

JOURNAL
DE
MATHÉMATIQUES

PURES ET APPLIQUÉES

FONDÉ EN 1836 ET PUBLIÉ JUSQU'EN 1874

PAR JOSEPH LIOUVILLE

R. CLAUSIUS

Sur l'application du théorème de l'équivalence des transformations au travail intérieur

Journal de mathématiques pures et appliquées 2^e série, tome 7 (1862), p. 209-245.

http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1862_2_7__209_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>

SUR

L'APPLICATION DU THÉORÈME DE L'ÉQUIVALENCE
DES TRANSFORMATIONS AU TRAVAIL INTÉRIEUR;

PAR M. R. CLAUSIUS [*].

TRADUIT DE L'ALLEMAND PAR M. MARC DUFRAISSE.

Dans un Mémoire imprimé en 1854 [**), qui avait pour objet de donner à mes publications antérieures une forme plus simple, j'ai tiré du principe posé par moi, *que la chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps plus froid dans un corps plus chaud*, un théorème étroitement lié, sans y être absolument conforme, avec celui que S. Carnot avait déjà déduit d'autres considérations, basées sur les idées plus anciennes touchant la nature de la chaleur. Ce théorème a trait aux circonstances dans lesquelles le travail peut se transformer en chaleur et réciproquement la chaleur en travail, et je l'ai nommé le *théorème de l'équivalence des transformations*. Toutefois, à cette époque, je ne communiquai point au public le théorème entier dans la forme générale sous laquelle je l'avais conçu et développé dans mes recherches; je me restreignis dans cette publication à une partie, qui pouvait être traitée séparément et démontrée avec plus de certitude que le surplus du théorème.

Dans tout changement d'état d'un corps, il est fait en général simul-

[*] Lu à la Société des Sciences naturelles de Zurich le 27 janvier 1862, et imprimé dans le *Recueil trimestriel de la Société*, t. VII, p. 48.

[**] Sur une forme nouvelle du second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur. (*Ann. de Pogg.*, s. XCIII, p. 481; *Journ. de Liouville*, t. XX, p. 63; *Phil. Mag.*, s. IV, t. XII, p. 81.)

tanément du travail *extérieur* et du travail *intérieur*, le premier par des forces que des corps étrangers exercent sur le corps dont il s'agit, et le second par des forces que les particules de ce corps lui-même exercent les unes sur les autres. Le travail intérieur est le plus souvent si peu connu, et, de plus, il est lié à une autre quantité pareillement inconnue, de telle façon qu'en le traitant, on doit se laisser diriger, en partie du moins, par des conjectures ; pendant que le travail extérieur est accessible à l'observation et à la détermination immédiates et peut être traité plus rigoureusement. Comme, dans ma publication précédente, je désirais éviter tout ce qui serait hypothétique, j'en écartai complètement le travail intérieur, ce qui était possible par cela que je restreignais mes considérations à des *séries circulaires de changements* (*Kreisprocesse*). J'entends par là une succession de changements que le corps éprouve et qui sont ordonnés de telle sorte, qu'il retourne finalement à son état initial [*]. En effet, dans une opération de cette nature, les quantités du travail intérieur qui se fait dans les changements successifs et qui est partie positif, partie négatif, s'entre-détruisent les unes les autres, si bien que leur somme est zéro, et qu'il ne reste plus que du travail extérieur, et, pour ce dernier, le théorème dont il s'agit peut être prouvé avec une rigueur mathématique en vertu du principe rappelé plus haut.

J'ai différé de publier l'autre partie de mon théorème, parce qu'elle conduit à une conséquence qui s'écarte considérablement des idées répandues jusqu'à ce jour touchant la chaleur contenue dans les corps, et que, par cette raison, je désirais la soumettre à un examen plus approfondi. Mais comme dans le cours des années je me suis convaincu de plus en plus qu'il ne faut pas donner trop d'importance à ces idées qui en partie s'appuient plutôt sur l'habitude que sur des bases scientifiques, je crois devoir ne plus hésiter, et je donne le théorème complet de l'équivalence des transformations avec les théorèmes qui y sont connexes. J'espère que l'importance que ces théorèmes, s'ils sont exacts,

[*] On rend par ces mots : *série circulaire de changements*, l'idée exprimée dans la traduction du Mémoire de 1854 par les termes : *mode d'opérations d'un tour entier*.

ont pour la théorie de la chaleur, en justifiera la publication dans la forme hypothétique sous laquelle je les présente.

Mais je dois faire remarquer en même temps que si l'on hésitait à reconnaître la justesse des théorèmes suivants, la valeur des conclusions contenues dans mon précédent Mémoire, lesquelles ont trait à des séries circulaires de changements, ne serait nullement infirmée.

1. Je commencerai par résumer le théorème de l'équivalence des transformations tel que je l'ai exposé dans mon premier Mémoire, afin de pouvoir y rattacher ce qui va suivre.

Si un corps accomplit une série circulaire de changements, on peut y gagner un certain travail extérieur, mais on y perd en même temps une certaine quantité de chaleur ; ou bien réciproquement on peut y consommer du travail et gagner par là de la chaleur. Cela peut être exprimé ainsi : *Par la série circulaire de changements, de la chaleur peut être transformée en travail ou du travail en chaleur.*

La série circulaire de changements peut en outre avoir un autre effet, à savoir que de la chaleur est transmise d'un corps à un autre, par cela que le corps variable prend de la chaleur de l'un de ces corps et en donne à l'autre. Dans ces opérations, les corps entre lesquels s'effectue la transmission de chaleur ne doivent être considérés que comme des réservoirs de chaleur, dont il n'est nécessaire de connaître que les températures. Si les températures de ces deux corps sont différentes, il s'opère, d'après la direction de la transmission, un passage de chaleur d'un corps plus chaud à un corps plus froid ou d'un corps plus froid à un corps plus chaud. Une telle transmission de chaleur peut aussi, pour l'uniformité des termes, être exprimée comme une *transformation*, en disant que *de la chaleur d'une température est transformée en chaleur d'une autre température.*

Ces deux sortes de transformations sont entre elles dans une certaine connexion, si bien qu'elles se commandent respectivement et que l'une peut remplacer l'autre. Si l'on nomme *équivalentes* de telles transformations qui peuvent se remplacer réciproquement, et si l'on cherche les expressions mathématiques qui déterminent la grandeur des transformations de telle manière que les transformations équivalentes soient de grandeur égale, on trouve ce qui suit : *Si la*

quantité de chaleur Q de la température t résulte de travail, cette transformation a la valeur d'équivalence

$$\frac{Q}{T},$$

et si la quantité de chaleur Q passe d'un corps de la température t_1 dans un autre de la température t_2 , cette transformation a la valeur d'équivalence

$$Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

où T est une fonction de la température, laquelle fonction est indépendante de l'espèce d'opération par laquelle la transformation s'effectue, et T_1 et T_2 indiquent les valeurs de la fonction qui correspondent aux températures t_1 et t_2 . J'ai démontré par une considération spéciale que très-vraisemblablement T n'est pas autre chose que la température absolue.

Ces deux expressions font connaître aussi le sens positif et négatif des transformations. Dans la première expression, si de la chaleur résulte de travail, Q sera pris comme positif, et si de la chaleur est transformée en travail, Q sera pris comme négatif. Dans la seconde, Q peut toujours être pris comme positif, puisque le sens contraire de la transformation est indiqué par cela que la différence $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ peut être positive ou négative. On voit par là que le passage de chaleur d'une température plus haute à une température plus basse doit être considéré comme une transformation positive, et que le passage d'une température plus basse à une température plus élevée doit être considéré comme une transformation négative.

