1) par les *équations*

$$(2)\qquad \left\{\begin{array}{l} M_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + P_1\,\delta\lambda_1 + M_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + P_2\,\delta\lambda_2 = 0,\\ M'_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + P'_1\,\delta\lambda_1 + M'_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + P'_2\,\delta\lambda_2 = 0,\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{array}\right.$$

Lorsqu'on exclut les déplacements virtuels qui feraient cesser un contact, lorsque, par conséquent, on suppose tous les déplacements virtuels soumis aux équations (2), on dit que le système est soumis seulement à des *liaisons bilatérales;* dans ce cas, si

$$\delta\alpha_1, \quad \ldots, \quad \delta\lambda_1, \quad \delta\alpha_2, \quad \ldots, \quad \delta\lambda_2$$

est un déplacement virtuel du système,

$$\begin{gathered}(-\delta\alpha_1), \quad \ldots, \quad (-\delta\lambda_1),\\ (-\delta\alpha_2), \quad \ldots, \quad (-\delta\lambda_2)\end{gathered}$$

est aussi un déplacement virtuel du système, en sorte que tous les déplacements virtuels du système sont *renversables.*

Lorsque, au contraire, on laisse libres les déplacements qui peuvent faire cesser des contacts, les liaisons du système, exprimées par les conditions (1), sont dites *liaisons unilatérales;* les déplacements virtuels *ne sont plus tous renversables.*

2. *Énergie interne d'un système à liaisons.* — Imaginons un système formé de deux parties 1 et 2, susceptibles d'être séparées ou au contact. Désignons par $\mho$ l'énergie interne du système lorsque les deux parties 1 et 2 sont au contact.

Séparons infiniment peu ces deux parties; l'énergie interne du système prendra la valeur

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} &\Upsilon_1(\alpha_1, \ldots, \lambda_1, a_1, \ldots, l_1, \vartheta_1) + \Upsilon_2(\alpha_2, \ldots, \lambda_2, a_2, \ldots, l_2, \vartheta_2)\\ &+ \Psi(\alpha_1, \ldots, \lambda_1, a_1, \ldots, l_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2, a_2, \ldots, l_2),\end{aligned}\right.$$

les variables ayant des valeurs infiniment voisines de celles qui assurent le contact des parties 1 et 2.

Mais la modification que nous venons de considérer change infiniment peu, par hypothèse, l'état du système; par conséquent, l'œuvre accomplie dans cette modification est infiniment petite; par conséquent aussi l'énergie interne du système varie infiniment peu; la quantité $\mho$ est égale à la limite vers laquelle tend la quantité (3) lorsque les parties 1 et 2 tendent à s'appliquer l'une contre l'autre. D'où la proposition suivante :

L'énergie interne d'un système formé de plusieurs parties en

contact est égale à la limite vers laquelle tend l'énergie interne du système lorsque ses diverses parties, séparées les unes des autres, tendent à s'appliquer les unes contre les autres.

Prenons un système isolé formé de plusieurs parties, dans un état où ses diverses parties 1 et 2 sont infiniment près d'être au contact; calculons les quantités

$$\begin{array}{ll}
E\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1} = -A_1, & E\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_2} = -A_2, \\
\dots\dots\dots\dots, & \dots\dots\dots\dots, \\
E\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1} = -L_1, & E\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_2} = -L_2, \\
E\frac{\partial\Psi}{\partial a_1} = -\mathcal{A}_1, & E\frac{\partial\Psi}{\partial a_2} = -\mathcal{A}_2, \\
\dots\dots\dots\dots, & \dots\dots\dots\dots, \\
E\frac{\partial\Psi}{\partial l_1} = -\mathcal{L}_1, & E\frac{\partial\Psi}{\partial l_2} = -\mathcal{L}_2.
\end{array}$$

Calculons les *valeurs limites* vers lesquelles tendent ces quantités lorsque les parties 1 et 2 tendent à s'appliquer l'une contre l'autre; *par définition*, les limites des quantités $A_1, \dots, L, \mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{L}_1$ seront les actions que la partie 2, appliquée contre la partie 1, exerce sur cette partie 1; de même, les limites des quantités $A_2, \dots, L_2, \mathcal{A}_2, \dots, \mathcal{L}_2$ seront les actions que la partie 1 exerce sur la partie 2. Les travaux virtuels de ces actions auront pour valeurs respectives

$$A_1\delta\alpha_1 + \dots + L_1\delta\lambda_1 + \mathcal{A}_1\delta a_1 + \dots + \mathcal{L}_1\delta l_1,$$
$$A_2\delta\alpha_2 + \dots + L_2\delta\lambda_2 + \mathcal{A}_2\delta a_2 + \dots + \mathcal{L}_2\delta l_2,$$

$\delta\alpha_1, \dots, \delta\lambda_1, \delta\alpha_2, \dots, \delta\lambda_2$ étant d'ailleurs soumis aux conditions de liaisons.

Ce que nous venons de dire constitue une définition; en effet, les actions mutuelles de deux systèmes 1 et 2 n'étaient définies jusqu'ici qu'autant que ces systèmes étaient indépendants et ce n'est pas ici le cas.

3. *Entropie et potentiel thermodynamique d'un système à liaisons.* — Imaginons encore un système formé de plusieurs parties, deux par exemple, les parties 1 et 2, et supposons que ces parties soient toutes à la même température; ce système aura alors une entropie et un potentiel thermodynamique interne, que les parties qui le composent soient ou ne soient pas au contact. En raisonnant comme dans le cas précédent, on prouvera que *l'entropie et le potentiel thermodynamique interne d'un système de température uniforme, formé de plusieurs parties en contact, sont égaux respectivement aux limites vers lesquelles tendent l'entropie et le potentiel thermodynamique du système lorsque les diverses parties, isolées, tendent à s'accoler les unes aux autres.*

Si nous conservons nos notations habituelles, cette entropie s et ce potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}$ seront les valeurs limites des quantités

$$\begin{aligned} s &= \Sigma_1(\alpha_1, \ldots, \lambda_1, a_1, \ldots, l_1, \vartheta) + \Sigma_2(\alpha_2, \ldots, \lambda_2, a_2, \ldots, l_2, \vartheta), \\ \mathcal{F} &= \mathcal{F}_1(\alpha_1, \ldots, \lambda_1, a_1, \ldots, l_1, \vartheta) + \mathcal{F}_2(\alpha_2, \ldots, \lambda_2, a_2, \ldots, l_2, \vartheta), \\ &\quad + \mathrm{E}\Psi(\alpha_1, \ldots, \lambda_1, a_1, \ldots, l_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2, a_2, \ldots, l_2, \vartheta). \end{aligned}$$

4. *Équilibre d'un système soumis à des liaisons bilatérales.* — Imaginons un système formé de deux parties 1 et 2, entre lesquelles existent des conditions de liaisons

$$(1) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{M}_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + \mathrm{P}_1\,\delta\lambda_1 + \mathrm{M}_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + \mathrm{P}_2\,\delta\lambda_2 \geqq 0, \\ \mathrm{M}'_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + \mathrm{P}'_1\,\delta\lambda_1 + \mathrm{M}'_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + \mathrm{P}'_2\,\delta\lambda_2 \geqq 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$$

Supposons que nous soyons assuré d'une manière quelconque que le système ne peut prendre aucun mouvement durant lequel quelqu'une des inégalités

$$\begin{array}{l} \mathrm{M}_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + \mathrm{P}_1\,\delta\lambda_1 + \mathrm{M}_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + \mathrm{P}_2\,\delta\lambda_2 > 0, \\ \mathrm{M}'_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + \mathrm{P}'_1\,\delta\lambda_1 + \mathrm{M}'_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + \mathrm{P}'_2\,\delta\lambda_2 > 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}$$

serait satisfaite.

Dès lors, en remplaçant les conditions de liaisons (1) par les équations de liaisons (2), nous sommes assurés de ne rien modifier à l'état d'équilibre ou de mouvement du système; nous pouvons donc considérer le système comme soumis uniquement aux liaisons bilatérales

$$(2)\qquad \left\{\begin{array}{l} M_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + P_1\,\delta\lambda_1 + M_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + P_2\,\delta\lambda_2 = 0, \\ M'_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + P'_1\,\delta\lambda_1 + M'_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + P'_2\,\delta\lambda_2 = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right.$$

Supposons que les deux parties 1 et 2 soient à la même température ϑ. Cherchons les conditions nécessaires et suffisantes pour l'équilibre du système que forment ces deux parties.

Donnons à ce système un déplacement virtuel, isothermique, compatible avec les égalités (2). Les actions extérieures effectuent un travail virtuel $d\mathfrak{T}$; le potentiel thermodynamique interne subit une variation $\delta\mathfrak{F}$; d'après ce que nous avons vu au Chapitre I, les conditions nécessaires et suffisantes que nous cherchons s'obtiendront en écrivant que, pour tout déplacement virtuel isothermique du système, on a

$$(4)\qquad \delta\mathfrak{F} = d\mathfrak{T}.$$

Or, on peut écrire

$$\begin{aligned} d\mathfrak{T} = {} & A_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + L_1\,d\lambda_1 + \mathcal{A}_1\,\delta a_1 + \ldots + \mathcal{L}_1\,\delta l_1 \\ & + A_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + L_2\,d\lambda_2 + \mathcal{A}_2\,\delta a_2 + \ldots + \mathcal{L}_2\,\delta l_2, \\ \delta\mathfrak{F} = {} & \frac{\partial\mathfrak{F}_1}{\partial\alpha_1}\,\delta\alpha_1 + \ldots + \frac{\partial\mathfrak{F}_1}{\partial\lambda_1}\,\delta\lambda_1 + \frac{\partial\mathfrak{F}_1}{\partial a_1}\,\delta a_1 + \ldots + \frac{\partial\mathfrak{F}_1}{\partial l_1}\,\delta l_1 \\ & + \frac{\partial\mathfrak{F}_2}{\partial\alpha_2}\,\delta\alpha_2 + \ldots + \frac{\partial\mathfrak{F}_2}{\partial\lambda_2}\,\delta\lambda_2 + \frac{\partial\mathfrak{F}_2}{\partial a_2}\,\delta a_2 + \ldots + \frac{\partial\mathfrak{F}_2}{\partial l_2}\,\delta l_2 \\ & + E\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1}\,\delta\alpha_1 + \ldots + E\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1}\,\delta\lambda_1 + E\frac{\partial\Psi}{\partial a_1}\,\delta a_1 + \ldots + E\frac{\partial\Psi}{\partial l_2}\,\delta l_2 \\ & + E\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_2}\,\delta\alpha_2 + \ldots + E\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_2}\,\delta\lambda_2 + E\frac{\partial\Psi}{\partial a_2}\,\delta a_2 + \ldots + E\frac{\partial\Psi}{\partial l_2}\,\delta l_2. \end{aligned}$$

L'égalité (4) peut donc s'écrire

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned}
&\left(A_1 - E\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1} - \frac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\alpha_1}\right)\delta\alpha_1 + \ldots + \left(L_1 - E\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1} - \frac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\lambda_1}\right)\delta\lambda_1 \\
&+ \left(\mathcal{A}_1 - E\frac{\partial\Psi}{\partial a_1} - \frac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial a_1}\right)\delta a_1 + \ldots + \left(\mathcal{L}_1 - E\frac{\partial\Psi}{\partial l_1} - \frac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial l_1}\right)\delta l_1 \\
&+ \left(A_2 - E\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_2} - \frac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial\alpha_2}\right)\delta\alpha_2 + \ldots + \left(L_2 - E\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_2} - \frac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial\lambda_2}\right)\delta\lambda_2 \\
&+ \left(\mathcal{A}_2 - E\frac{\partial\Psi}{\partial a_2} - \frac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial a_2}\right)\delta a_2 + \ldots + \left(\mathcal{L}_2 - E\frac{\partial\Psi}{\partial l_2} - \frac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial l_2}\right)\delta l_2 = 0.
\end{aligned}\right.$$

Mais cette égalité doit avoir lieu non pas quelles que soient les variations

$$\delta\alpha_1,\ \ldots,\ \delta\lambda_1,\ \delta a_1,\ \ldots,\ \delta l_1,\ \delta\alpha_2,\ \ldots,\ \delta\lambda_2,\ \delta a_2,\ \ldots,\ \delta l_2,$$

mais seulement lorsque les égalités (2) sont satisfaites.

Il faut et il suffit pour cela qu'il existe des facteurs $\Pi, \Pi', \ldots$, en nombre égal à celui des équations (2), *ces facteurs dépendant uniquement des variables* $\alpha_1, \ldots, \lambda_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2$, tels que l'égalité (5) ait lieu quels que soient

$$\begin{array}{lllll}
\delta\alpha_1, & \ldots, & \delta\lambda_1, & \delta a_1, & \ldots, \ \delta l_1, \\
\delta\alpha_2, & \ldots, & \delta\lambda_2, & \delta a_1, & \ldots, \ \delta l_2,
\end{array}$$

lorsqu'on ajoute à son premier membre l'expression

$$\begin{aligned}
&\Pi\,(M_1\delta\alpha_1 + \ldots + P_1\delta\lambda_1 + M_2\delta\alpha_2 + \ldots + P_2\delta\lambda_2) \\
&+ \Pi'(M'_1\delta\alpha_1 + \ldots + P'_1\delta\lambda_1 + M'_2\delta\alpha_2 + \ldots + P'_2\delta\lambda_2) \\
&+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}$$

En d'autres termes, pour que le système soumis aux liaisons bilaté-

rales (2) soit en équilibre, il faut et il suffit que l'on ait

$$(6)\qquad \begin{cases} A_1 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1} + \Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \ldots = \dfrac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\alpha_1}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ L_1 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1} + \Pi P_1 + \Pi' P'_1 + \ldots = \dfrac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\lambda_1}, \end{cases}$$

$$(7)\qquad \begin{cases} \mathcal{A}_1 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial a_1} = \dfrac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial a_1}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \mathcal{L}_1 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial l_1} = \dfrac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial l_1}, \end{cases}$$

$$(6\ bis)\qquad \begin{cases} A_2 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\alpha_2} + \Pi M_2 + \Pi' M'_2 + \ldots = \dfrac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial\alpha_2}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ L_2 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\lambda_2} + \Pi P_2 + \Pi' P'_2 + \ldots = \dfrac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial\lambda_2}, \end{cases}$$

$$(7\ bis)\qquad \begin{cases} \mathcal{A}_2 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial a_2} = \dfrac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial a_2}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \mathcal{L}_2 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial l_2} = \dfrac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial l_2}. \end{cases}$$

Examinons les conséquences de ces égalités (6), (7), (6 *bis*), (7 *bis*).

D'après la définition des actions exercées par la partie 2 sur la partie 1, nous pouvons dire que

$$A_1 - E\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1},\quad \ldots,\quad L_1 - E\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1},\quad \mathcal{A}_1 - E\frac{\partial\Psi}{\partial a_1},\quad \ldots,\quad \mathcal{L}_1 - E\frac{\partial\Psi}{\partial l_1}$$

sont les actions exercées sur la partie 1 par les corps étrangers à cette partie. Nous voyons alors que les égalités (6) et (7) conduisent à l'important théorème que voici :

Les conditions d'équilibre d'un système qui, au lieu d'être indépendant, présente des liaisons bilatérales avec les corps qui l'environnent s'écrivent comme les conditions d'équilibre d'un système

indépendant, pourvu qu'aux forces extérieures auxquelles ce système est soumis on adjoigne des forces fictives

$$(8)\qquad \begin{cases} F_{\alpha_1} = \Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \ldots, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ F'_{\lambda_1} = \Pi P_1 + \Pi' P'_1 + \ldots. \end{cases}$$

Ces forces fictives, nommées FORCES DE LIAISONS, *ne dépendent que des variables qui fixent la position relative du système et des corps extérieurs, et non des variables qui changeraient l'état du système ou des corps extérieurs sans faire varier leur position relative.*

Le travail virtuel des forces extérieures de liaisons appliquées au système (1) a pour valeur

$$\begin{aligned} F_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F_{\lambda_1}\delta\lambda_1 = \quad & (\Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \ldots)\,\delta\alpha_1 \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & + (\Pi P_1 + \Pi' P'_1 + \ldots)\,\delta\lambda_1. \end{aligned}$$

Le système 1 exerce de même sur les corps extérieurs des forces de liaison

$$(8\ bis)\qquad \begin{cases} F_{\alpha_2} = \Pi M_2 + \Pi' M'_2 + \ldots, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ F_{\lambda_2} = \Pi P_2 + \Pi' P'_2 + \ldots, \end{cases}$$

dont le travail virtuel a pour valeur

$$\begin{aligned} F_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F_{\lambda_2}\delta\lambda_2 = \quad & (\Pi M_2 + \Pi' M'_2 + \ldots)\,\delta\alpha_2 \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & + (\Pi P_2 + \Pi' P'_2 + \ldots)\,\delta\lambda_2. \end{aligned}$$

Le travail virtuel total des forces de liaisons qui s'exercent entre les deux systèmes 1 et 2 a pour valeur

$$\begin{aligned} & F_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + F_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F_{\lambda_2}\delta\lambda_2 \\ & \quad = \Pi(M_1\delta\alpha_1 + \ldots + P_1\delta\lambda_1 + M_2\delta\alpha_2 + \ldots + P_2\delta\lambda_2) \\ & \qquad + \Pi'(M'_1\delta\alpha_1 + \ldots + P'_1\delta\lambda_1 + M'_2\delta\alpha_2 + \ldots + P'_2\delta\lambda_2) \\ & \qquad + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

Si l'on tient compte des égalités (2), on peut énoncer le théorème suivant :

Le travail virtuel de toutes les forces de liaisons qui s'exercent entre les deux systèmes (1) *et* (2) *est nul pour tout déplacement virtuel qui respecte les liaisons bilatérales existant entre les deux systèmes.*

Les conditions d'équilibre d'un système qui est assujetti aux corps étrangers par des liaisons bilatérales diffèrent en un point essentiel des conditions d'équilibre d'un système indépendant.

Supposons que l'on donne à un système indépendant une modification virtuelle $\delta\alpha, \ldots, \delta\lambda, \delta a, \ldots, \delta l$, l'état des corps étrangers demeurant invariable; le travail virtuel des actions extérieures sera, dans ce cas, la différentielle totale d'une fonction des variables $\alpha, \ldots, \lambda, a, \ldots, l$ (*voir* Chap. I, n° 4). Considérons au contraire un système assujetti à des liaisons bilatérales avec les corps extérieurs; le travail virtuel des actions extérieures et des forces de liaison, qui doit, dans ce cas, remplacer le travail des seules actions extérieures, ne sera plus, en général, une différentielle totale. Comme nous avons eu soin de ne jamais supposer, dans nos démonstrations, que le travail virtuel des actions extérieures fût une différentielle totale, les résultats de ces démonstrations s'appliquent aux systèmes qui présentent, avec les corps extérieurs, des liaisons bilatérales.

5. *Équilibre d'un système soumis à des liaisons unilatérales.* — Pourquoi, en traitant, au numéro précédent, de l'équilibre d'un système soumis à des liaisons, avons-nous dû ajouter cette restriction que ces liaisons étaient bilatérales? La raison en est simple. Nous avons fait usage des lois de l'équilibre des systèmes telles qu'elles ont été établies au Chapitre I. Or, tout, dans l'établissement de ces lois, suppose que le système soit défini, au voisinage de l'état étudié, par un système unique de paramètres, variables arbitrairement d'une manière continue. Cette condition n'est pas réalisée dans un système soumis à des liaisons unilatérales. Prenons un système formé de diverses parties qui, dans l'état étudié, sont au contact; deux systèmes différents de

variables devront être employés pour définir les états du système voisins de celui-là, selon qu'en ces états le contact sera conservé ou supprimé. On voit donc bien que nos raisonnements tomberaient si le système présentait des liaisons unilatérales.

Les raisonnements précédents supposent que l'on soit assuré de la proposition suivante : Le système ne peut, à partir de l'état considéré, et les vitesses des diverses parties étant toutes égales à o, prendre un mouvement dont le premier élément représenterait un déplacement virtuel non renversable; nous aurons donc les conditions nécessaires et suffisantes de l'équilibre du système si, aux conditions établies dans le numéro précédent, nous joignons des conditions nécessaires et suffisantes pour que tout mouvement de ce type soit exclu.

Malheureusement, nous ne pouvons établir avec une entière rigueur ces conditions nécessaires et suffisantes; nous ne pouvons indiquer d'une manière assurée qu'une condition qui est *suffisante* pour rendre impossible tout mouvement du système débutant, sans vitesse initiale, par un déplacement non renversable.

Cette condition est la suivante :

Si, pour toute modification virtuelle non renversable, on a l'inégalité

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha_1} - A_1\right)\delta\alpha_1 + \ldots + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda_1} - L_1\right)\delta\lambda_1 \\
&+ \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial a_1} - \mathcal{A}_1\right)\delta a_1 + \ldots + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial l_1} - \mathcal{L}_1\right)\delta l_1 \\
&+ \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha_2} - A_2\right)\delta\alpha_2 + \ldots + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda_2} - L_3\right)\delta\lambda_2 \\
&+ \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial a_2} - \mathcal{A}_2\right)\delta\alpha_2 + \ldots + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial l_2} - \mathcal{L}_2\right)\delta l_2 > 0,
\end{aligned}$$

on est assuré que le système ne peut prendre, sans vitesse initiale, aucun mouvement commençant par un déplacement virtuel non renversable.

Imaginons, en effet, que le système puisse prendre un semblable mouvement. Soit t_0 l'instant initial de ce mouvement. Soient $d\alpha_1, \ldots, d\lambda_1, da_1, \ldots, dl_1, d\alpha_2, \ldots, d\lambda_2, da_2, \ldots, dl_2$ le premier élément de

ce mouvement. Supposons que l'on ait

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha_1} - A_1\right) d\alpha_1 + \ldots + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial l_2} - \mathcal{L}_2\right) dl_2 > 0.$$

Le premier membre de cette inégalité varie d'une manière continue durant le mouvement du système; nous pourrions donc déterminer un instant t_1, postérieur à t_0 et assez voisin de t_0, pour que, entre les instants t_0 et t_1, ce premier membre demeure constamment positif; nous aurions certainement alors

$$\int_{t_1}^{t_1} \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha_1} - A_1\right) d\alpha_1 + \ldots + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial l_2} - \mathcal{L}_2\right) dl_2\right] > 0.$$

Mais, le système ayant rompu à l'instant t_0 certaines liaisons unilatérales, on peut toujours supposer l'instant t_1 assez voisin de l'instant t_0 pour que, entre ces deux instants, le système soit soumis exclusivement à des liaisons bilatérales. Pendant ce temps, son état sera défini par un système unique de paramètres, variables arbitrairement d'une manière continue; sa température étant uniforme on pourra lui appliquer les lois du mouvement d'un système de température uniforme, telles qu'elles ont été établies au Chapitre II; ces lois nous donneront immédiatement l'égalité

$$\begin{aligned}\int_{t_0}^{t_1} \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha_1} - A_1\right) d\alpha_1 + \ldots + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial l_2} - \mathcal{L}_2\right) dl_2\right] \\ = \mathfrak{T}_0 - \mathfrak{T}_1 + \int_{t_0}^{t_1} (f_{\alpha_1} d\alpha_1 + \ldots + f_{l_2} dl_2).\end{aligned}$$

Les vitesses initiales étant toutes égales à 0 par hypothèse, il en est de même de $\mathfrak{T}_0$, et l'égalité précédente nous donne l'inégalité

$$\int_{t_0}^{t_1} \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha_1} - A_1\right) d\alpha_1 + \ldots + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial l_2} - \mathcal{L}_2\right) dl_2\right] < 0,$$

qui est en contradiction avec la précédente.

Cette contradiction démontre l'exactitude de la proposition énoncée.

La condition précédente, suffisante pour entraver tout mouvement qui débuterait par un déplacement non renversable, est-elle en même temps nécessaire à cet objet? Fourier, Gauss, Cauchy et, depuis,

beaucoup d'autres géomètres l'ont pensé; mais il nous semble difficile de le démontrer rigoureusement en s'appuyant uniquement sur ce qui précède.

6. *Mouvement d'un système, de température uniforme, soumis à des liaisons bilatérales.* — Pour ne pas allonger outre mesure le présent travail, nous n'étudierons le mouvement d'un système qu'autant que les liaisons entre ses diverses parties demeurent bilatérales.

Considérons un système formé de deux parties 1 et 2, entre lesquelles existent des liaisons bilatérales; supposons les deux parties 1 et 2 à la même température ϑ. L'ensemble de ces deux parties formera alors un système auquel on pourra appliquer les lois générales du mouvement exposées au Chapitre II.

Nous pouvons, sans avoir besoin de connaître explicitement les variables indépendantes qui définissent ce système, énoncer les lois du mouvement de la manière suivante :

Soient

$d\mathfrak{T}$ le travail virtuel des actions extérieures;
$\delta\mathfrak{F}$ la variation isothermique du potentiel thermodynamique interne;
$d\tau$ le travail virtuel des forces d'inertie;
$d\varphi$ le travail virtuel des résistances passives.