Si l'on exprime par ces formules les transformations qui s'accomplissent successivement dans une série circulaire de changements, le rapport qui a lieu entre elles peut être indiqué d'une manière simple et déterminée. Si la série circulaire est *susceptible de s'effectuer dans l'un ou l'autre sens* (*umkehrbar*), les transformations qui s'y opèrent successivement doivent être partie positives, partie négatives, et les valeurs d'équivalence des transformations positives seront égales,

dans leur ensemble, aux valeurs des transformations négatives, de telle sorte que la somme algébrique de toutes les valeurs d'équivalence est zéro. Si la série circulaire n'est pas susceptible de s'effectuer dans les deux sens, il n'est pas nécessaire que les valeurs d'équivalence des transformations positives et négatives soient égales, mais la différence aura lieu seulement en ce sens que les positives l'emportent. En conséquence, le théorème relatif aux valeurs d'équivalence des transformations peut être exprimé en ces termes : *La somme algébrique de toutes les transformations qui s'accomplissent dans une série circulaire de changements ne peut être que positive ou, comme limite, zéro.*

L'expression mathématique de ce théorème est la suivante. Soit dQ l'élément de chaleur donnée par le corps pendant ses changements à un réservoir quelconque de chaleur (une quantité de chaleur que le corps tire d'un réservoir y est comptée comme négative) et T la température absolue du corps au moment où il donne la chaleur, on aura, pour chaque série circulaire susceptible de s'effectuer dans les deux sens, l'équation

$$(I) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0,$$

et, pour toute série circulaire possible, la relation

$$(I_a) \quad \int \frac{dQ}{T} \geq 0.$$

2. Quoique la justesse de ce théorème puisse recevoir une démonstration rigoureusement mathématique, en admettant le principe rappelé plus haut, le théorème lui-même reste néanmoins enveloppé dans une forme abstraite sous laquelle il est difficilement accessible à l'intelligence, et l'on se sent forcé de chercher la vraie cause physique dont ce théorème est la conséquence. Comme d'ailleurs le travail intérieur et le travail extérieur ne diffèrent pas essentiellement l'un de l'autre, on peut accepter presque avec certitude qu'un théorème, exact d'une manière si générale lorsqu'il s'agit du travail extérieur, ne doit pas être limité exclusivement à ce travail, mais que, dans tous les cas où le travail extérieur se fait simultanément avec du travail

intérieur, le théorème doit trouver également son application à ce dernier.

Des considérations de cette nature m'ont conduit déjà, dans mes premières recherches sur la théorie mécanique de la chaleur, à supposer une loi générale touchant la manière dont la force agissante de la chaleur dépend de la température, laquelle loi a pour conséquence immédiate le théorème de l'équivalence des transformations dans sa forme plus complète, et donne lieu en même temps à d'autres conclusions importantes. Je veux d'abord donner cette loi et tâcher d'en éclaircir le sens au moyen de quelques explications dont je l'accompagnerai, parce que, parmi les raisons qui militent en faveur de sa justesse, celles qui ne sont pas encore claires par elles-mêmes et à cause de leur vraisemblance intrinsèque, seront successivement mises en lumière dans le cours du Mémoire. Voici donc :

Dans tous les cas où la chaleur contenue dans un corps fait un travail mécanique en surmontant des résistances, la grandeur des résistances qu'elle peut surmonter est proportionnelle à la température absolue.

Pour comprendre le sens de cette loi, il faut examiner de plus près les procédés par lesquels la chaleur peut faire du travail. Ces procédés se laissent toujours ramener à cela que la chaleur effectue d'une façon quelconque un changement dans l'arrangement des particules d'un corps. Ainsi, par exemple, les corps sont dilatés par la chaleur et en conséquence les molécules éloignées les unes des autres; en quoi il faut surmonter, d'une part, les forces attractives des molécules entre elles, et, d'autre part, des contre-forces étrangères, s'il en existe. En outre l'état d'agrégation (*Aggregatzustand*) est modifié par la chaleur de telle façon, que des corps solides deviennent liquides et des corps solides ou liquides deviennent aériformes, changement où il y a également à surmonter des forces internes et en général aussi des forces externes. Un autre cas que je dois encore mentionner, parce qu'il est très-différent de ceux qui précèdent et qu'il montre dès lors combien sont divers les effets que l'on doit prendre ici en considération, c'est que, dans le contact de deux corps de nature différente, l'électricité est transmise de l'un de ces corps à l'autre, d'où naissent les courants thermo-électriques.

Dans les cas d'abord mentionnés, l'arrangement des molécules est changé. Comme les molécules, même pendant que le corps se trouve dans un état stationnaire, n'ont pas de situation fixe et immuable, comme au contraire elles sont toujours dans un mouvement plus ou moins étendu, on peut, quand il s'agit de *l'arrangement des molécules* dans un moment quelconque, se figurer ou un arrangement tel qu'on l'observe lorsqu'on prend chaque molécule dans la position qu'elle occupe précisément à un moment déterminé, ou bien un arrangement dans lequel chaque molécule est prise dans une situation moyenne. L'influence de la chaleur tend toujours à diminuer la cohésion entre les molécules, et, quand la cohésion est rompue, la chaleur tend à augmenter de plus en plus l'éloignement moyen. Afin de pouvoir exprimer mathématiquement cette action de la chaleur, nous indiquerons le degré de division du corps par une nouvelle quantité à introduire que nous nommerons la *disgrégation* du corps et à l'aide de laquelle nous pouvons définir l'effet de la chaleur en disant simplement *qu'elle tend à augmenter la disgrégation*. On verra plus bas comment on peut obtenir une mesure déterminée pour cette quantité.

Quant à ce qui concerne le cas dont nous avons parlé en dernier lieu, l'arrangement de l'électricité est changé. Ce changement peut être exprimé et calculé comme peut l'être le changement dans la position des molécules, et nous pouvons, lorsqu'il existe, le comprendre sous l'expression générale de *changement de l'arrangement* ou *changement de la disgrégation*.

On comprend que chacun de ces changements peut aussi avoir lieu en sens inverse, si l'influence des contre-forces est plus puissante que celle de la chaleur. J'ai également admis comme une chose démontrée que, pour produire du travail, on consomme toujours une quantité correspondante de chaleur, et que réciproquement, par la consommation du travail, on crée autant de chaleur.

3. Maintenant si nous considérons de plus près, sous le rapport des forces agissant en eux, les cas particuliers qui peuvent se présenter, nous en rencontrons d'abord un extrêmement simple, la dilatation d'un gaz permanent. On peut conclure de certaines propriétés des gaz,

qu'en eux l'attraction mutuelle des molécules dans leur éloignement moyen est très-faible, et qu'elle n'oppose en conséquence à la dilatation du gaz qu'une très-petite résistance; si bien que la résistance qu'offrent les parois du vase qui le contient fait presque équilibre à l'action totale de la chaleur. D'après cela, la pression extérieurement appréciable du gaz donne une mesure approximative pour la force de dilatation de la chaleur contenue dans le gaz, et dès lors, en vertu de la loi posée dans le numéro précédent, cette pression doit être approximativement proportionnelle à la température absolue. Et dans le fait, la justesse de ce résultat a par elle-même tant de vraisemblance en sa faveur, qu'un grand nombre de physiciens, depuis Gay-Lussac et Dalton, ont admis cette proportionnalité, sans chercher d'autres raisons, et s'en sont servis pour le calcul de la température absolue.

Pareillement, dans l'action thermo-électrique mentionnée plus haut, la force opérant contre la chaleur est une force simple et facile à déterminer. En effet, à la surface de contact de deux matières différentes, la chaleur transporte de l'une à l'autre autant d'électricité qu'il en faut pour que la contre-force résultant de la tension électrique fasse équilibre à la force mouvant l'électricité. Dans un Mémoire sur l'application de la théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes thermo-électriques [*], j'ai déjà démontré que si le changement de température n'est pas accompagné de changements dans l'arrangement des molécules, la différence de tension produite par la chaleur doit être proportionnelle à la température absolue, ainsi que le demande notre loi.

Dans les autres cas mentionnés ci-dessus et dans la plupart de ceux qui peuvent encore se présenter, les rapports sont moins simples, parce que les forces que les molécules exercent les unes sur les autres jouent dans ces cas un rôle essentiel, et que ces forces sont aujourd'hui encore complètement inconnues. On voit bien à la vérité, si l'on considère seulement les résistances extérieures que la chaleur peut surmonter, qu'en général sa force augmente avec la température. Si par exemple on veut, au moyen d'une pression extérieure, empêcher la

[*] *Ann. de Pogg.*, t. XC, p. 513.

dilatation d'un corps, on doit employer à cet effet une pression d'autant plus grande qu'on le chauffe davantage, et l'on peut dès lors, même sans connaître les forces internes, conclure que la quantité totale des résistances qui peuvent être surmontées dans la dilatation, croît avec la température. Mais, sans la connaissance des forces internes, on ne saurait juger si cette quantité totale augmente justement dans la proportion exigée par notre loi. Inversement, cette loi, si on la considère comme d'ailleurs démontrée, peut servir à déterminer les résistances opposées par les forces internes.