Pour tout déplacement virtuel du système, nous devons avoir

$$d\mathfrak{T} + d\varphi - \delta\mathfrak{F} = d\tau. \tag{9}$$

Or, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned}
d\mathfrak{T} = {} & \mathrm{A}_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + \mathrm{L}_1\,\delta\lambda_1 + \mathcal{A}_1\,\delta a_1 + \ldots + \mathcal{L}_1\,\delta l_1 \\
& + \mathrm{A}_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + \mathrm{L}_2\,\delta\lambda_2 + \mathcal{A}_2\,\delta a_2 + \ldots + \mathcal{L}_2\,\delta l_2, \\
\delta\mathfrak{F} = {} & \frac{\partial\mathfrak{F}_1}{\partial\alpha_1}\,\delta\alpha_1 + \ldots + \frac{\partial\mathfrak{F}_1}{\partial\lambda_1}\,\delta\lambda_1 + \frac{\partial\mathfrak{F}_1}{\partial a_1}\,\delta a_1 + \ldots + \frac{\partial\mathfrak{F}_1}{\partial l_1}\,\delta l_1 \\
& + \frac{\partial\mathfrak{F}_2}{\partial\alpha_2}\,\delta\alpha_2 + \ldots + \frac{\partial\mathfrak{F}_2}{\partial\lambda_2}\,\delta\lambda_2 + \frac{\partial\mathfrak{F}_2}{\partial a_2}\,\delta a_2 + \ldots + \frac{\partial\mathfrak{F}_2}{\partial l_2}\,\delta l_2 \\
& + \mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1}\,\delta\alpha_1 + \ldots + \mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1}\,\delta\lambda_1 + \mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial a_1}\,\delta a_1 + \ldots + \mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial l_1}\,\delta l_1 \\
& + \mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_2}\,\delta\alpha_2 + \ldots + \mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_2}\,\delta\lambda_2 + \mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial a_2}\,\delta a_2 + \ldots + \mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial l_2}\,\delta l_2,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d\varphi = {} & f_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + f_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + f_{a_1}\delta a_1 + \ldots + f_{l_1}\delta l_1 \\ & + f_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + f_{\lambda_2}\delta\lambda_2 + f_{a_2}\delta a_2 + \ldots + f_{l_2}\delta l_2, \\ d\tau = {} & \left(\frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\alpha_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\alpha'_1}\right)\delta\alpha_1 + \ldots + \left(\frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\lambda_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\lambda'_1}\right)\delta\lambda_1 \\ & + \left(\frac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\alpha_2} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\alpha'_2}\right)\delta\alpha_2 + \ldots + \left(\frac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\lambda_2} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\lambda'_2}\right)\delta\lambda_2. \end{aligned}$$

L'égalité (9) peut donc s'écrire

$$(9\,bis)\quad \left\{\begin{aligned} & A_1\delta\alpha_1 + \ldots + \mathcal{L}_2\delta l_2 - \frac{\partial\mathfrak{F}_1}{\partial\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots - \frac{\partial\mathfrak{F}_2}{\partial l_2}\delta l_2 \\ & - E\frac{\partial\Psi}{\partial a_1}\delta\alpha_1 - \ldots - E\frac{\partial\Psi}{\partial l_2}\delta l_2 + f_{a_1}\delta\alpha_1 + \ldots + f_{l_2}\delta l_2 \\ & = \left(\frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\alpha_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\alpha'_1}\right)\delta\alpha_1 + \ldots + \left(\frac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\lambda_2} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\lambda'_2}\right)\delta\lambda_2. \end{aligned}\right.$$

Mais, dans cette égalité (9 *bis*), les quantités $\delta\alpha_1, \ldots, \delta\lambda_2$ n'ont pas des valeurs arbitraires; elles sont soumises aux équations de liaison

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} & M_1\delta\alpha_1 + \ldots + P_1\delta\lambda_1 + M_2\delta\alpha_2 + \ldots + P_2\delta\lambda_2 = 0, \\ & M'_1\delta\alpha_1 + \ldots + P'_1\delta\lambda_1 + M'_2\delta\alpha_2 + \ldots + P'_2\delta\lambda_2 = 0, \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right.$$

Dès lors, il existe des facteurs $\Pi, \Pi', \ldots$, tels qu'en multipliant par Π le premier membre de la première équation (2), par Π' le premier membre de la seconde, etc., et en ajoutant les résultats obtenus au premier membre de l'équation (9 *bis*), celle-ci ait lieu quelles que soient les quantités $\delta\alpha_1, \ldots, \delta l_2$.

Les facteurs $\Pi, \Pi', \ldots$ dépendent uniquement des variables $\alpha_1, \ldots, \lambda_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2$ et de leurs dérivées premières et secondes par rapport au temps et point des variables $a_1, \ldots, l_1, a_2, \ldots, l_2$, ni des dérivées de ces variables par rapport au temps.

On doit donc avoir, à chaque instant du mouvement,

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} & A_1 - E\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1} + \Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \ldots \\ & \qquad + f_{\alpha_1} - \frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\alpha_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\alpha'_1} - \frac{\partial\mathfrak{F}_1}{\partial\alpha_1} = 0, \\ & \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ & L_1 - E\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1} + \Pi P_1 + \Pi' P'_1 + \ldots \\ & \qquad + f_{\lambda_1} - \frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\lambda_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\lambda'_1} - \frac{\partial\mathfrak{F}_1}{\partial\lambda_1} = 0; \end{aligned}\right.$$

$$(11)\quad \begin{cases} \mathcal{A}_1 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial a_1} + f_{a_1} - \dfrac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial a_1} = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \mathcal{L}_1 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial l_1} + f_{l_1} - \dfrac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial l_1} = 0; \end{cases}$$

$$(10\,bis)\quad \begin{cases} A_2 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\alpha_2} + \Pi M_2 + \Pi' M'_2 + \dots \\ \qquad + f_{\alpha_2} - \dfrac{\partial\mathfrak{C}_2}{\partial\alpha_2} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{C}'_2}{\partial\alpha'_2} - \dfrac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial\alpha_2} = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ L_2 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial\lambda_2} + \Pi P_2 + \Pi' P'_2 + \dots \\ \qquad + f_{\lambda_2} - \dfrac{\partial\mathfrak{C}_2}{\partial\lambda_2} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{C}'_2}{\partial\lambda'_2} - \dfrac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial\lambda_2} = 0; \end{cases}$$

$$(11\,bis)\quad \begin{cases} \mathcal{A}_2 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial a_2} + f_{a_2} - \dfrac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial a_2} = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \mathcal{L}_2 - E\dfrac{\partial\Psi}{\partial l_2} + f_{l_2} - \dfrac{\partial\mathcal{F}_2}{\partial l_2} = 0. \end{cases}$$

Si l'on joint à ces équations une dernière équation indiquant de quelle manière la température ϑ du système varie avec le temps, on aura toutes les équations du mouvement du système.

Les équations (10) et (10 *bis*) conduisent à la conséquence suivante :

On peut étendre à un système qui présente, avec les corps extérieurs, des liaisons bilatérales, toutes les lois du mouvement d'un système indépendant des corps extérieurs, pourvu que l'on ajoute aux forces extérieures des forces fictives

$$F_{\alpha_1} = \Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \dots,$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots,$$
$$F_{\lambda_1} = \Pi P_1 + \Pi' P'_1 + \dots.$$

Ces forces de liaison dépendent uniquement des variables $\alpha_1, \dots, \lambda_1, \alpha_2, \dots, \lambda_2$, *qui fixent la position du système et des corps extérieurs, et des dérivées premières et secondes, par rapport au temps, de ces variables.*

Cette proposition, toutefois, n'est démontrée qu'autant que l'ensemble formé par le système et les corps extérieurs a, à chaque instant, une température uniforme.

Considérons une modification infiniment petite quelconque du système dont les deux parties 1 et 2, à la même température, ont entre elles des liaisons bilatérales; le travail total des forces de liaisons qui s'exercent entre ces deux parties aura pour valeur

$$\left[(\Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \ldots)\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + (\Pi P_1 + \Pi' P'_1)\frac{d\lambda_1}{dt}\right.$$
$$\left. + (\Pi M_2 + \Pi' M'_2 + \ldots)\frac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + (\Pi P_2 + \Pi' P'_2)\frac{d\lambda_2}{dt}\right] dt.$$

Mais les équations de liaison (2) doivent être vérifiées si l'on pose

$$\frac{d\alpha_1}{dt}dt = \delta\alpha_1, \qquad \frac{d\alpha_2}{dt}dt = \delta\alpha_2,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots, \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$\frac{d\lambda_1}{dt}dt = \delta\lambda_1, \qquad \frac{d\lambda_2}{dt}dt = \delta\lambda_2.$$

Le travail précédent est donc égal à 0.

7. *Mouvement d'un système dont les diverses parties, portées à des températures différentes, sont assujetties à des liaisons bilatérales.* — Tout ce que nous avons dit jusqu'ici sur les liaisons a été déduit de ce qui a été établi dans les deux Chapitres précédents, sans que nous ayons eu besoin d'invoquer aucune hypothèse nouvelle. Il n'en sera pas de même de ce qui va être exposé au présent numéro.

Nous avons traité, au Chapitre II, n° **6**, le mouvement d'un système formé de diverses parties indépendantes portées à des températures différentes. Les équations que nous avons obtenues peuvent être condensées dans la proposition suivante :

Supposons que le système soit formé de deux parties 1 et 2. Soit

$$\mathcal{V} = \Upsilon_1 + \Upsilon_2 + \Psi$$

l'énergie interne de ce système, et posons

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi,$$

$\mathcal{F}_1$ et $\mathcal{F}_2$ étant les potentiels thermodynamiques internes des parties 1 et 2, supposées isolées. Si nous donnons au système un déplacement virtuel quelconque, nous aurons

$$(12) \qquad d\mathfrak{T} + d\varphi - \delta\mathcal{F} = d\tau,$$

les divers symboles ayant le même sens qu'en l'égalité (9).

Cela posé, voici l'hypothèse que nous admettrons :

Hypothèse. — *Le résultat précédent demeure exact même dans le cas où les diverses parties qui constituent le système sont portées à des températures différentes et présentent entre elles des liaisons bilatérales.*

Cette hypothèse admise, il suffit de reprendre les considérations exposées au numéro précédent, pour être en droit d'étendre tous les résultats obtenus dans ce numéro à un système dont la température n'est pas uniforme.

8. *Coefficients calorifiques d'un système soumis à des liaisons bilatérales.* — Nous ne connaissons jusqu'ici le sens du mot *quantité de chaleur dégagée par un système* qu'autant que ce système est indépendant des corps étrangers. S'il s'agit d'un système présentant avec les corps étrangers des liaisons bilatérales, nous ne pourrons pas employer ce mot avant d'en avoir donné une définition.

Considérons donc un système soumis à des liaisons bilatérales avec les corps extérieurs; soit U l'énergie interne de ce système; soient $F_\alpha, \ldots, F_\lambda$ les forces de liaisons.

Posons

$$(13) \qquad \left\{ \begin{array}{l} E\dfrac{\partial U}{\partial \alpha} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} - (A + F_\alpha) = ER_\alpha, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \lambda} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} - (A + F_\lambda) = ER_\lambda, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial a} - \mathcal{A} = E\mathcal{R}_a, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial l} - \mathcal{L} = E\mathcal{R}_l. \end{array} \right.$$

La somme

$$-(R_\alpha \delta\alpha + \ldots + R_\lambda \delta\lambda + \mathcal{R}_a \delta a + \ldots + \mathcal{R}_l \delta l)$$

sera, par définition, la *quantité de chaleur dégagée* par le système durant la modification réelle ou virtuelle $\delta\alpha, \ldots, \delta\lambda, \delta a, \ldots, \delta l$.

Il résulte évidemment de cette définition, qui renferme comme cas particulier celle que nous avons donnée pour un système indépendant (Ire Partie, Chap. III, n° 3), qu'*une modification réelle ou virtuelle d'un système isolé entraîne un dégagement de chaleur égal à* 0.

Considérons un système formé de deux parties 1 et 2. Soient $\alpha_1, \ldots, \lambda_1, a_1, \ldots, l_1$ les variables qui définissent la première partie; $\alpha_2, \ldots, \lambda_2, a_2, \ldots, l_2$ les variables qui définissent la seconde partie.