Les forces que les molécules exercent les unes sur les autres ne sont pas d'une nature si simple, que l'on puisse remplacer chaque molécule par un simple point d'attraction; car beaucoup de cas démontrent clairement qu'il ne s'agit pas ici seulement de l'éloignement des molécules, mais encore des situations respectives des molécules les unes à l'égard des autres. Si nous considérons, par exemple, la fusion de la glace, des forces internes que les molécules exercent les unes sur les autres sont sans doute surmontées, et il y a ainsi une augmentation de la disgrégation; néanmoins les centres de gravité des molécules dans l'eau liquide sont en moyenne moins éloignés les uns des autres que dans la glace, puisque l'eau a une plus grande densité. Aussi ce phénomène singulier que l'eau se contracte quand on la chauffe au-dessus de 0° et qu'elle ne commence à se dilater qu'au-dessus de 4° , prouve-t-il que, même dans l'eau liquide, encore près du point de fusion, l'augmentation de la disgrégation n'est pas accompagnée d'une augmentation de l'éloignement moyen des molécules. En conséquence, il serait difficile, en ce qui touche les forces internes, alors même qu'on ne voudrait pas les mesurer, mais seulement les exprimer mathématiquement, de trouver pour elles une expression convenable qui admît une détermination simple de la grandeur. Toutefois cette difficulté disparaît, si l'on ne veut pas porter en compte les forces elles-mêmes, mais *le travail mécanique* nécessaire pour les surmonter dans un changement quelconque d'arrangement. Les expressions des quantités de travail sont plus simples que celles des forces correspondantes, puisque les quantités de travail peuvent être exprimées, sans autre explication, par des nombres de la même unité, que l'on peut additionner ou bien retrancher les unes des autres,

quelle que soit la différence des forces auxquelles les travaux se rapportent.

Il est donc convenable, pour l'application, de donner une autre forme à notre loi en y introduisant, au lieu des forces, le travail fait pour les surmonter. Dans cette forme nouvelle, on a

Le travail mécanique que peut faire la chaleur dans un changement quelconque d'arrangement d'un corps, est proportionnel à la température absolue dans laquelle le changement a lieu.

4. Cette loi ne parle pas du travail que la chaleur *fait*, mais de celui qu'elle *peut faire*, comme, dans la première forme de la loi, il n'est pas question des résistances que la chaleur *surmonte*, mais de celles qu'elle *peut surmonter*. Cette distinction est nécessaire par les raisons qui suivent.

Comme les forces externes auxquelles le corps est soumis durant un changement déterminé d'arrangement peuvent être fort différentes, il peut arriver aussi que la chaleur, pendant qu'elle opère un changement d'arrangement, n'a pas à surmonter toute la résistance qu'elle serait capable de vaincre. A cet égard, un exemple connu et souvent cité, c'est la dilatation d'un gaz, lorsqu'elle ne s'effectue pas dans des conditions où le gaz ait à y surmonter une contre-pression égale à sa propre force d'expansion, mais bien lorsque la dilatation résulte de ce que l'espace rempli de ce gaz est mis en communication avec un autre espace vide ou contenant du gaz de moindre pression. Il est clair que dans de tels cas, afin de déterminer la force de la chaleur, on ne doit pas considérer la résistance réellement surmontée, mais celle qui peut l'être.

De même, dans des changements d'arrangement contraires où l'action de la chaleur est surmontée par des contre-forces, il peut y avoir une différence analogue, mais en ce sens seulement que la valeur totale des forces qui surmontent l'action de la chaleur peut bien être plus grande que la force agissante de la chaleur, mais jamais moindre.

Les cas où cette distinction se présente peuvent être caractérisés de la manière suivante. Si le changement d'arrangement a lieu de manière que force et contre-force y soient égales, le changement, sous l'influence des mêmes forces, peut aussi avoir lieu en sens inverse.

Mais si un changement a lieu de telle sorte que la force surmontante y est plus grande que la force surmontée, le changement ne peut, sous l'influence des mêmes forces, avoir lieu en sens inverse. Dans le premier cas, nous disons que le changement a eu lieu *en mode d'aller et de retour*; dans le second, qu'il n'a pas eu lieu *en mode d'aller et de retour* [*].

Rigoureusement parlant, la force surmontante doit toujours être plus puissante que la force surmontée; mais comme il n'est pas nécessaire que cette différence de force soit d'une grandeur déterminée, on peut se la figurer de plus en plus petite, si bien qu'elle s'approche de la valeur zéro à chaque degré voulu. On voit par là que le cas où le changement a lieu en mode d'aller et retour est une limite extrême qu'on ne peut, il est vrai, atteindre complètement, mais dont on peut se rapprocher à volonté. On peut dès lors, dans des considérations théoriques, parler encore de ce cas comme d'un cas susceptible d'exécution réelle, et il joue même comme limite un rôle très-important dans la théorie.

Je veux à cette occasion mentionner dès à présent un autre procédé dans lequel cette distinction se rencontre pareillement. Si un corps doit donner de la chaleur à un autre par conduction ou par rayonnement (ce qui veut dire dans le cas du rayonnement où la communication est mutuelle que l'un des corps envoie à l'autre plus de chaleur qu'il n'en reçoit), le corps donnant doit être plus chaud que le corps prenant, et en conséquence entre deux corps de températures diffé-

[*] L'auteur de ce Mémoire emploie un terme allemand qu'on ne peut traduire littéralement en français, *umkehrbar*, qui exprime l'idée qu'un changement, opéré d'abord dans un sens, peut s'effectuer ensuite dans le sens contraire, de manière que le corps retourne par le même chemin à son état initial. Aussi traduisons-nous *umkehrbar* par *susceptible d'être effectué dans l'un et l'autre sens*, ou bien *dans les deux sens*; et, pour plus de brièveté, quand nous avons à exprimer cette sorte de mouvement de va-et-vient, nous disons que le changement a lieu *selon le mode ou en mode d'aller et de retour*, *in umkehrbarer weise*. Et, pour exprimer que le changement n'est pas susceptible d'être effectué dans les deux sens, la négation ne pouvant être exprimée comme dans le texte allemand *in nicht umkehrbarer weise*, nous disons que le changement n'a pas lieu *en mode d'aller et de retour*.

rentes, la transmission de chaleur peut avoir lieu dans un sens et non point dans le sens contraire. Seulement si un corps avait donné de la chaleur à un autre corps d'égale température, la transmission de chaleur pourrait également s'effectuer tout aussi bien en sens contraire. Il est vrai qu'une transmission de chaleur à un corps d'égale température n'est pas possible, rigoureusement parlant; mais comme la différence de température peut être aussi petite qu'on voudra l'imaginer, le cas où la différence de température est zéro et où par conséquent le passage de chaleur est susceptible de s'effectuer dans l'un et l'autre sens (*umkehrbar*), forme la limite qu'on peut théoriquement du moins considérer encore comme possible.

§. Nous allons maintenant développer l'expression mathématique de notre loi, et cela d'abord pour le cas où le changement d'état qu'éprouve le corps dont il s'agit a lieu *en mode d'aller et de retour*. On verra plus bas que le résultat trouvé pour ce cas peut être facilement étendu à ceux où le changement n'a pas lieu en mode d'aller et de retour.

Supposons que le corps éprouve un changement quelconque d'état infiniment petit, où peuvent être changés et la quantité de chaleur qu'il contient et l'arrangement de ses particules. Soit H la quantité de chaleur que contient le corps et dH le changement de cette quantité. Soit dL le travail fait par la chaleur dans le changement d'arrangement, c'est-à-dire la somme du travail intérieur et extérieur, qui peut être positive ou négative, selon que la force agissante de la chaleur surmonte les contre-forces ou qu'elle est surmontée par elles. Nous obtiendrons la chaleur consommée à ce travail, en multipliant le travail par A , qui exprime l'équivalent de chaleur pour l'unité de travail; nous avons ainsi AdL .

La somme $dH + AdL$ est la quantité de chaleur que le corps doit recevoir de l'extérieur, c'est-à-dire tirer d'un autre corps, pendant le changement d'état. Comme nous avons précédemment exprimé par dQ une quantité de chaleur infiniment petite que le corps changeant d'état communique à un autre, nous devons par analogie exprimer par $-dQ$ la quantité de chaleur qu'il tire d'un autre corps, et nous avons l'équation

$$-dQ = dH + AdL$$

ou

$$(1) \quad dQ + dH + A dL = 0 \text{ [*].}$$

Maintenant, pour pouvoir introduire aussi la disgrégation dans les formules, nous devons d'abord fixer de quelle manière nous la déterminerons comme quantité mathématique.

[*] Dans mes précédents Mémoires, j'ai séparé l'un de l'autre le travail intérieur et extérieur, faits par la chaleur dans le changement d'état du corps. Si l'on exprime le premier par dI et le second par dW , l'équation (1) ci-dessus donnera

$$(a) \quad dQ + dH + A dI + A dW = 0.$$

Comme, dans un changement d'état, l'augmentation de la chaleur existant réellement dans le corps et la chaleur consommée à du travail intérieur sont des quantités dont nous ne connaissons pas ordinairement les valeurs séparées, mais seulement la somme, et qui de plus ont cela de commun qu'elles sont complètement déterminées dès que l'état initial et l'état final du corps sont donnés, sans qu'il soit nécessaire de savoir comment le corps est passé de l'un à l'autre état, j'ai jugé convenable d'introduire une fonction qui exprime la somme de ces deux quantités, et que j'ai nommée U . D'où résulte

$$(b) \quad dU = dH + A dI,$$

et la précédente équation se transforme par là en

$$(c) \quad dQ + dU + A dW = 0,$$

et si l'on s'imagine cette équation intégrée pour un changement d'état fini quelconque, elle donne

$$(d) \quad Q + U + A W = 0.$$

Ce sont les équations que j'ai formulées dans mes Mémoires de 1850 et de 1854, partie dans la forme spéciale qu'elles prennent pour des gaz permanents, partie dans la forme générale qu'elles ont ci-dessus, avec cette seule différence que j'ai adopté dans ces Mémoires le sens positif ou négatif de la quantité de chaleur d'une manière inverse à celle où je les prends ici, pour être mieux d'accord avec l'équation (1) donnée dans le n° 1. La fonction U , que j'ai introduite et qui peut recevoir des applications multiples dans la théorie de la chaleur, a été depuis l'objet de développements mathématiques très-intéressants de la part de MM. W. Thomson et Kirchhoff (voir *Phil. Mag.*, s. IV, t. IX, p. 523, et *Ann. de Pogg.*, t. CIII, p. 177). Thomson l'a nommée *The mechanical energy of a body in a given state*, et Kirchhoff, *Wirkungsfunktion*. Bien que je croie

La disgrégation doit, ainsi qu'on l'a déjà dit dans le n° 2, exprimer le degré de division du corps. Ainsi, par exemple, la disgrégation d'un corps est plus grande à l'état liquide qu'à l'état solide, et plus grande à l'état aériforme qu'à l'état liquide. Si, en outre, d'une quantité donnée de matière, une partie est solide et l'autre liquide, la disgrégation sera d'autant plus grande que la partie liquide sera plus grande aussi; et pareillement si une partie est liquide et l'autre aériforme, la disgrégation sera d'autant plus grande que la partie aériforme est plus considérable. La disgrégation d'un corps est complètement déterminée, l'arrangement des particules en étant donné; mais on ne peut pas dire inversement que l'arrangement des particules d'un corps soit complètement déterminé, la grandeur de la disgrégation étant donnée. Ainsi, par exemple, dans une quantité donnée de matière, si une partie est solide et l'autre aériforme, la disgrégation peut être aussi grande que si la masse entière était liquide.

Figurons-nous maintenant que le corps change d'état sous l'influence de la chaleur (nous nous restreignons pour le moment à des changements d'état qui peuvent avoir lieu d'une manière continue et en mode d'aller et de retour, et nous supposons en même temps que le corps a une température égale dans toutes ses parties). Puisque l'augmentation de la disgrégation est le moyen par lequel la chaleur effectue du travail, la grandeur du travail doit être en rapport déterminé avec la grandeur de l'augmentation de disgrégation, et nous fixerons le mode, encore arbitraire, de déterminer la grandeur de la disgrégation de manière que, dans une température donnée, l'augmentation de la disgrégation soit proportionnelle au travail qu'y peut faire la chaleur. Notre loi détermine en outre ce qui concerne l'influence de la température. En effet, si un même changement de disgrégation a lieu à des températures différentes, le travail respectif doit être proportionnel à la température absolue. Soit donc Z la dis-

que ma définition originaire (voir *Ann. de Pogg.*, t. LXXIX, p. 385, et t. XCIII, p. 484) est rigoureusement juste, qu'elle exprime, si l'on sort d'un état initial quelconque, la somme de la chaleur qui s'ajoute à celle qui existe réellement est de la chaleur consommée à du travail intérieur, je ne peux néanmoins faire aucune objection contre une expression abrégée.

grégation du corps et dZ un changement infiniment petit de celle-là et dL le travail infiniment petit qui lui correspond ; on peut poser

$$dL = KT dZ \quad \text{ou} \quad dZ = \frac{dL}{KT},$$

où K est une constante qui dépend de l'unité de mesure, encore indéterminée, d'après laquelle Z sera mesuré. Choisissons cette unité de mesure de façon qu'on obtient $K = \frac{1}{A}$, et qu'on a par conséquent l'équation

$$(2) \quad dZ = \frac{A dL}{T}.$$

Figurons-nous cette équation intégrée depuis un état initial quelconque dans lequel Z a la valeur Z_0 jusqu'à l'état actuel, on aura

$$(3) \quad Z = Z_0 + A \int \frac{dL}{T}.$$

Par là la quantité Z est déterminée, sauf une constante dépendante de l'état initial adopté.

Si la température du corps n'est pas égale dans toutes ses parties, on peut se représenter le corps divisé en autant de parties qu'on voudra, rapporter à une partie quelconque les éléments dZ et dL de l'équation (2), et poser en même temps pour T la valeur qu'a la température absolue de cette partie. Si alors les expressions des changements de disgrégation infiniment petits des parties séparées sont réunies au moyen d'une addition ou bien au moyen d'une intégration dans le cas où le nombre des parties devrait être infini, on obtient le changement de disgrégation encore infiniment petit du corps entier ; d'où on peut déduire, aussi par intégration, tout changement de disgrégation fini.

Revenons maintenant à l'équation (1) et, à l'aide de l'équation (2), éliminons-en l'élément de travail dL . Cette opération donne

$$(4) \quad dQ + dH + T dZ = 0,$$

ou, si nous divisons par T,

$$(5) \quad \frac{dQ + dH}{T} + dZ = 0.$$

Figurons-nous cette équation intégrée pour un changement d'état fini, nous avons

$$(II) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ = 0.$$

Dans le cas où le corps n'aurait pas une température égale dans toutes ses parties, on peut se l'imaginer de nouveau divisé en parties, rapporter d'abord à une partie séparée les éléments dQ , dH et dZ de l'équation (5), et poser pour T la température absolue de cette partie. On doit alors entendre les signes d'intégration en (II) en ce sens qu'ils embrassent les changements de toutes les parties. Il faut remarquer ici qu'on doit laisser provisoirement de côté les cas où un corps continu a en divers points des températures différentes, et où une transmission immédiate de chaleur est opérée par conduction des points plus chauds aux points plus froids; et l'on passe ces cas sous silence, parce qu'une telle transmission n'est pas susceptible d'être effectuée dans l'un et l'autre sens et que nous nous sommes restreint, pour le moment, à la considération des changements susceptibles de s'opérer dans les deux sens.

L'équation (II) est ce que nous avons cherché, à savoir l'expression mathématique de notre loi *pour tous les changements d'état d'un corps, qui s'effectuent en mode d'aller et de retour*. Il est évident que cette équation doit être également valable si, au lieu d'un changement d'état unique, on envisage une série des changements d'état se succédant les uns aux autres.

6. L'équation différentielle (4) d'où découle l'équation (II) est connexe à une équation différentielle qui résulte des théorèmes déjà connus de la théorie mécanique de la chaleur, et qui, dans le cas spécial où le corps dont il s'agit est un gaz parfait, prend d'elle-même la forme de l'équation (4).

Supposons donné un corps quelconque de volume variable sur

lequel agit, comme force extérieure, une pression exercée à la surface. Soit v le volume que prend le corps sous cette pression p , à la température T (comptée à partir du zéro absolu), et supposons que l'état du corps soit complètement déterminé par les quantités T et v . Si la quantité de chaleur que le corps doit recevoir en se dilatant, à une température constante, de dv , est exprimée par $\frac{dQ}{dv} dv$ (où, pour être mieux d'accord avec le mode d'expression employé d'ailleurs dans les équations contenues dans ce numéro, le sens positif de la quantité de chaleur est adopté autrement que dans l'équation (4), dans laquelle on a compté comme positive non pas une quantité de chaleur reçue par le corps, mais une quantité de chaleur qu'il a donnée), on a, en vertu de la théorie mécanique de la chaleur, cette équation connue

$$\frac{dQ}{dv} = AT \frac{dp}{dT}.$$

Si nous nous figurons maintenant que la température du corps est changée de dT et son volume de dv , et si nous nommons dQ la quantité de chaleur que le corps reçoit dans ce changement, nous pouvons écrire

$$dQ = \frac{dQ}{dT} dT + \frac{dQ}{dv} dv.$$

Introduisons-y la lettre c pour la quantité signifiée par $\frac{dQ}{dT}$, laquelle exprime la chaleur spécifique à volume constant, et mettons pour $\frac{dQ}{dv}$ l'expression donnée précédemment. Nous avons alors

$$(6) \quad dQ = cdT + AT \frac{dp}{dT} dv.$$

Puisque la pression p est la seule force extérieure que le corps doit surmonter dans la dilatation, $p dv$ est le travail extérieur qui y est effectué, et la quantité $\frac{dp}{dT} dv$ exprime comment ce travail croît avec la température.