Ces deux parties présentent entre elles des contacts qu'expriment les équations de liaisons

$$(14)\quad \begin{cases} M_1 \delta\alpha_1 + \ldots + P_1 \delta\lambda_1 + M_2 \delta\alpha_2 + \ldots + P_2 \delta\lambda_2 = 0, \\ M'_1 \delta\alpha_1 + \ldots + P'_1 \delta\lambda_1 + M'_2 \delta\alpha_2 + \ldots + P'_2 \delta\lambda_2 = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

En outre, elles présentent avec les corps extérieurs des contacts qu'expriment les équations de liaisons

$$(15)\quad \begin{cases} m_1 \delta\alpha_1 + \ldots + p_1 \delta\lambda_1 + \mu_1 \delta a + \ldots + \varpi_1 \delta l, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ m_2 \delta\alpha_2 + \ldots + p_2 \delta\lambda_2 + \mu_2 \delta a + \ldots + \varpi_2 \delta l, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \end{cases}$$

a, ..., l étant les variables qui définissent la position des corps extérieurs.

L'énergie interne du système formé par l'ensemble des deux parties sera désignée par

$$\mathcal{U} = \Upsilon_1 + \Upsilon_2 + \Psi.$$

Les actions extérieures appliquées au système formé des deux parties

seront désignées par $A_1, \ldots, L_1, A_2, \ldots, L_2, \mathcal{A}_1, \ldots, \mathcal{L}_1, \mathcal{A}_2, \ldots, \mathcal{L}_2$.

Dans une modification quelconque du système, la partie 1 dégagera une quantité de chaleur dQ_1 donnée par l'égalité

$$\begin{aligned}
-E\,dQ_1 = {} & \Big[E\frac{\partial \Upsilon_1}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha'_1} \\
& \quad - \Big(A_1 - E\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_1} + \Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \ldots + \mathfrak{P}_1 m_1 + \ldots\Big)\Big]\,\delta\alpha_1 \\
& + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& + \Big[E\frac{\partial \Upsilon}{\partial \lambda_1} - \frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \lambda_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \lambda'_1} \\
& \quad - \Big(L_1 - E\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1} + \Pi P_1 + \Pi' P'_1 + \ldots + \mathfrak{P}_1 p_1 + \ldots\Big)\Big]\,\delta\lambda_1 \\
& + \Big(E\frac{\partial \Upsilon_1}{\partial a_1} + E\frac{\partial \Psi}{\partial a_1} - \mathcal{A}_1\Big)\delta a_1 + \ldots + \Big(E\frac{\partial \Upsilon_1}{\partial l_1} + E\frac{\partial \Psi}{\partial l_1} - \mathcal{L}_1\Big)\delta l_1.
\end{aligned}$$

De même, la partie 2 dégagera une quantité de chaleur dQ_2 donnée par l'égalité

$$\begin{aligned}
-E\,dQ_2 = {} & \Big[E\frac{\partial \Upsilon_2}{\partial \alpha_2} - \frac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \alpha_2} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \alpha'_2} \\
& \quad - \Big(A_2 - E\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_2} + \Pi M_2 + \Pi' M'_2 + \ldots + \mathfrak{P}_2 m_2 + \ldots\Big)\Big]\,\delta\alpha_2 \\
& + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& + \Big[E\frac{\partial \Upsilon_2}{\partial \lambda_2} - \frac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \lambda_2} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \lambda'_2} \\
& \quad - \Big(L_2 - E\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_2} + \Pi P_2 + \Pi' P'_2 + \ldots + \mathfrak{P}_2 p_2 + \ldots\Big)\Big]\,\delta\lambda_2 \\
& + \Big(E\frac{\partial \Upsilon_2}{\partial a_2} + E\frac{\partial \Psi}{\partial a_2} - \mathcal{A}_2\Big)\delta a_2 + \ldots + \Big(E\frac{\partial \Upsilon_2}{\partial l_2} + E\frac{\partial \Psi}{\partial l_2} - \mathcal{L}_2\Big)\delta l_2.
\end{aligned}$$

On a, en vertu des égalités (14),

$$\begin{aligned}
&\Pi(M_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + P_1\,\delta\lambda_1 + M_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + P_2\,\delta\lambda_2) = 0, \\
&\Pi'(M'_1\,\delta\alpha_1 + \ldots + P'_1\,\delta\lambda_1 + M'_2\,\delta\alpha_2 + \ldots + P'_2\,\delta\lambda_2) = 0, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}$$

Les deux égalités précédentes donnent alors sans peine

$$
\begin{aligned}
-\mathrm{E}(dQ_1+dQ_2) = & \left[\mathrm{E}\frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'_1} - \left(\mathrm{A}_1 + \mathfrak{P}_1 m_1 + \ldots\right)\right]\delta\alpha_1 \\
& + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& + \left[\mathrm{E}\frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial \lambda_2} - \frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda_2} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{d\lambda'_2} - (\mathrm{L}_2 + \mathfrak{P}_2 p_2 + \ldots)\right]\delta\lambda_2 \\
& + \left(\mathrm{E}\frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial a_1} - \mathfrak{A}_1\right)\delta a_1 + \ldots + \left(\mathrm{E}\frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial l_2} - \mathfrak{L}_2\right)\delta l_2.
\end{aligned}
$$

Si l'on désigne par dQ la quantité de chaleur dégagée dans la modification considérée par le système que composent les deux parties 1 et 2, le second membre de l'égalité précédente représente la quantité $-\mathrm{E}\,dQ$; on a donc

$$dQ = dQ_1 + dQ_2.$$

Si donc un système, qui peut présenter des liaisons bilatérales avec les corps avoisinants, est formé de parties qui peuvent présenter entre elles des liaisons bilatérales, la quantité de chaleur que le système dégage dans une modification quelconque est la somme algébrique des quantités de chaleur que dégagent, dans la même modification, ses diverses parties.

Si l'on rapproche cette proposition de la précédente, on obtient celle-ci :

Lorsqu'un système isolé est formé de deux parties ayant entre elles des liaisons bilatérales, la quantité de chaleur dégagée par l'une de ses parties, dans une modification réelle ou virtuelle du système, est égale à la quantité de chaleur absorbée par l'autre.

Nous avons étudié (Ire Partie, Chap. III, n° 5) les procédés calorimétriques; nous avons considéré trois systèmes S_1, S_2, S_3, que nous avons supposés indépendants; les propositions qui précèdent permettent d'étendre la théorie de la calorimétrie au cas où les systèmes S_1, S_2, S_3 présentent entre eux des liaisons bilatérales; c'est ce cas qui est, en général, réalisé dans la pratique.

Des égalités (13), on déduit aisément la conséquence suivante :

Soient, dans une modification réelle ou virtuelle d'un système qui

présente, avec les corps extérieurs, des liaisons bilatérales, $d\mathfrak{T}$ le travail des actions extérieures et des forces extérieures de liaisons; $d\tau$ le travail des forces d'inertie; nous aurons

$$E\,\delta U + d\tau = d\mathfrak{T} + E\,dQ.$$

Dans le cas d'une modification réelle, cette égalité devient

$$E\,\delta U + \delta\mathfrak{T} = d\mathfrak{T} + E\,dQ.$$

Ces égalités expriment le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail pour un système soumis à des liaisons bilatérales de la part des corps qui l'environnent.

Tout ce que nous venons de dire demeure vrai lors même que la température du système n'est pas uniforme. Supposons maintenant que cette température soit uniforme. Les égalités

$$(13\ bis)\quad \left\{\begin{array}{l} E\dfrac{\partial U}{\partial \alpha} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} - (A + F_\alpha) = ER_\alpha, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \lambda} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} - (L + F_\lambda) = ER_\lambda, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial a} - \mathcal{A} = E\mathcal{R}_a, \qquad \dots, \qquad E\dfrac{\partial U}{\partial l} - \mathcal{L} = E\mathcal{R}_l, \\ \qquad\qquad E\dfrac{\partial U}{\partial \vartheta} = EC, \end{array}\right.$$

qui définissent les coefficients calorifiques du système, jointes aux équations du mouvement

$$(10\ ter)\quad \left\{\begin{array}{l} E\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} - (A + F_\alpha + f_\alpha) = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ E\dfrac{\partial}{\partial \lambda} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} - (L + F_\lambda + f_\lambda) = 0, \\ E\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial a} - (\mathcal{A} + f_a) = 0, \qquad \dots, \qquad E\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial l} - (\mathcal{L} + f_l) = 0, \end{array}\right.$$

et aux identités

$$\mathcal{F} = E[U - F(\vartheta)S],$$
$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \vartheta}$$

donnent

$$(16)\qquad \left\{\begin{aligned}
&\mathrm{ER}_\alpha = \mathrm{E\,F}(\vartheta)\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \alpha} + f_\alpha,\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots,\\
&\mathrm{ER}_\lambda = \mathrm{E\,F}(\vartheta)\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \lambda} + f_\lambda,\\
&\mathrm{E}\mathcal{R}_a = \mathrm{E\,F}(\vartheta)\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial a} + f_a,\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots,\\
&\mathrm{E}\mathcal{R}_l = \mathrm{E\,F}(\vartheta)\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial l} + f_l,\\
&\mathrm{EC} = \mathrm{EF}(\vartheta)\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \vartheta},
\end{aligned}\right.$$

égalités semblables à celles que l'on obtient pour un système indépendant.

On déduit de là, pour une modification réelle quelconque,

$$(17)\qquad \frac{\mathrm{E}\,dQ}{\mathrm{F}(\vartheta)} = -\,\mathrm{E}\,d\mathrm{S} - \frac{f_\alpha\,d\alpha + \ldots + f_l\,dl}{\mathrm{F}(\vartheta)}.$$

Imaginons un système formé de n parties $1, 2, \ldots, n$, indépendantes ou offrant entre elles des liaisons bilatérales; chacune de ces parties a une température uniforme, mais cette température n'est pas forcément la même pour toutes ces parties; le système lui-même peut présenter avec les corps avoisinants des liaisons bilatérales.

Pour chacune de ces parties, écrivons une égalité analogue à l'égalité (17) et ajoutons membre à membre ces diverses égalités. Si nous posons

$$(18)\qquad s = \mathrm{S}_1 + \mathrm{S}_2 + \ldots + \mathrm{S}_n,$$

nous trouverons

$$\begin{aligned}
\mathrm{E}\left[\frac{dQ_1}{\mathrm{F}(\vartheta_1)} + \frac{dQ_2}{\mathrm{F}(\vartheta_2)} + \ldots + \frac{dQ_n}{\mathrm{F}(\vartheta_n)}\right] = -\,\mathrm{E}\,ds\\
- \frac{f_{\alpha_1}d\alpha_1 + \ldots + f_{l_1}dl_1}{\mathrm{F}(\vartheta_1)} - \frac{f_{\alpha_2}d\alpha_2 + \ldots + f_{l_2}dl_2}{\mathrm{F}(\vartheta_2)}\\
- \dots\dots\dots\dots\dots - \frac{f_{\alpha_n}d\alpha_n + \ldots + f_{l_n}dl_n}{\mathrm{F}(\vartheta_n)}.
\end{aligned}$$

Intégrons cette égalité pour un cycle fermé, en observant que l'on a

$$\int d\mathcal{S} = 0,$$

$$f_{\alpha_1} d\alpha_1 + \ldots + f_{l_1} dl_1 \leqq 0,$$
$$f_{\alpha_2} d\alpha_2 + \ldots + f_{l_2} dl_2 \leqq 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$f_{\alpha_n} d\alpha_n + \ldots + f_{l_n} dl_n \leqq 0,$$

et nous trouverons l'inégalité

$$(19) \qquad \int \left[\frac{dQ_1}{F(\mathcal{T}_1)} + \frac{dQ_2}{F(\mathcal{T}_2)} + \ldots + \frac{dQ_n}{F(\mathcal{T}_n)} \right] \geqq 0.$$

Cette inégalité est ainsi étendue aux systèmes que forment des parties portées à des températures différentes et présentant entre elles des liaisons bilatérales.

CHAPITRE IV.

STABILITÉ ET DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE.

1. *Du potentiel thermodynamique total.* — Le travail virtuel des actions extérieures à un système (en y comprenant, au besoin, les forces de liaisons extérieures)

$$A\,\delta\alpha + B\,\delta\beta + \ldots + L\,\delta\lambda + \mathcal{A}\,\delta a + \mathcal{B}\,\delta b + \ldots + \mathcal{L}\,\delta l$$

n'est pas, en général, la différentielle totale d'une fonction uniforme des variables normales $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, a, b, \ldots, l$. Cependant, s'il n'en est pas ainsi en général, il en est ainsi dans un grand nombre de cas particuliers importants.

Lorsqu'il existe une fonction uniforme Ω telle que l'on ait

$$(1) \quad A\,d\alpha + B\,d\beta + \ldots + L\,d\lambda + \mathcal{A}\,da + \mathcal{B}\,db + \ldots + \mathcal{L}\,dl = -\,d\Omega,$$

on dit que *les actions extérieures au système admettent un potentiel*

et que Ω est ce potentiel. Ce potentiel, lorsqu'il existe, est évidemment déterminé à une constante près.

Lorsque les actions extérieures admettent un potentiel, nous donnons le nom de *potentiel thermodynamique total* du système à la somme

$$(2) \qquad \Phi = \mathfrak{F} + \Omega$$

du potentiel thermodynamique interne et du potentiel des actions extérieures.

Voici un cas important où un système admet un potentiel thermodynamique total :

Imaginons les variations réelles ou virtuelles des corps extérieurs tellement liées aux variations réelles ou virtuelles du système que les actions extérieures A, B, ..., L, $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, ..., $\mathcal{L}$ gardent des valeurs invariables. On pourra alors écrire

$$\begin{aligned} &A\,d\alpha + B\,d\beta + \ldots + L\,d\lambda + \mathcal{A}\,a + \mathcal{B}\,b + \ldots + \mathcal{L}\,l \\ &\quad = d(A\alpha + B\beta + \ldots + L\lambda + \mathcal{A}\,a + \mathcal{B}\,b + \ldots + \mathcal{L}\,l) \end{aligned}$$

et le système admettra pour potentiel thermodynamique total la quantité

$$(3) \quad \Phi = \mathfrak{F} - (A\alpha + B\beta + \ldots + L\lambda + \mathcal{A}\,da + \mathcal{B}\,db + \ldots + \mathcal{L}\,dl).$$

Nous donnerons à cette quantité, que l'on a souvent à considérer dans les applications, le nom de *potentiel thermodynamique sous actions constantes.*

2. *Stabilité de l'équilibre à température constante.* — Il nous est désormais inutile de distinguer les variables $a, b, \ldots, l$ des variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$. Considérons donc un système dont la température soit uniforme et qui soit défini par les variables normales $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathfrak{S}$. Pour tout mouvement réel de ce système, nous aurons [Chap. II, équation (11)],

$$\begin{aligned} &d\mathfrak{F} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}}\,d\mathfrak{S} - (A\,d\alpha + B\,d\beta + \ldots + L\,d\lambda) \\ &\quad = -\,d\mathfrak{T} + (f_\alpha\,d\alpha + f_\beta\,d\beta + \ldots + f_\lambda\,d\lambda). \end{aligned}$$

Si les actions extérieures admettent un potentiel Ω, cette égalité, jointe aux égalités (1) et (2), deviendra

$$d\Phi - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}} d\mathfrak{S} = - d\mathfrak{T} + f_\alpha d\alpha + f_\beta d\beta + \ldots + f_\lambda d\lambda.$$

Si la modification est isothermique, cette égalité deviendra

$$(4) \qquad d\Phi = - d\mathfrak{T} + f_\alpha d\alpha + f_\beta d\beta + \ldots + f_\lambda d\lambda.$$

Intégrée entre un état initial o et un état final 1 du système, elle deviendra

$$(4\,bis) \quad \Phi_0 - \Phi_1 = \mathfrak{T}_1 - \mathfrak{T}_0 - \int_0^1 (f_\alpha d\alpha + f_\beta d\beta + \ldots + f_\lambda d\lambda).$$

Il suffit alors d'observer que la quantité

$$\int_0^1 (f_\alpha d\alpha + f_\beta d\beta + \ldots + f_\lambda d\lambda)$$

ne peut jamais être positive, et de répéter presque textuellement la démonstration, devenue classique, de Lejeune-Dirichlet [1] pour parvenir au théorème suivant :

Un système dont la température est maintenue constante est assurément en équilibre stable dans un état où son potentiel thermodynamique total présente une valeur minima parmi toutes celles qu'il peut prendre à la même température.

Il n'est pas du tout certain qu'il n'y ait, pour un système, d'autre état d'équilibre stable que ceux qui correspondent à un minimum du potentiel thermodynamique total.

Dans ce qui va suivre, lorsque nous parlerons d'un système *en équilibre*, nous entendrons désigner abréviativement par là un sys-

---

[1] Lejeune-Dirichlet, *Ueber die Stabilität des Gleichgewichts* (*Journal de Crelle*, t. 22, p. 85; 1846).

tème dont le potentiel thermodynamique total a une valeur minima parmi toutes celles qu'il peut prendre à la même température.

3. *Déplacement de l'équilibre par une variation de température.* — Un système est en équilibre, à une température donnée ϑ, lorsqu'il est soumis aux actions A, B, ..., L; les variables normales α, β, ..., λ, qui, avec la température ϑ, achèvent de déterminer ce système, ont, dans cet état, des valeurs données par les équations

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} = A, \qquad \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} = B, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} = L.$$

Supposons que les actions A, B, ..., L admettent un potentiel Ω, qui sera une fonction de α, β, ..., λ, mais point de ϑ (Chap. I, n° **3**) et posons, conformément à l'égalité (1), $\Phi = \mathfrak{F} + \Omega$. Les équations précédentes pourront s'écrire

$$(5) \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} = 0, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = 0, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = 0.$$

Résolues par rapport à α, β, ..., λ, ces équations deviennent

$$\alpha = \alpha(\vartheta), \qquad \beta = \beta(\vartheta), \qquad \ldots, \qquad \lambda = \lambda(\vartheta).$$

A la température $(\vartheta + d\vartheta)$, sous l'action des mêmes corps étrangers, il s'établira un nouvel état d'équilibre, dans lequel les variables normales qui définissent l'état du système auront les nouvelles valeurs

$$\begin{aligned}
\alpha' &= \alpha(\vartheta) + \frac{d\alpha(\vartheta)}{d\vartheta}\, d\vartheta, \\
\beta' &= \beta(\vartheta) + \frac{d\beta(\vartheta)}{d\vartheta}\, d\vartheta, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\
\lambda' &= \lambda(\vartheta) + \frac{d\lambda(\vartheta)}{d\vartheta}\, d\vartheta.
\end{aligned}$$

Les équations d'équilibre (5), différentiées par rapport à ϑ, donnent

le système d'équations

$$(6)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha\,\partial\vartheta} + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha^2}\dfrac{d\alpha}{d\vartheta} + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha\,\partial\beta}\dfrac{d\beta}{d\vartheta} + \ldots + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha\,\partial\lambda}\dfrac{d\lambda}{d\vartheta} = 0, \\ \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\beta\,\partial\vartheta} + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\beta\,\partial\alpha}\dfrac{d\alpha}{d\vartheta} + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\beta^2}\dfrac{d\beta}{d\vartheta} + \ldots + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\beta\,\partial\lambda}\dfrac{d\lambda}{d\vartheta} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda\,\partial\vartheta} + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda\,\partial\alpha}\dfrac{d\alpha}{d\vartheta} + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda\,\partial\beta}\dfrac{d\lambda}{d\vartheta} + \ldots + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda^2}\dfrac{d\lambda}{d\vartheta} = 0. \end{array}\right.$$

Multiplions les deux membres de la première de ces équations par $\frac{d\alpha}{d\vartheta}$, les deux membres de la seconde par $\frac{d\beta}{d\vartheta}$, ..., les deux membres de la dernière par $\frac{\partial\lambda}{\partial\vartheta}$, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus: nous obtiendrons l'égalité suivante

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}\dfrac{d\alpha}{d\vartheta} + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\beta\,\partial\vartheta}\dfrac{d\beta}{d\vartheta} + \ldots + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}\dfrac{d\lambda}{d\vartheta} \\ \quad + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha^2}\left(\dfrac{d\alpha}{d\vartheta}\right)^2 + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\beta^2}\left(\dfrac{d\beta}{d\vartheta}\right)^2 + \ldots + \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\beta^2}\left(\dfrac{d\lambda}{d\vartheta}\right)^2 \\ \qquad\qquad + 2\sum \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\mu\,\partial\nu}\dfrac{d\lambda}{d\vartheta}\dfrac{d\mu}{d\vartheta} = 0. \end{array}\right.$$

Dans cette égalité, on doit attribuer au symbole $\sum \frac{\partial^2\Phi}{\partial\mu\,\partial\nu}\frac{d\mu}{d\vartheta}\frac{d\nu}{d\vartheta}$ la signification suivante :

On considère toutes les valeurs, distinctes les unes des autres, de la quantité $\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mu\,\partial\nu}\frac{d\mu}{d\vartheta}\frac{d\nu}{d\vartheta}$ que l'on peut obtenir en remplaçant μ et ν par deux lettres, distinctes les unes des autres, prises dans l'ensemble α, β, ..., λ, et l'on fait la somme de toutes ces valeurs distinctes.

Par hypothèse, les valeurs de α, β, ..., λ, que définissent les égalités (5), donnent à Φ une valeur minimum parmi toutes celles qu'il peut prendre à la température ϑ. Dès lors, si l'on donne à α, β, ..., λ ces valeurs, on est assuré que la forme quadratique

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial a^2}a^2 + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\beta^2}b^2 + \ldots + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda^2}l^2 + 2\sum\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mu\,\partial\nu}mn$$

est positive, quelles que soient les valeurs, différentes de o, que l'on attribue aux quantités a, b, ..., l.

Il en sera ainsi, en particulier, si l'on fait

$$a = \frac{d\alpha}{d\vartheta}, \qquad b = \frac{d\beta}{d\vartheta}, \qquad \ldots, \qquad l = \frac{d\lambda}{d\vartheta}.$$

On a donc

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha^2}\left(\frac{d\alpha}{d\vartheta}\right)^2 + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\beta^2}\left(\frac{d\beta}{d\vartheta}\right)^2 + \ldots + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda^2}\left(\frac{d\lambda}{d\vartheta}\right)^2 + 2\sum\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mu\,\partial\nu}\frac{d\mu}{d\vartheta}\frac{d\nu}{d\vartheta} > 0.$$

Cette inégalité, jointe à l'égalité (7), donne l'inégalité

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}\frac{d\alpha}{d\vartheta} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\beta\,\partial\vartheta}\frac{d\beta}{d\vartheta} + \ldots + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}\frac{d\lambda}{d\vartheta} < 0.$$

Posons

$$d\alpha = \frac{d\alpha}{d\vartheta}\,d\vartheta, \qquad d\beta = \frac{d\beta}{d\vartheta}\,d\vartheta, \qquad d\lambda = \frac{d\lambda}{d\vartheta}\,d\vartheta.$$

L'inégalité que nous venons d'obtenir pourra s'énoncer de la manière suivante.

La quantité

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}\,d\alpha + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\beta\,\partial\vartheta}\,d\beta + \ldots + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}\,d\lambda$$

est de signe contraire à $d\vartheta$.

Les actions extérieures A, B, ..., L, égales au signe près aux dérivées partielles de la fonction Ω par rapport à α, β, ..., λ, sont indépendantes de la température ϑ; on a donc

$$\frac{\partial^2\Omega}{\partial\alpha\,\partial\vartheta} = 0, \qquad \frac{\partial^2\Omega}{\partial\beta\,\partial\vartheta} = 0, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial^2\Omega}{\partial\lambda\,\partial\vartheta} = 0.$$

Dès lors, en vertu de l'égalité (1), le résultat que nous venons d'obtenir peut s'énoncer ainsi :

La quantité

$$(8) \qquad \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}\,d\alpha + \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\beta\,\partial\vartheta}\,d\beta + \ldots + \frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}\,d\lambda$$

est de signe contraire à $d\vartheta$.

En vertu de l'égalité (5 *bis*) du Chapitre I, la quantité (8) peut s'écrire

$$-\mathrm{E}\,\mathrm{F}'(\vartheta)\left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \alpha}\,d\alpha + \frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \beta}\,d\beta + \ldots + \frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \lambda}\,d\lambda\right).$$

En vertu des égalités (3) du même Chapitre, elle devient

$$-\frac{\mathrm{E}\,\mathrm{F}'(\vartheta)}{\mathrm{F}(\vartheta)}\left(\mathrm{R}_\alpha\,d\alpha + \mathrm{R}_\beta\,d\beta + \ldots + \mathrm{R}_\lambda\,d\lambda\right).$$

La quantité $\frac{\mathrm{F}'(\vartheta)}{\mathrm{F}(\vartheta)}$ étant assurément positive, on voit que la quantité

$$\mathrm{R}_\alpha\,d\alpha + \mathrm{R}_\beta\,d\beta + \ldots + \mathrm{R}_\lambda\,d\lambda$$

est de même signe que $d\vartheta$, ce qui exprime la loi suivante :

Considérons un système soumis à des actions qui admettent un potentiel. Ce système est en équilibre à une température donnée. Si l'on élève cette température, il s'établit un équilibre différent du premier; les variables normales qui caractérisent l'état du système subissent certaines variations; si elles subissaient ces mêmes variations à température constante, la modification virtuelle imposée au système entraînerait une absorption de chaleur.

Cette loi, entrevue par Lavoisier et Laplace, a été énoncée par M. J.-H. Van t' Hoff.