Si nous appliquons maintenant cette équation à un gaz parfait, la

chaleur spécifique à volume constant doit être considérée en ce cas comme la vraie chaleur spécifique qui indique l'augmentation de la quantité de chaleur existant réellement dans le gaz ; car, en ce cas, il n'est pas consommé de chaleur à du travail, puisque le travail extérieur ne se fait que dans les changements de volume, et que surtout il ne se fait pas de travail intérieur dans des gaz parfaits. En conséquence, cdT doit être considéré comme identique à dH . De plus, pour des gaz parfaits, on a l'équation

$$p\nu = RT,$$

où R est une constante, et l'on obtient, par conséquent,

$$\frac{dp}{dT} d\nu = \frac{R}{\nu} d\nu = R d.\log \nu.$$

Par là l'équation (6) prend la forme suivante :

$$(7) \quad dQ = dH + ART d.\log \nu.$$

Cette équation, abstraction faite de la différence du signe positif ou négatif de dQ , qui n'a été nécessitée que par le changement du mode de désignation, s'accorde avec l'équation (4), et la fonction exprimée dans cette dernière équation par le signe général $Z a$, dans ce cas particulier, la forme $AR \log \nu$.

M. Rankine, qui a écrit plusieurs Mémoires intéressants sur la transformation de chaleur en travail [*], a fait à l'équation (6), pour les autres corps, une modification semblable à celle que nous venons d'y faire pour les gaz parfaits, en posant l'équation suivante, dont je ne fais que changer un peu les lettres [**],

$$(8) \quad dQ = kdT + AT dF,$$

où k exprime la vraie chaleur spécifique du corps, et où F est une quantité pour la détermination de laquelle M. Rankine paraît avoir été

[*] Voir *Phil. Mag.*, s. IV, t. V, p. 106; *Edinb. Phil. Journ.*, new s. t. II, p. 120; *Manual of the Steam Engine*.

[**] *Manual of the Steam Engine*, p. 310.

conduit de préférence par la circonstance mentionnée plus haut, que l'expression $\frac{dp}{dT} dv$, contenue dans l'équation (6), exprime l'accroissement, avec élévation de température, du travail extérieur opéré dans un changement de volume infiniment petit. M. Rankine définit la quantité F comme le rapport du changement du travail extérieur avec la température (*the rate of variation of effective work performed with temperature*), et comme il désigne par U le travail extérieur que le corps peut faire en passant d'un état donné à l'état actuel, il pose

$$(9) \quad F = \frac{dU}{dT}.$$

Dans la considération qu'il y a jointe immédiatement, du cas où le travail extérieur consiste seulement à surmonter une pression extérieure, il donne l'équation

$$U = \int p dv,$$

d'où suit

$$(10) \quad F = \int \frac{dp}{dT} dv.$$

Les intégrales y contenues doivent être prises, dans la supposition d'une température constante, depuis un volume initial donné, jusqu'au volume actuel. En plaçant cette valeur de F dans l'équation (8), M. Rankine donne à celle-ci la forme suivante :

$$(11) \quad dQ = \left(k + AT \int_{\infty}^v \frac{d^2 p}{dT^2} dv \right) dT + AT \frac{dp}{dT} dv.$$

Il ne dit pas pourquoi il adopte ici comme volume initial le volume infiniment grand, quoique évidemment ce choix ne soit pas une chose indifférente.

On découvre sans difficulté que cette manière de modifier l'équation (6) est très-différente de mon développement; aussi les résultats s'écartent-ils l'un de l'autre, puisque la quantité F n'est pas identique à la quantité correspondante $\frac{1}{A} Z$, contenue dans mes équations, mais

que la première ne s'accorde avec la seconde que dans la partie qu'il est possible de déduire de données déjà connues. En effet, au moyen du dernier terme de l'équation (6), on connaît, pour la quantité à introduire, le coefficient différentiel pris par rapport à ν , puisque, pour obtenir exactement ce terme, il est évident qu'on doit poser

$$(12) \quad \frac{dT}{d\nu} = \frac{1}{A} \frac{dZ}{d\nu} = \frac{dp}{dT}.$$

M. Rankine, comme cela ressort de l'équation (10), a formé la quantité T en intégrant simplement par rapport à ν cette expression qui est donnée comme coefficient différentiel relatif à ν . Afin de voir combien la quantité $\frac{1}{A} Z$ s'en distingue, nous allons transformer l'expression de Z donnée dans le numéro précédent.

En vertu de l'équation (2), nous avons

$$\frac{T}{A} dZ = dL,$$

où dL exprime la somme du travail intérieur et du travail extérieur faits dans le changement infiniment petit du corps. Nous désignerons par dI le travail intérieur, et comme I , dans le cas où l'état du corps est déterminé par sa température T et son volume ν , doit être considéré comme fonction de ces deux quantités, nous pouvons poser

$$dI = \frac{dI}{dT} dT + \frac{dI}{d\nu} d\nu.$$

Pour le travail extérieur, supposé qu'il consiste uniquement à surmonter une pression extérieure, nous avons l'expression $p d\nu$. Par conséquent, si nous décomposons aussi la différentielle dZ en ses deux parties, nous pouvons écrire

$$\frac{T}{A} \frac{dZ}{dT} dT + \frac{T}{A} \frac{dZ}{d\nu} d\nu = \frac{dI}{dT} dT + \left(\frac{dI}{d\nu} + p \right) d\nu,$$

d'où il suit

$$(13) \quad \frac{T}{A} \frac{dZ}{dT} = \frac{dI}{dT}, \quad \frac{T}{A} \frac{dZ}{d\nu} = \frac{dI}{d\nu} + p.$$

Si nous différencions la première de ces équations par rapport à ν et la seconde par rapport à T , nous obtenons

$$\frac{T}{A} \frac{d^2 Z}{dT d\nu} = \frac{d^2 I}{dT d\nu},$$

$$\frac{1}{A} \frac{dZ}{d\nu} + \frac{T}{A} \frac{d^2 Z}{dT d\nu} = \frac{d^2 I}{dT d\nu} + \frac{dp}{dT}.$$

En retranchant la première de ces équations de la seconde, on a

$$\frac{1}{A} \frac{dZ}{d\nu} = \frac{dp}{dT}.$$

Le coefficient différentiel de Z relatif à ν remplit ainsi la condition donnée dans l'équation (12). En même temps le coefficient différentiel relatif à T est aussi donné par la première des équations (13), et, en réunissant ces deux coefficients, nous obtenons l'équation différentielle complète

$$(14) \quad \frac{1}{A} dZ = \frac{1}{T} \frac{dI}{dT} dT + \frac{dp}{dT} d\nu.$$

Cette équation doit être intégrée, afin d'obtenir la quantité $\frac{1}{A} Z$. Cette intégrale, on le voit de prime abord, se distingue en général par une fonction de T de celle qu'on obtient si l'on ne fait qu'intégrer le dernier terme. Seulement, dans le cas où l'on a $\frac{dI}{dT} = 0$, d'où s'ensuit, pour que l'équation ci-dessus soit intégrable, que l'on doit avoir aussi $\frac{d^2 p}{dT^2} = 0$, dans ce cas, les deux intégrales doivent être considérées comme égales; c'est ce qui arrive pour les gaz parfaits.

Ce que je crois pouvoir justement indiquer comme essentiellement neuf dans mon équation (II), c'est que la quantité Z y contenue a gagné par mon développement une signification physique précise, de laquelle il résulte que la quantité Z est complètement déterminée par l'arrangement actuel des particules du corps. Ce n'est que par là qu'il devient possible de tirer de cette équation la conclusion importante qui va suivre.

7. Nous allons chercher maintenant de quelle manière on peut arriver de l'équation (II) à l'équation (I) donnée dans le n° 1, laquelle, en vertu du principe que j'ai posé antérieurement, doit être valable pour toute série circulaire de changements susceptible d'être effectuée dans les deux sens.

Si les changements d'état qui se succèdent forment une série circulaire, la disgrégation du corps à la fin de l'opération doit être la même qu'au commencement, et l'on doit avoir en conséquence

$$(15) \quad \int dZ = 0,$$

d'où s'ensuit que l'équation (II) se transforme en

$$(16) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} = 0.$$

Afin que cette équation s'accorde avec l'équation (I), à savoir :

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

l'équation suivante doit être valable pour toute série circulaire susceptible d'être effectuée dans les deux sens

$$(III) \quad \int \frac{dH}{T} = 0.$$

C'est cette équation qui conduit à la conséquence mentionnée dans mon préambule, laquelle s'écarte des idées généralement reçues. On peut prouver notamment que, pour la justesse de cette équation, il est et *suffisant* et *nécessaire* d'accepter le théorème suivant :

La quantité de la chaleur existant réellement dans un corps dépend seulement de sa température et non de l'arrangement de ses particules.

Il est clair, de prime abord, que l'adoption de ce théorème est *suffisante* pour l'équation (III), car si H est seulement une fonction de la température, l'expression différentielle $\frac{dH}{T}$ prend la forme $f(T)dT$, où $f(T)$ est évidemment une fonction réelle qui n'a qu'une seule va-

leur pour chaque valeur de T , et l'on voit facilement que l'intégrale de cette expression, si la valeur initiale et la valeur finale de T sont égales, doit être zéro.

La *nécessité* de ce même théorème peut être prouvée comme suit.

Afin de pouvoir réduire les changements d'état à des changements de certaines quantités, nous supposons que la manière dont le corps change d'état n'est pas absolument arbitraire, mais qu'elle est soumise à des conditions telles, que l'état du corps est déterminé par la température et par une seconde quantité quelconque indépendante de la température. Cette seconde quantité doit manifestement être connexe à l'arrangement des particules; on peut, par exemple, se figurer la disgrégation du corps comme une telle quantité; mais ce peut être aussi une autre quantité quelconque dépendante de l'arrangement des particules. Un cas qui se rencontre fréquemment et qui a été souvent traité est celui où le volume du corps est cette seconde quantité, qu'on peut changer indépendamment de la température et qui, jointe à la température, détermine l'état du corps. Nous exprimerons d'une manière générale par X la seconde quantité, de telle façon que T et X sont les deux quantités desquelles dépend l'état du corps.

Puisque la quantité de chaleur H , contenue dans le corps, est une quantité complètement déterminée, dans tous les cas, par l'état actuel du corps, elle doit, dans le cas où l'état du corps est déterminé par les quantités T et X , être une fonction de ces deux quantités. En conséquence, nous pouvons donner à la différentielle dH la forme suivante :

$$(17) \quad dH = MdT + NdX,$$

où M et N sont des fonctions de T et X , qui doivent satisfaire à l'équation de condition connue, à laquelle sont soumis les coefficients différentiels d'une fonction de deux variables indépendantes, à savoir :

$$(18) \quad \frac{dM}{dX} = \frac{dN}{dT}.$$

Si, en outre, l'intégrale $\int \frac{dH}{T}$ doit toujours être zéro, chaque fois que

les quantités T et X atteignent de nouveau les mêmes valeurs qu'au commencement, $\frac{dH}{T}$ doit être parcellément la différentielle complète d'une fonction de T et X . Par conséquent, comme nous pouvons, à cause de l'équation (17), écrire

$$(19) \quad \frac{dH}{T} = \frac{M}{T} dT + \frac{N}{T} dX,$$

nous obtenons pour les coefficients différentiels, qui se trouvent dans cette formule, l'équation de condition ci-après, laquelle correspond complètement à l'équation (18) :

$$(20) \quad \frac{d}{dX} \left(\frac{M}{T} \right) = \frac{d}{dT} \left(\frac{N}{T} \right).$$

En effectuant les différentiations, on transforme cette équation en

$$(21) \quad \frac{1}{T} \frac{dM}{dX} = \frac{1}{T} \frac{dN}{dT} - \frac{N}{T^2},$$

et si l'on y applique l'équation (18), on a

$$(22) \quad N = 0.$$

La quantité N est, d'après l'équation (17), le coefficient différentiel de H par rapport à X , et si ce coefficient différentiel est toujours égal à zéro, H elle-même doit être indépendante de X , et comme l'expression X peut signifier toute quantité quelconque indépendante de T , laquelle concourt avec T à déterminer l'état du corps, il s'ensuit que H ne peut être qu'une fonction de T .

8. D'après les idées généralement reçues jusqu'à ce jour, ce dernier théorème paraît être en contradiction avec des faits connus.

Je choisirai d'abord, comme exemple explicatif, un cas très-connu, et dans lequel mon théorème s'écarte singulièrement des opinions acceptées, à savoir l'eau dans ses différents états. Nous pouvons avoir, à la même température, l'eau à l'état liquide et à l'état solide, et le théorème ci-dessus exprime que la chaleur contenue dans l'eau est

égale dans les deux cas ; ce que l'expérience semble contredire. La chaleur spécifique de la glace n'est que la moitié environ de celle de l'eau liquide, et ce fait semble donner lieu à la conclusion suivante : Si, à une température quelconque, une unité de poids de glace et une unité de poids d'eau liquide contenaient réellement une quantité égale de chaleur, et si l'on voulait alors les chauffer ou les refroidir l'une et l'autre, de manière à maintenir entre elles l'égalité de température, l'eau devrait pour cela recevoir ou perdre plus de chaleur que la glace, et l'égalité de la quantité de chaleur pourrait ainsi ne pas subsister à d'autres températures. Une différence, analogue à celle qu'on observe entre l'eau liquide et la glace, a lieu aussi entre l'eau liquide et la vapeur d'eau, puisque la chaleur spécifique de la vapeur est beaucoup moindre que celle de l'eau.

Afin d'expliquer cette différence, je dois rappeler ici qu'une partie seulement de la quantité de chaleur qu'un corps reçoit lorsqu'il est chauffé, sert à l'augmentation de la chaleur existant réellement dans ce corps, pendant que l'autre partie est consommée à du travail. Je crois donc que la différence de la chaleur spécifique dans les trois états d'agrégation de l'eau repose sur ce fait que la partie consommée à du travail est très-différente et, pour préciser, considérablement plus grande dans l'état liquide que dans les deux autres états [*]. Nous devons donc distinguer ici la chaleur spécifique observée de la chaleur

[*] J'ai déjà exprimé cette opinion dans mon premier Mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur ; car dans une remarque (*Ann. de Pogg.*, t. LXXIX, p. 376) qui a trait à la diminution de la cohésion de l'eau quand la température s'élève, j'ai dit : « Il s'ensuit en même temps qu'une partie seulement de la quantité de chaleur que l'eau reçoit de l'extérieur lorsqu'elle est chauffée doit être considérée comme chaleur libre, pendant que l'autre partie est consommée à la diminution de la cohésion. Il y a également accord entre cette opinion et la circonstance que l'eau a une chaleur spécifique beaucoup plus grande que la glace, et vraisemblablement aussi que la vapeur. » A cette époque, les recherches de M. Regnault sur la chaleur spécifique des gaz et vapeurs n'étaient pas encore publiées, et dans les Traités on lisait encore, pour la chaleur spécifique de la vapeur d'eau, le nombre 0,847, trouvé par de la Roche et Bérard ; mais j'avais déjà dès lors conclu des raisons théoriques exposées ici que ce nombre devait être beaucoup trop grand, et c'est à cette conjecture que se rapportent les derniers mots de la remarque : « et vraisemblablement aussi que la vapeur. »

spécifique vraie par laquelle on doit multiplier le changement de température dT , afin d'obtenir l'augmentation correspondante de la chaleur réellement existante, et je crois devoir admettre, en vertu du théorème ci-dessus, que la vraie chaleur spécifique de l'eau est égale dans les trois états d'agrégation ; et ce qui, sous ce rapport, est vrai pour l'eau, doit naturellement être vrai aussi pour d'autres matières. Afin de déterminer expérimentalement la vraie chaleur spécifique d'une matière, on devrait l'employer comme vapeur fortement surchauffée, de manière qu'elle soit dans un état de dilatation tel, que la vapeur peut être considérée déjà, sans s'écarter sensiblement de la réalité, comme gaz parfait, et déterminer alors sa chaleur spécifique à volume constant.

M. Rankine n'est pas de mon avis en ce qui concerne la chaleur spécifique dans des états d'agrégation différents. Il dit, p. 307 de son *Manual of the Steam Engine* : « La vraie chaleur spécifique de toute substance est constante à toutes les densités, aussi longtemps que cette substance conserve le même état, solide, liquide ou aériforme ; mais, lorsque la substance passe de l'un de ces trois états à un autre, ce passage est accompagné d'un changement, quelquefois considérable, de la vraie chaleur spécifique. » A la même page, il dit spécialement de l'eau que la vraie chaleur spécifique de l'eau liquide est vraisemblablement presque égale (*equal sensibly*) à la chaleur spécifique apparente, pendant que, d'après l'opinion que j'ai exprimée plus haut, elle est au-dessous de la moitié de la chaleur apparente.