4. *Déplacement isothermique de l'équilibre.* — Un système est soumis à des actions constantes A, B, ..., L, et porté à la température ϑ; il prend un certain état d'équilibre stable rendant minimum le potentiel thermodynamique sous les actions constantes A, B, ..., L. Les variables normales α, β, ..., λ ont des valeurs définies en fonctions de A, B, ..., L, ϑ, par les équations

$$(9)\qquad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} = \mathrm{A}, \qquad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} = \mathrm{B}, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} = \mathrm{L}.$$

Laissons à la température la valeur ϑ et donnons aux actions A,

B, ..., L, de nouvelles valeurs, voisines des précédentes, $(A + dA)$, $(B + dB)$, ..., $(L + dL)$; le système prendra un nouvel état d'équilibre défini par des valeurs $(\alpha + d\alpha)$, $(\beta + d\beta)$, ..., $(\lambda + d\lambda)$ des variables normales α, β, ..., λ, en posant pour abréger

$$\begin{aligned}
d\alpha &= \frac{\partial\alpha}{\partial A}\,dA + \frac{\partial\alpha}{\partial B}\,dB + \ldots + \frac{\partial\alpha}{\partial L}\,dL,\\
d\beta &= \frac{\partial\beta}{\partial A}\,dA + \frac{\partial\beta}{\partial B}\,dB + \ldots + \frac{\partial\beta}{\partial L}\,dL,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
d\lambda &= \frac{\partial\lambda}{\partial A}\,dA + \frac{\partial\lambda}{\partial B}\,dB + \ldots + \frac{\partial\lambda}{\partial L}\,dL.
\end{aligned}$$

Les égalités (9), différentiées, nous donneront

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\alpha^2}\,d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\alpha\,\partial\beta}\,d\beta + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\alpha\,\partial\lambda}\,d\lambda &= dA,\\
\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\beta\,\partial\alpha}\,d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\beta^2}\,d\beta + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\beta\,\partial\lambda}\,d\lambda &= dB,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\
\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\lambda\,\partial\alpha}\,d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\lambda\,\partial\beta}\,d\beta + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\lambda^2}\,d\lambda &= dL.
\end{aligned}$$

Multiplions la première de ces égalités par $d\alpha$, la seconde par $d\beta$, ..., la dernière par $d\lambda$, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus; nous trouvons

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\alpha^2}(d\alpha)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\beta^2}(d\beta)^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\lambda^2}(d\lambda)^2 + 2\sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\mu\,\partial\nu}\,d\mu\,d\nu\\
&\quad = dA\,d\alpha + dB\,d\beta + \ldots + dL\,d\lambda.
\end{aligned}\right.$$

Proposons-nous de déterminer le signe du premier membre de l'égalité (10).

Considérons le potentiel thermodynamique sous les actions constantes A, B, ..., L.

$$(11)\qquad \Phi = \mathcal{F}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \vartheta) - (A\alpha + B\beta + \ldots + L\lambda).$$

Par hypothèse, les valeurs de α, β, ..., λ, que définissent les égalités (9), font prendre à ce potentiel une valeur minima parmi toutes celles qu'il peut prendre à la température ϑ. Si donc on donne à α, β, ..., λ ces valeurs, la forme quadratique

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha^2}a^2+\frac{\partial^2\Phi}{\partial\beta^2}b^2+\ldots+\frac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda^2}l^2+2\sum\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mu\,\partial\nu}mn$$

sera positive quelles que soient les valeurs non nulles attribuées aux quantités a, b, ..., l; elle le sera, en particulier, si l'on pose

$$a=d\alpha,\qquad b=d\beta,\qquad \ldots,\qquad l=d\lambda.$$

On aura donc

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha^2}(da)^2+\frac{\partial^2\Phi}{\partial\beta^2}(db)^2+\ldots+\frac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda^2}(dl)^2+2\sum\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mu\,\partial\nu}dm\,dn>0.$$

Mais les actions A, B, ..., L, qui figurent dans l'expression (11) de Φ, étant des constantes, on a

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha^2}=\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2},\qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial\beta^2}=\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\beta^2},\qquad \ldots,\qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial\lambda^2}=\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\lambda^2},\qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial\mu\,\partial\nu}=\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\mu\,\partial\nu}$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}(d\alpha)^2+\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\beta^2}(d\beta)^2+\ldots+\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\lambda^2}(d\lambda)^2+2\sum\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\mu\,\partial\nu}d\mu\,d\nu>0.$$

L'égalité (10) nous conduit donc à l'inégalité

$$d\mathrm{A}\,d\alpha+d\mathrm{B}\,d\beta+\ldots+d\mathrm{L}\,d\lambda>0,$$

qui exprime la proposition suivante :

Un système est en équilibre, à une température donnée, sous certaines actions extérieures; à ces actions extérieures, on ajoute certaines actions perturbatrices infiniment petites, la température demeurant la même; l'équilibre primitif est troublé, et un nouvel

état d'équilibre s'établit; dans le passage de l'ancien état d'équilibre au nouveau, les actions perturbatrices effectuent toujours un travail positif.

Un cas particulier de cette loi avait été énoncé par M. H. Le Chatelier.

5. *Stabilité isentropique de l'équilibre.* — On nomme, d'après M. Gibbs, *modification isentropique* une modification durant laquelle l'entropie du système demeure invariable; dans une semblable modification, les variations $d\alpha$, $d\beta$, ..., $d\lambda$, $d\mathfrak{T}$ des variables normales sont liées par la relation

$$(12)\qquad \frac{\partial S}{\partial \alpha}\,d\alpha + \frac{\partial S}{\partial \beta}\,d\beta + \ldots + \frac{\partial S}{\partial \lambda}\,d\lambda + \frac{\partial S}{\partial \mathfrak{T}}\,d\mathfrak{T} = 0.$$

Les modifications isentropiques sont intéressantes à considérer en ce que si le système qui décrit une modification isentropique est à chaque instant en équilibre sous l'action des corps extérieurs, la modification isentropique qu'il décrit est ce que nous avons nommé une *modification adiabatique réversible;* réciproquement, toute modification adiabatique réversible est isentropique.

Imaginons un système soumis à des actions extérieures qui admettent un potentiel Ω, et supposons ce système en équilibre. Nous avons

$$\frac{\partial(\mathfrak{F}+\Omega)}{\partial \alpha} = 0, \qquad \frac{\partial(\mathfrak{F}+\Omega)}{\partial \beta} = 0, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial(\mathfrak{F}+\Omega)}{\partial \lambda} = 0.$$

Ces égalités peuvent encore s'écrire

$$(13)\qquad \left\{\begin{array}{l} E\dfrac{\partial U}{\partial \alpha} - E\,F(\mathfrak{T})\dfrac{\partial S}{\partial \alpha} + \dfrac{\partial \Omega}{\partial \alpha} = 0, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \beta} - E\,F(\mathfrak{T})\dfrac{\partial S}{\partial \beta} + \dfrac{\partial \Omega}{\partial \beta} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \lambda} - E\,F(\mathfrak{T})\dfrac{\partial S}{\partial \lambda} + \dfrac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = 0. \end{array}\right.$$

Joignons-y l'identité

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} - F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \vartheta} = 0$$

qui peut encore s'écrire, puisque Ω peut toujours être pris indépendant de ϑ,

$$(13\,bis) \qquad E\frac{\partial U}{\partial \vartheta} - E\,F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \Omega}{\partial \vartheta} = 0.$$

Multiplions les deux membres de la première égalité (13) par $d\alpha$, les deux membres de la seconde par $d\beta$, ..., les deux membres de la dernière par $d\lambda$, les deux membres de l'égalité (13 *bis*) par $d\vartheta$, $d\alpha$, $d\beta$, ..., $d\lambda$, $d\vartheta$ définissant une modification isentropique; ajoutons membre à membre les résultats obtenus en tenant compte de l'égalité (12) et nous trouverons

$$(14) \qquad d(EU + \Omega) = 0.$$

Ainsi *toute modification isentropique imposée à un système à partir d'un état d'équilibre vérifie l'égalité* (14); du reste, cette égalité exprime simplement que la modification considérée est adiabatique.

Reprenons l'égalité générale [(Chap. II, égalité (11)],

$$d\mathfrak{F} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \vartheta}d\vartheta + d\Omega = -d\mathfrak{T} + f_\alpha d\alpha + f_\beta d\beta + \ldots + f_\lambda d\lambda.$$

Elle peut s'écrire

$$\begin{aligned} &E\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}d\alpha + \frac{\partial U}{\partial \beta}d\beta + \ldots + \frac{\partial U}{\partial \lambda}d\lambda\right) \\ &\quad - EF(\vartheta)\left(\frac{\partial S}{\partial \alpha}d\alpha + \frac{\partial S}{\partial \beta}d\beta + \ldots + \frac{\partial S}{\partial \lambda}d\lambda\right) + d\Omega \\ &= -d\mathfrak{T} + f_\alpha d\alpha + f_\beta d\beta + \ldots + f_\lambda d\lambda \end{aligned}$$

et l'identité

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} - F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \vartheta} = 0$$

permet de la transformer en

$$d(\mathrm{EU}+\Omega)-\mathrm{E}\,\mathrm{F}(\mathfrak{T})\,d\mathrm{S}=-d\mathfrak{U}+f_\alpha\,d\alpha+f_\beta\,d\beta+\ldots+f_\lambda\,d\lambda.$$

Pour une modification isentropique, cette égalité se réduit à

$$(15)\qquad d(\mathrm{EU}+\Omega)=-d\mathfrak{U}+f_\alpha\,d\alpha+f_\beta\,d\beta+\ldots+f_\lambda\,d\lambda.$$

La quantité

$$f_\alpha\,d\alpha+f_\beta\,d\beta+\ldots+f_\lambda\,d\lambda$$

ne pouvant jamais être positive, on peut, à partir des égalités (14) et (15), construire une démonstration semblable à celle de Lejeune-Dirichlet, et obtenir le théorème suivant :

L'équilibre d'un système est assurément stable pour toutes les modifications isentropiques que l'on peut lui imposer si la quantité $(\mathrm{EU}+\Omega)$ *a une valeur minima parmi toutes celles qu'elle peut prendre sans changement de valeur de l'entropie.*

Ce théorème a été énoncé par M. J.-W. Gibbs. On peut dire avec lui que si la quantité $(\mathcal{F}+\Omega)$ est le *potentiel thermodynamique à température constante*, la quantité $(\mathrm{EU}+\Omega)$ est le *potentiel thermodynamique à entropie constante.*

Considérons un système en équilibre. Si l'équilibre de ce système est stable pour toutes les modifications isothermiques qu'on peut lui imposer, est-il stable aussi pour toutes les modifications isentropiques? En d'autres termes, s'il est stable lorsqu'on suppose le système entouré de sources de chaleur qui en maintiennent la température constante, est-il encore stable lorsqu'on suppose le système entouré d'une enceinte imperméable à la chaleur?

Pour répondre à cette question, il nous faut invoquer un postulat fondamental, que nous nommerons *Postulat d'Helmholtz*, M. H. von Helmholtz étant le seul physicien, à notre connaissance, qui l'ait explicitement énoncé [1]. Ce postulat est le suivant :

---

[1] H. von Helmholtz, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge.* I. (*Sitzungsberichte der Berliner Akademie,* 1882, 1er semestre, p. 12 et 19).

Postulat d'Helmholtz. — *Lorsqu'un système est rapporté à des variables normales, la capacité calorifique de ce système est positive.*

Ce postulat s'exprime par l'inégalité

$$C > 0, \tag{16}$$

que les égalités

$$C = \frac{\partial U}{\partial \vartheta},$$

$$C = F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \vartheta},$$

$$C = \frac{F(\vartheta)F''(\vartheta)}{E[F'(\vartheta)]^2}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta} - \frac{F(\vartheta)}{EF'(\vartheta)}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \vartheta^2}$$

permettent d'écrire sous l'une quelconque des trois formes

$$(16\,bis)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial U}{\partial \vartheta} > 0,\\ &\frac{\partial S}{\partial \vartheta} > 0,\\ &\frac{F''(\vartheta)}{F'(\vartheta)}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta} - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \vartheta^2} > 0.\end{aligned}\right.$$

Il faut bien observer que ce postulat pourrait cesser d'être conforme à l'expérience si le système n'était pas défini par des variables normales; c'est ainsi que la capacité calorifique de la vapeur d'eau *sous tension de vapeur saturée* est négative. Cette remarque montre en outre que le postulat qui précède, pour naturel qu'il paraisse, n'est ni évident, ni nécessaire.

Ce postulat admis, nous allons montrer que la stabilité isothermique de l'équilibre entraîne la stabilité isentropique.