Si M. Rankine accorde que, dans des états d'agrégation différents, la vraie chaleur spécifique peut être différente, je ne vois pas d'où on devrait conclure qu'elle est constante dans le même état d'agrégation. Il y a aussi, dans un seul et même état d'agrégation, par exemple dans le solide, des changements dans l'arrangement des molécules ; ces changements sont, à la vérité, moins considérables, mais essentiellement de la même nature que les changements qui accompagnent le passage d'un état d'agrégation à l'autre ; et, en conséquence, il me semble arbitraire de contester pour les petits changements ce que l'on accorde pour les grands. Je ne puis acquiescer en ce point à la façon dont l'ingénieur mathématicien anglais traite le sujet ; loin de là : puisque je m'en tiens simplement à la loi que j'ai posée sur la force agissante de la chaleur, il n'y a, me semble-t-il, de possible que l'un

des deux cas suivants : ou cette loi est juste, et alors la vraie chaleur spécifique est égale aussi bien dans des états d'agrégation différents que dans le même état d'agrégation; ou la loi est fausse, alors nous ne savons absolument rien de précis sur la vraie chaleur spécifique, et elle peut être différente aussi bien dans le même état d'agrégation que dans des états d'agrégation différents.

9. Je crois même devoir donner à cette loi, en la supposant juste, une application encore plus étendue, notamment aux *compositions et décompositions chimiques*.

La séparation des matières unies chimiquement donne aussi une augmentation de la disgrégation, et la réunion chimique des matières séparées, une diminution de la disgrégation; et l'on peut dès lors traiter ces procédés de la même manière que la vaporisation et la condensation des vapeurs. Il résulte de plusieurs phénomènes connus que, dans ce cas aussi, la chaleur agit de manière à augmenter la disgrégation, puisque beaucoup de combinaisons peuvent être décomposées par la chaleur en leurs parties constitutives, comme, par exemple, l'oxyde de mercure, et l'eau elle-même à une température très-élevée. On pourrait peut-être objecter à cela que, dans d'autres cas, l'élévation de température agit de manière à favoriser la combinaison de deux matières comme, par exemple, l'hydrogène et l'oxygène, qui ne se combinent pas à une température basse, mais bien à une température élevée. Toutefois je crois qu'ici la chaleur n'exerce qu'une action secondaire, en portant les atomes dans de telles situations, les uns à l'égard des autres, que leurs forces propres, en vertu desquelles ils cherchent à s'unir, peuvent entrer en activité. La chaleur elle-même, d'après mon opinion, ne peut jamais agir pour unir, mais seulement et toujours pour séparer.

Une autre circonstance qui, dans ce cas, rend plus difficile l'étude du sujet, c'est que, dans les conclusions ci-dessus, on supposait toujours que les changements respectifs peuvent avoir lieu d'une manière continue et en mode d'aller et de retour, ce qui, dans les procédés chimiques, selon la manière dont nous les produisons, n'a pas lieu habituellement. Cependant il y a des cas où cette condition est remplie, particulièrement dans les changements chimiques qui s'effectuent

sous l'influence de forces électriques. Nous pouvons au moyen du courant galvanique produire, d'une manière simple, des compositions et des décompositions, où l'appareil dans lequel s'effectue le procédé chimique forme lui-même un élément galvanique dont la force électromotrice ou contribue à augmenter le courant, ou doit être surmontée par d'autres forces électromotrices, de façon que dans un cas il y a gain et dans l'autre perte de travail.

Je pense que nous pourrions de même, dans tous les cas, en gagnant ou perdant du travail, diriger à volonté l'union et la séparation des matières, si nous possédions les moyens d'agir aussi à notre volonté sur chacun des atomes et de les porter dans toutes les positions voulues. Je pense de même que la chaleur, abstraction faite de ses effets secondaires, opère, dans tous les procédés chimiques, d'une manière déterminée, en ce sens qu'elle rend plus difficile l'union des atomes et qu'elle en facilite la séparation; et, de plus, je crois que la puissance de cette action est également soumise à la loi générale que j'ai donnée plus haut.

Si cela est exact, le théorème déduit de cette loi doit recevoir ici son application, et une matière composée chimiquement doit contenir autant de chaleur que ses parties constitutives à l'état séparé en contiendraient à la même température. D'où suit que la vraie chaleur spécifique de toute combinaison doit pouvoir être calculée d'une manière facile d'après les vraies chaleurs spécifiques des matières simples. Si l'on considère, en outre, le rapport entre les chaleurs spécifiques des matières simples et les poids atomiques de celles-ci, rapport que je crois non-seulement approximatif, mais encore complètement exact, pour les vraies chaleurs spécifiques, on voit quelles simplifications considérables la loi posée, si elle est juste, peut apporter dans la théorie de la chaleur.

10. Après ces développements, je puis présenter le théorème de l'équivalence des transformations dans la forme plus générale dont j'ai parlé en commençant.

Dans le n° **1**, j'ai fait mention de deux sortes de transformations : premièrement la transformation de travail en chaleur et réciproquement; secondement la transmission de chaleur entre des corps de tem-

pératures différentes. A ces deux sortes de transformations, nous ajouterons maintenant, comme troisième, le changement de la disgrégation d'un corps, et cela dans ce sens que nous considérons l'augmentation de la disgrégation comme transformation positive, et la diminution comme transformation négative.

Nous allons d'abord mettre en rapport l'une avec l'autre la première transformation et la dernière, ce qui ramènera les mêmes circonstances dont il a été déjà question dans le n° 5. Si un corps change sa disgrégation en mode d'aller et de retour, ce changement est accompagné d'une transformation entre chaleur et travail, et nous pouvons déterminer les valeurs d'équivalence des deux sortes de transformations en comparant l'une avec l'autre les transformations qui s'effectuent simultanément.

Si nous supposons, premièrement, *qu'il y a un changement d'arrangement déterminé à des températures différentes*, la quantité de chaleur qui y est transformée en travail, ou bien produite par du travail, est différente, et, en vertu de notre loi, elle est proportionnelle à la température absolue. Si nous considérons maintenant comme équivalentes les transformations qui correspondent à un seul et même changement d'arrangement, il s'ensuit que, pour la détermination des valeurs d'équivalence de ces transformations, nous devons diviser les quantités de chaleur respectives par les températures absolues qui y sont relatives. La production de la quantité de chaleur Q par du travail doit donc, si elle a lieu à la température T , avoir la valeur d'équivalence

$$\frac{Q}{T} \text{ constante,}$$

et si nous donnons à la constante, qui peut être choisie arbitrairement, la valeur égale à 1, nous obtenons l'expression mentionnée dans le n° 1.

Si nous supposons, en second lieu, *qu'il s'opère, à une température déterminée, des changements d'arrangement différents*, accompagnés d'une augmentation de disgrégation, et si, de plus, nous posons comme règle que de telles augmentations de disgrégation, où des quantités égales de chaleur sont transformées en travail, doivent être considérées

comme équivalentes les unes aux autres, et que leur valeur d'équivalence, comparée avec celle de la transformation simultanée de chaleur en travail, doit avoir la même grandeur absolue, mais le signe opposé, nous avons par là une base pour la détermination des valeurs d'équivalence des changements de disgrégation.

En combinant ces deux règles, nous pouvons aussi déterminer la valeur d'équivalence d'un changement de disgrégation qui a lieu à des températures différentes, et nous obtenons par là l'expression donnée au n° 5. En effet, si nous désignons par dL un élément du travail produit dans le changement de disgrégation, élément qui consomme la quantité de chaleur $A dL$, et par la différence $Z - Z_0$ la valeur d'équivalence du changement de disgrégation, on aura

$$Z - Z_0 = A \int \frac{dL}{T}.$$

Enfin, quant au procédé cité plus haut comme deuxième sorte de transformation, à savoir la transmission de chaleur entre des corps de températures différentes, ce procédé, lorsqu'il a lieu dans des changements d'état susceptibles d'aller et de retour, peut résulter seulement de ce qu'à l'une des températures, de la chaleur est transformée en travail, et, à l'autre, du travail en chaleur; en conséquence, cette sorte de transformation est déjà comprise sous la première. On peut surtout dans le développement des formules mathématiques, comme je l'ai déjà dit dans mon précédent Mémoire, considérer toujours une transformation de la seconde sorte comme une combinaison de deux transformations de la première.