Conservons le symbole d pour désigner les variations isentropiques et servons-nous du symbole δ pour désigner les variations isothermiques. La proposition à démontrer se ramène évidemment à celle-ci : *Sachant que, pour un système en équilibre, on a*

$$\delta^2(\mathcal{F} + \Omega) > 0, \tag{17}$$

démontrer que l'on a

$$(18)\qquad d^2(\mathrm{EU}+\Omega)>0.$$

L'inégalité (17) peut s'écrire plus explicitement

$$(17\,bis)\quad \left\{\begin{aligned}&\frac{\partial^2(\mathcal{F}+\Omega)}{\partial\alpha^2}(\delta\alpha)^2+\ldots\\&\quad+\frac{\partial^2(\mathcal{F}+\Omega)}{\partial\lambda^2}(\delta\lambda)^2+2\sum\frac{\partial^2(\mathcal{F}+\Omega)}{\partial\mu\,\partial\nu}\delta\mu\,\delta\nu>0.\end{aligned}\right.$$

Dans une modification isothermique, les quantités $\delta\alpha$, $\delta\beta$, ..., $\delta\lambda$ sont absolument arbitraires; l'inégalité précédente (17 *bis*) aura donc encore lieu si l'on remplace $\delta\alpha$, $\delta\beta$, ..., $\delta\lambda$ par les variations $d\alpha$, $d\beta$, ..., $d\lambda$, qui correspondent à une modification isentropique. Nous aurons par conséquent, pour toute modification isentropique,

$$(19)\quad \left\{\begin{aligned}&\frac{\partial^2(\mathcal{F}+\Omega)}{\partial\alpha^2}(d\alpha)^2+\ldots\\&\quad+\frac{\partial^2(\mathcal{F}+\Omega)}{\partial\lambda^2}(d\lambda)^2+2\sum\frac{\partial^2(\mathcal{F}+\Omega)}{\partial\mu\,\partial\nu}d\mu\,d\nu>0.\end{aligned}\right.$$

D'autre part, l'identité

$$(12)\qquad \frac{\partial S}{\partial\alpha}d\alpha+\ldots+\frac{\partial S}{\partial\lambda}d\lambda+\frac{\partial S}{\partial\vartheta}d\vartheta=0,$$

qui définit une modification isentropique, donne par différentiation

$$(20)\quad \left\{\begin{aligned}&\frac{\partial^2 S}{\partial\alpha^2}(d\alpha)^2+\ldots+\frac{\partial^2 S}{\partial\lambda^2}(d\lambda)^2+2\sum\frac{\partial^2 S}{\partial\mu\,\partial\nu}d\mu\,d\nu\\&\quad+\frac{\partial S}{\partial\alpha}d^2\alpha+\ldots+\frac{\partial S}{\partial\lambda}d^2\lambda\\&\quad+\left(2\frac{\partial^2 S}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}d\alpha+\ldots+2\frac{\partial^2 S}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}d\lambda+\frac{\partial^2 S}{\partial\vartheta^2}d\vartheta\right)d\vartheta+\frac{\partial S}{\partial\vartheta}d^2\vartheta=0.\end{aligned}\right.$$

Ajoutons membre à membre l'inégalité (19) et l'égalité (20), cette dernière ayant été au préalable multipliée par $\mathrm{E\,F}(\vartheta)$; tenons compte, en outre, de l'identité

$$(21)\qquad \mathcal{F}+\mathrm{E\,F}(\vartheta)S=\mathrm{EU},$$

et nous obtiendrons l'inégalité

$$(22)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\alpha^2}(d\alpha)^2+\ldots\\
&\quad+\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\lambda^2}(d\lambda)^2+2\sum\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\mu\,\partial\nu}d\mu\,d\nu\\
&\quad+\mathrm{EF}(\vartheta)\left(\frac{\partial\mathrm{S}}{\partial\alpha}d^2\alpha+\ldots+\frac{\partial\mathrm{S}}{\partial\lambda}d^2\lambda\right)\\
&\quad+\mathrm{EF}(\vartheta)\left(2\frac{\partial^2\mathrm{S}}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}d\alpha+\ldots+2\frac{\partial^2\mathrm{S}}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}d\lambda+\frac{\partial^2\mathrm{S}}{\partial\vartheta^2}d\vartheta\right)d\vartheta\\
&\qquad\qquad+\mathrm{EF}(\vartheta)\frac{\partial\mathrm{S}}{\partial\vartheta}d^2\vartheta>0.
\end{aligned}\right.$$

Mais le système étant en équilibre, on a

$$\frac{\partial(\mathcal{F}+\Omega)}{\partial\alpha}=0,\qquad\ldots,\qquad\frac{\partial(\mathcal{F}+\Omega)}{\partial\lambda}=0$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial(\mathcal{F}+\Omega)}{\partial\alpha}d^2\alpha+\ldots+\frac{\partial(\mathcal{F}+\Omega)}{\partial\lambda}d^2\lambda=0,$$

ce qui, en vertu de l'identité (21), peut s'écrire

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\alpha}d^2\alpha+\ldots+\frac{\partial(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\lambda}d^2\lambda\\
&\quad=\mathrm{EF}(\vartheta)\left(\frac{\partial\mathrm{S}}{\partial\alpha}d^2\lambda+\ldots+\frac{\partial\mathrm{S}}{\partial\lambda}d^2\lambda\right).
\end{aligned}$$

Moyennant cette égalité, l'inégalité (22) devient

$$(23)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\alpha^2}(d\alpha)^2+\ldots\\
&\quad+\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\lambda^2}(d\lambda)^2+2\sum\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\mu\,\partial\nu}d\mu\,d\nu\\
&\quad+\frac{\partial(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\alpha}d^2\alpha+\ldots+\frac{\partial(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\lambda}d^2\lambda\\
&\quad+\mathrm{EF}(\vartheta)\left(2\frac{\partial^2\mathrm{S}}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}d\alpha+\ldots+2\frac{\partial^2\mathrm{S}}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}d\lambda+\frac{\partial^2\mathrm{S}}{\partial\vartheta^2}d\vartheta\right)d\vartheta\\
&\qquad\qquad+\mathrm{EF}(\vartheta)\frac{\partial\mathrm{S}}{\partial\vartheta}d^2\vartheta>0.
\end{aligned}\right.$$

L'identité

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \vartheta}$$

peut s'écrire, en observant que Ω est indépendant de ϑ,

$$E\,F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\,d\vartheta = \frac{\partial(EU+\Omega)}{\partial \vartheta}\,d\vartheta.$$

Différentiée, elle donne

$$\begin{aligned}
&E\,F(\vartheta)\left(\frac{\partial^2 S}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}\,d\alpha + \ldots + \frac{\partial^2 S}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}\,d\lambda + \frac{\partial^2 S}{\partial\vartheta^2}\,d\vartheta\right)d\vartheta \\
&\quad + E\,F'(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial\vartheta}(d\vartheta)^2 + E\,F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial\vartheta}\,d^2\vartheta \\
&= \left[\frac{\partial^2(EU+\Omega)}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}\,d\alpha + \ldots\right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial^2(EU+\Omega)}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}\,d\lambda + \frac{\partial^2(EU+\Omega)}{\partial\vartheta^2}\,d\vartheta + \right]d\vartheta + \frac{\partial(EU+\Omega)}{\partial\vartheta}\,d^2\vartheta.
\end{aligned}$$

Comparée à l'inégalité (23), cette égalité nous permet d'écrire

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial^2(EU+\Omega)}{\partial\alpha^2}(da)^2 + \ldots \\
&\quad + \frac{\partial^2(EU+\Omega)}{\partial\lambda^2}(d\lambda)^2 + 2\sum\frac{\partial^2(EU+\Omega)}{\partial\mu\,\partial\nu}\,d\mu\,d\nu \\
&\quad + \left[\frac{\partial^2(EU+\Omega)}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}\,d\alpha + \ldots\right. \\
&\qquad \left. + \frac{\partial^2(EU+\Omega)}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}\,d\lambda + \frac{\partial^2(EU+\Omega)}{\partial\vartheta^2}\,d\vartheta\right]d\vartheta \\
&\quad + \frac{\partial(EU+\Omega)}{\partial\alpha}\,d^2\alpha + \ldots \\
&\quad + \frac{\partial(EU+\Omega)}{\partial\lambda}\,d^2\lambda + \frac{\partial(EU+\Omega)}{\partial\vartheta}\,d^2\vartheta \\
&\quad + E\,F(\vartheta)\left(\frac{\partial^2 S}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}\,d\alpha + \ldots + \frac{\partial^2 S}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}\,d\lambda\right)d\vartheta \\
&\qquad\qquad - E\,F'(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial\vartheta}(d\vartheta)^2 > 0.
\end{aligned}\right.$$

L'identité

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = F(\vartheta)\frac{\partial S}{\partial \vartheta},$$

que l'on peut écrire

$$\frac{\partial(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\vartheta} = \mathrm{E}\,\mathrm{F}(\vartheta)\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial\vartheta}$$

donne les identités

$$(25)\qquad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\alpha\,\partial\vartheta} = \mathrm{E}\,\mathrm{F}(\vartheta)\dfrac{\partial^2 \mathrm{S}}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ \dfrac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\lambda\,\partial\vartheta} = \mathrm{E}\,\mathrm{F}(\vartheta)\dfrac{\partial^2 \mathrm{S}}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}. \end{array}\right.$$

Moyennant ces égalités (25), l'inégalité (24) devient

$$\begin{aligned} &\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\alpha^2}(d\alpha)^2+\ldots+\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\lambda^2}(d\lambda)^2+\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\vartheta^2}(d\vartheta)^2 \\ &\quad+2\sum\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\mu\,\partial\nu}d\mu\,d\nu \\ &\quad+2\left[\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}d\alpha+\ldots+\frac{\partial^2(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}d\lambda\right]d\vartheta \\ &\quad+\frac{\partial(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\alpha}d^2\alpha+\ldots+\frac{\partial(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\lambda}d^2\lambda+\frac{\partial(\mathrm{EU}+\Omega)}{\partial\vartheta}d^2\vartheta \\ &\qquad\qquad -\mathrm{E}\mathrm{F}'(\vartheta)\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial\vartheta}(d\vartheta)^2>0, \end{aligned}$$

ou bien

$$d^2(\mathrm{EU}+\Omega)-\mathrm{E}\frac{\mathrm{F}'(\vartheta)}{\mathrm{F}(\vartheta)}\mathrm{C}(d\vartheta)^2>0.$$

Les quantités E, $\mathrm{F}(\vartheta)$, $\mathrm{F}'(\vartheta)$, sont essentiellement positives; d'après le postulat d'Helmholtz, il en est de même de la quantité C; l'inégalité précédente exige donc que l'on ait

$$d^2(\mathrm{EU}+\Omega)>0.$$

C'est l'inégalité (18) que nous voulions démontrer.

6. *Déplacement isentropique de l'équilibre.* — Prenons un système en équilibre stable, pour les modifications isothermiques, sous les actions constantes A, B, ..., L. La quantité

$$\Phi=\mathcal{F}(\alpha,\beta,\ldots,\lambda,\vartheta)-(\mathrm{A}\alpha+\mathrm{B}\beta+\ldots+\mathrm{L}\lambda),$$

dans laquelle les quantités A, B, ..., L sont indépendantes des variables α, β, ..., λ, a une valeur minima parmi celles qu'elle peut prendre à la même température ϑ. On a donc, en premier lieu,

$$(26)\qquad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - A = 0, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - L = 0;$$

en second lieu,

$$(27)\qquad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}(\delta\alpha)^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2}(\delta\lambda)^2 + 2\sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu\, \partial \nu}\,\delta\mu\,\delta\nu > 0.$$

Cette dernière inégalité a lieu quelles que soient les valeurs non toutes nulles de $\delta\alpha$, $\delta\beta$, ..., $\delta\lambda$.

Donnons aux actions A, B, ..., L des variations infiniment petites dA, dB, ..., dL, tandis que le système ne peut échanger de chaleur avec l'extérieur. Le système éprouvera une modification isentropique et parviendra à un nouvel état d'équilibre. Dans cet état, les variables normales qui définissent le système auront les nouvelles valeurs

$$\alpha + d\alpha, \quad \ldots, \quad \lambda + d\lambda, \quad \vartheta + d\vartheta.$$

La modification étant isentropique, on devra avoir l'égalité

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha}\,d\alpha + \ldots + \frac{\partial S}{\partial \lambda}\,d\lambda + \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\,d\vartheta = 0,$$

que l'identité

$$E\,F'(\vartheta)S = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta}$$

permet de transformer en

$$(28)\qquad \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha\, \partial \vartheta}\,d\alpha + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda\, \partial \vartheta}\,d\lambda + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \vartheta^2}\,d\vartheta - \frac{F''(\vartheta)}{F'(\vartheta)}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta}\,d\vartheta = 0.$$

D'autre part, les égalités (26) donnent, par différentiation,

$$(29)\qquad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}\,d\alpha + \ldots + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha\, \partial \lambda}\,d\lambda + \dfrac{\partial^3 \mathcal{F}}{\partial \alpha\, \partial \vartheta}\,d\vartheta = dA, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda\, \partial \alpha}\,d\alpha + \ldots + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2}\,d\lambda + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda\, \partial \vartheta}\,d\vartheta = dL. \end{array}\right.$$

Multiplions la première des égalités (29) par $d\alpha, \ldots,$ la dernière par $d\lambda$, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus; nous trouvons

$$\begin{aligned}&\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}(d\alpha)^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2}(d\lambda)^2 + 2\sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu\, \partial \nu}\, d\mu\, d\nu \\ &\quad + \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha\, \partial \vartheta}\, d\alpha + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda\, \partial \vartheta}\, d\lambda\right) d\vartheta \\ &= dA\, d\alpha + \ldots + dL\, d\lambda,\end{aligned}$$

égalité que la relation (28) transforme en

$$\begin{aligned}&\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}(d\alpha)^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2}(d\lambda)^2 + 2\sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu\, \partial \nu}\, d\mu\, d\nu \\ &\quad - \left[\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \vartheta^2} - \frac{F''(\vartheta)}{F'(\vartheta)}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta}\right](d\vartheta)^2 \\ &= dA\, d\alpha + \ldots + dL\, d\lambda,\end{aligned}$$

ou bien en

$$(30)\qquad \left\{\begin{aligned}&dA\, d\alpha + \ldots + dL\, d\lambda \\ &\quad = \frac{EF'(\vartheta)}{F(\vartheta)}\, C(d\vartheta)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}(d\alpha)^2 + \ldots \\ &\qquad + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2}(d\lambda)^2 + 2\sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu\, \partial \nu}\, d\mu\, d\nu.\end{aligned}\right.$$

L'inégalité (27) ayant lieu quels que soient $\delta\alpha, \delta\beta, \ldots, \delta\lambda$ doit avoir lieu si l'on fait

$$\delta\alpha = d\alpha, \qquad \ldots, \qquad \delta\lambda = d\lambda.$$

On a donc

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}(d\alpha)^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2}(d\lambda)^2 + 2\sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu\, \partial \nu}\, d\mu\, d\nu > 0.$$

D'autre part, le postulat d'Helmholtz donne

$$\frac{E\,F'(\vartheta)}{F(\vartheta)}\, C(d\vartheta)^2 > 0.$$

On a donc

$$(31)\qquad dA\, d\alpha + \ldots + dL\, d\lambda > 0.$$

Cette inégalité (31) équivaut au théorème suivant :

Un système est en équilibre sous certaines actions extérieures; il ne peut éprouver que des modifications isentropiques; on ajoute aux actions extérieures des actions perturbatrices infiniment petites; le système parvient à un nouvel état d'équilibre; dans le passage de l'ancien état d'équilibre au nouveau, les actions perturbatrices effectuent toujours un travail positif.

Ce principe du déplacement isentropique de l'équilibre est utile dans la discussion de certains problèmes relatifs à la détente des vapeurs.

7. *La chaleur spécifique sous actions constantes.* — Imaginons un système maintenu en équilibre par des actions extérieures constantes A, B, ..., L. Il passe d'un état défini par des valeurs α, β, ..., λ, ϑ, des variables normales, à un nouvel état défini par des valeurs $(\alpha + D\alpha)$, $(\beta + D\beta)$, ..., $(\lambda + D\lambda)$, $(\vartheta + D\vartheta)$ des variables normales.

Les équations d'équilibre

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - A = 0, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - L = 0$$

donnent par différentiation

$$(32) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} D\alpha + \ldots + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \lambda} D\lambda + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \vartheta} D\vartheta = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial \alpha} D\alpha + \ldots + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2} D\lambda + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial \vartheta} D\vartheta = 0. \end{array} \right.$$

Ces égalités nous donnent pour $D\alpha$, $D\beta$, ..., $D\lambda$ des valeurs proportionnelles à $D\vartheta$, les coefficients de proportionnalité dépendant des variables α, β, ..., λ, ϑ.

Il en résulte que la quantité de chaleur absorbée dans la modification précédente,

$$R_\alpha D\alpha + \ldots + R_\lambda D\lambda + CD\vartheta,$$

peut s'écrire $\Gamma D\vartheta$, Γ étant une fonction de α, β, ..., λ, ϑ.

Γ est ce que nous nommerons la *capacité calorifique sous les actions constantes* A, B, ..., L. C'est la capacité calorifique relative au système de variables [1] non normal A, B, ..., L, ϑ.

On a donc, par définition,

$$(\Gamma - C)\,D\vartheta = R_\alpha\,D\alpha + \ldots + R_\lambda\,D\lambda,$$

ou bien [Chap. I, égalités (7 *bis*)],

$$(33)\qquad (\Gamma - C)\,D\vartheta = -\frac{F(\vartheta)}{E\,F'(\vartheta)}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}\,D\alpha + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\lambda\,\partial\vartheta}\,D\lambda\right)$$

Mais des égalités (32), on déduit aisément l'égalité

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\alpha^2}(D\alpha)^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\lambda^2}(D\lambda)^2 + 2\sum\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\mu\,\partial\nu}\,D\mu\,D\nu$$
$$+\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}\,D\alpha + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\alpha\,\partial\vartheta}\,D\lambda\right)D\vartheta = 0.$$

Cette égalité, comparée à l'égalité (33), donne

$$(34)\qquad \left\{\begin{aligned}&(\Gamma - C)\,(D\vartheta)^2\\ &= \frac{F(\vartheta)}{E\,F'(\vartheta)}\left[\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\alpha^2}(D\alpha)^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\lambda^2}(D\lambda)^2 + 2\sum\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\mu\,\partial\nu}\,D\mu\,D\nu\right].\end{aligned}\right.$$

Si le système est en équilibre stable lorsque les actions extérieures A, B, ..., L sont maintenues constantes, la quantité

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\alpha^2}(\delta\alpha)^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\lambda^2}(\delta\lambda)^2 + 2\sum\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\mu\,\partial\nu}\,\delta\mu\,\delta\nu$$

est, comme nous l'avons vu au n° 4, positive quels que soient $\delta\alpha$, $\delta\beta$, ..., $\delta\lambda$. L'égalité (34) nous donne donc l'inégalité

$$\Gamma - C > 0.$$

---

[1] Au sujet de ce système de variables, *voir* notre *Mémoire sur les équations générales de la Thermodynamique*, Chap. V (*Annales de l'École Normale*, 3e série, t. VII, 1891).

Par conséquent, *si un système est en équilibre stable lorsqu'on maintient constantes les actions extérieures qui le sollicitent, sa capacité calorifique est plus grande lorsqu'on maintient constantes les actions* A, B, ..., L, *que lorsqu'on maintient constantes les variables normales* α, β, ..., λ.

Imaginons que l'on veuille imposer aux variables α, β, ..., λ les variations $D\alpha$, $D\beta$, ..., $D\lambda$, la température ϑ étant maintenue constante. Il faudra adjoindre aux actions extérieures A, B, ..., L des actions perturbatrices δA, δB, ..., δL. On aurait, d'après l'égalité (10),

$$(35)\quad \left\{\begin{aligned} &\delta A\, D\alpha + \ldots + \delta L\, D\lambda \\ &= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}(D\alpha)^2 + \ldots + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2}(D\lambda)^2 + 2\sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu\, \partial \nu} D\mu\, D\nu. \end{aligned}\right.$$

Imaginons que l'on veuille imposer aux variables α, β, ..., λ les mêmes variations $D\alpha$, ..., $D\lambda$ par une modification isentropique; la température variera alors d'une quantité $d\vartheta$ définie par l'égalité

$$(36)\qquad \frac{\partial S}{\partial \alpha} D\alpha + \ldots + \frac{\partial S}{\partial \lambda} D\lambda + \frac{\partial S}{\partial \vartheta} d\vartheta = 0.$$

Pour accomplir cette transformation isentropique, on devra adjoindre aux actions extérieures des actions perturbatrices dA, dB, ..., dL, et l'on aura, d'après l'égalité (30),

$$(37)\quad \left\{\begin{aligned} &dA\, D\alpha + \ldots + dL\, D\lambda \\ &= \frac{E F'(\vartheta)}{F(\vartheta)} C(d\vartheta)^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2}(D\alpha)^2 + \ldots \\ &\quad + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2}(D\lambda)^2 + 2\sum \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mu\, \partial \nu} D\mu\, D\nu. \end{aligned}\right.$$

Les égalités (34), (35), (37) donnent

$$\frac{E F'(\vartheta)}{F(\vartheta)}(\Gamma - C)(D\vartheta)^2 = \delta A\, D\alpha + \ldots + \delta L\, D\lambda,$$

$$\frac{E F'(\vartheta)}{F(\vartheta)} C(d\vartheta)^2 = (dA - \delta A)\, D\alpha + \ldots + (dL - \delta L)\, D\lambda.$$

On déduit de là

$$(38)\qquad \frac{\Gamma - C}{C}\left(\frac{D\vartheta}{d\vartheta}\right)^2 = \frac{\delta A\, D\alpha + \ldots + \delta L\, D\lambda}{(dA - \delta A)\, D\alpha + \ldots + (dL - \delta L)\, D\lambda}.$$

Cette relation, où $D\vartheta$ vérifie les égalités (32) et $d\vartheta$ l'égalité (36), est la généralisation de celle par laquelle Laplace a expliqué l'expérience de Desormes et Clément.

CONCLUSION.

Les physiciens qui ont traité de la Thermodynamique ont placé cette science, vis-à-vis de la Dynamique, dans deux positions distinctes.

Les fondateurs de la Thermodynamique ont presque tous incliné à faire de cette science une application de la Dynamique; regardant la chaleur comme un mouvement très petit et très rapide des particules qui constituent les corps, la température comme la force vive moyenne de ce mouvement, les changements d'état physique comme des modifications dans les éléments caractéristiques de ce mouvement, ils ont tenté de déduire les théorèmes de la Thermodynamique des théorèmes de la Mécanique rationnelle; leurs tentatives ont été aisément couronnées de succès dans le domaine du principe de la conservation de l'énergie; elles ont été moins heureuses lorsqu'elles ont abordé le principe de Carnot; malgré les essais audacieux de Clausius, de M. Boltzmann et de M. H. von Helmholtz, le principe de Carnot n'a pu, jusqu'ici, être déduit d'une manière pleinement satisfaisante des propositions de la Dynamique.

Beaucoup de physiciens ont cherché à rendre la Thermodynamique indépendante de toute hypothèse sur la nature de la chaleur; ils ont essayé de l'établir non sur des théorèmes empruntés à la Mécanique rationnelle, mais sur des principes qui lui soient propres; Clausius avait déjà été guidé, dans la rédaction de ses plus beaux Mémoires, par le désir de faire de la Thermodynamique une science indépendante; G. Kirchhoff, comme en témoignent ses *Leçons* récemment publiées, avait montré, dans son enseignement, que ce désir pouvait être réalisé; élève de G. Kirchhoff, M. G. Lippmann a préconisé en

France cette tendance qui domine, aujourd'hui, dans l'enseignement de nos Facultés.

Nous avons essayé, dans le présent travail, d'indiquer une troisième position de la Dynamique par rapport à la Thermodynamique; nous avons fait de la Dynamique un cas particulier de la Thermodynamique, ou plutôt, nous avons constitué, sous le nom de *Thermodynamique*, une science qui embrasse dans des principes communs tous les changements d'état des corps, aussi bien les changements de lieu que les changements de qualités physiques.

Les principes de cette science sont les lois expérimentales que Sadi Carnot, Mayer, Joule, Clausius, W. Thomson, Helmholtz ont établies ou éclaircies. Sa mise en équations, ébauchée par Clausius, perfectionnée par Massieu, Gibbs et Helmholtz, nous ramène à une forme analytique semblable à celle que Lagrange a donnée à la Mécanique; ainsi se trouve maintenue, au travers des évolutions de la Science, cette continuité de tradition qui en assure le progrès.

Il nous semble qu'une conclusion générale se dégage de cette étude : si la science des mouvements cesse d'être, dans l'ordre logique, la première des Sciences physiques, pour devenir seulement un cas particuler d'une science plus générale embrassant dans ses formules toutes les modifications des corps, la tentation sera moindre, pensons-nous, de ramener l'étude de tous les phénomènes physiques à l'étude du mouvement; on comprendra mieux que le changement de lieu dans l'espace n'est pas une modification plus simple que le changement de température ou de quelque autre qualité physique; on fuira dès lors plus volontiers ce qui a été jusqu'ici le plus dangereux écueil de la Physique théorique, la recherche d'une explication mécanique de l'Univers.