Nous allons revenir maintenant à l'équation (II), à savoir :

$$\int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ = 0.$$

Ici dH est l'augmentation, pendant un changement d'état infiniment petit, de la quantité de chaleur contenue dans le corps, et dQ est la chaleur donnée à l'extérieur. La somme $dQ + dH$ est donc la quantité de chaleur qui, si elle est positive, doit avoir été produite par du travail, et, si elle est négative, avoir été transformée en travail. En consé-

quence, la première intégrale dans l'équation ci-dessus est la valeur d'équivalence de la somme des transformations de la première sorte, et la seconde intégrale exprime les transformations de la troisième sorte; et la somme de toutes ces transformations doit être, comme le dit l'équation, égale à zéro.

D'après cela, le théorème, en tant qu'il concerne les changements d'état en mode d'aller et de retour, peut être exprimé de la manière suivante :

Si nous supposons la valeur d'équivalence $\frac{Q}{T}$ pour la production de la quantité de chaleur Q par du travail, effectuée à la température absolue T , on peut introduire, comme deuxième transformation correspondante, une quantité en rapport avec le changement d'arrangement du corps, laquelle est déterminée complètement par l'état initial et final du corps et remplit la condition que, dans tout changement d'état susceptible d'être effectué dans les deux sens, la somme algébrique des transformations est égale à zéro.

11. Nous devons rechercher maintenant de quelle manière se modifie le théorème ci-dessus, si nous mettons de côté la condition que tous les changements d'état du corps ont lieu en mode d'aller et de retour.

De ce que nous avons dit, dans le n° 4, sur les changements d'état qui ne sont pas susceptibles d'être opérés dans les deux sens, nous pouvons conclure facilement que les trois sortes de transformations se comportent de la manière suivante, commune à toutes les trois. Une transformation négative ne peut jamais s'effectuer sans une transformation positive simultanée, dont la valeur d'équivalence est, pour le moins, aussi grande; au contraire, les transformations positives ne sont pas nécessairement liées à des négatives de même grandeur, mais elles peuvent être accompagnées de transformations négatives plus petites, ou avoir lieu en l'absence complète de ces dernières.

Afin que de la chaleur soit transformée en travail, ce qui est une transformation négative, il doit s'opérer un changement de disgrégation positif, qui ne peut être au-dessous de la grandeur déterminée, que nous considérons comme d'égale valeur. Mais, dans la transformation positive de travail en chaleur, la chose se comporte autrement. Si la

force de la chaleur est surmontée par des contre-forces, et qu'il en résulte un changement de disgrégation négatif, nous savons que les forces surmontantes y peuvent être plus grandes qu'il n'est nécessaire pour atteindre ce résultat. Cette différence de forces peut imprimer aux particules respectives de la masse des mouvements de vitesses considérables, et ces mouvements peuvent ensuite se convertir en des mouvements moléculaires que nous nommons chaleur, de telle façon qu'en somme il est transformé plus de travail en chaleur qu'il ne faut pour correspondre au changement de disgrégation négatif. Dans quelques procédés, spécialement dans le frottement, la transformation de travail en chaleur peut aussi avoir lieu en l'absence complète de transformations négatives simultanées.

Ce qui précède a déjà exprimé aussi comment se comporte, sous ce rapport, la troisième sorte de transformation, c'est-à-dire le changement de disgrégation. Le changement de disgrégation positif peut bien être plus grand, mais non plus petit que la transformation de chaleur en travail qui l'accompagne, et le changement de disgrégation négatif peut bien être plus petit, mais non plus grand que la transformation de travail en chaleur.

Enfin, en ce qui touche la seconde sorte de transformation, c'est-à-dire la transmission de chaleur entre des corps de températures différentes, j'ai cru pouvoir poser comme un principe fondamental, qui, d'après tout ce que nous savons de la chaleur, doit être considéré comme évident, que le passage d'une température plus basse à une température plus élevée, valant comme transformation négative, ne peut avoir lieu de lui-même, c'est-à-dire sans une transformation positive simultanée. Au contraire, le passage inverse de chaleur d'une température plus haute à une température plus basse peut très-bien avoir lieu sans une transformation négative simultanée.

Nous allons maintenant, eu égard à ces circonstances, examiner encore une fois comment nous sommes arrivés dans le n° 5 à l'équation (II). Dans l'équation (2), contenue dans ce même numéro, on a exprimé le rapport entre un changement de disgrégation infiniment petit et le travail y effectué par la chaleur, sous la condition que le changement a lieu en mode d'aller et de retour. S'il n'est pas nécessaire que cette dernière condition soit remplie, le changement de disgrégation,

dans le cas où il est positif, peut être plus grand que la valeur calculée d'après le travail, et, dans le cas où il est négatif, il peut, absolument parlant, être plus petit, ce qui algébriquement doit être aussi exprimé comme plus grand. Donc, au lieu de l'équation (2), nous devons écrire

$$(2_a) \quad dZ \geq \frac{A dL}{T},$$

ce qui doit être appliqué à l'équation (1); d'où, au lieu de l'équation (5), nous obtenons

$$(5_a) \quad \frac{dQ + dH}{T} + dZ \geq 0.$$

Reste encore la question de savoir quelle modification subiront ces formules, si, dans le corps dont il s'agit, des transmissions directes de chaleur ont lieu entre des parties de températures différentes.

Dans le cas où le corps n'a pas partout une température égale, on ne doit pas rapporter l'expression différentielle contenue dans (5_a) au corps entier, mais seulement à une partie dont la température peut être considérée comme égale, et, si la température change d'une manière continue dans le corps, on doit même admettre le nombre des parties comme infiniment grand. Dans l'intégration, on peut réunir les expressions qui se rapportent aux parties séparées dans une expression qui se rapportera au corps entier, en étendant l'intégrale, non pas seulement aux changements d'une des parties, mais encore aux changements de toutes. C'est dans la formation de cette intégrale qu'il faut avoir égard à la transmission de chaleur entre les parties.

Il est à remarquer ici que dQ est un élément de la chaleur que le corps variable dont il s'agit donne à un corps étranger, ou qu'il reçoit de ce même corps, qui ne nous sert que de réservoir de chaleur, et qu'en conséquence cet élément n'entre point en considération dans le cas actuel où il est question de la chaleur qui se transmet entre les parties du corps variable. Cette transmission de chaleur s'exprime mathématiquement par cela que la quantité de chaleur H diminue dans une partie et s'accroît d'autant dans l'autre; et dès lors, dans l'expression différentielle (5_a), nous n'avons à porter notre attention que sur le terme

$\frac{dH}{T}$. Si nous nous figurons maintenant que la quantité de chaleur infiniment petite dH abandonne une partie du corps de la température T , et passe dans une autre partie de la température T_2 , il en résulte ces deux termes infiniment petits contenus dans l'intégrale :

$$- \frac{dH}{T_1} \quad \text{et} \quad + \frac{dH}{T_2},$$

et, comme on doit avoir $T_1 > T_2$, il s'ensuit que le terme positif est toujours plus grand que le terme négatif, et qu'en conséquence la somme algébrique des deux termes est positive. On peut dire la même chose de tous les autres éléments de chaleur transmis d'une partie à une autre, et, en conséquence, le changement qu'éprouve, par ces transmissions de chaleur, l'intégrale de toute l'expression différentielle contenue dans (5_a), consistera seulement en ceci qu'une quantité positive s'ajoute encore à la valeur qu'on obtiendrait sans ces transmissions. Comme, d'après (5_a), cette première valeur, qu'on obtiendrait sans égard aux transmissions directes de chaleur, ne peut déjà être plus petite que zéro, elle le sera d'autant moins, si elle est augmentée d'une quantité positive.

Nous pouvons donc, eu égard à toutes les circonstances qui se rencontrent dans les changements non susceptibles d'être effectués dans les deux sens, écrire généralement, au lieu de l'équation (II) :

$$(II_a) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ \geq 0.$$

Le théorème qui, dans le n° 1, n'a été donné que pour des séries circulaires de changements, et exprimé au moyen de la relation (I_a), a donc maintenant une forme plus générale, et peut être rendu de la manière suivante :

La somme algébrique de toutes les transformations qui ont lieu dans un changement d'état quelconque, ne peut être que positive, ou zéro comme limite.

Dans mon précédent Mémoire, en parlant de deux transformations opposées, selon le signe, qui s'entre-détruisent l'une l'autre dans la somme algébrique, j'ai employé l'expression qu'elles se *compensent*.

En conséquence, si l'on nomme *transformation non compensée* la partie qui n'est pas détruite par la compensation, on peut formuler le théorème précédent plus brièvement encore :

Des transformations non compensées ne peuvent être que positives.

12. En terminant, nous allons considérer de plus près encore l'intégrale

$$\int \frac{dH}{T}$$

qui s'est déjà présentée plusieurs fois. Nous nommerons cette intégrale, prise depuis un état initial donné jusqu'à l'état actuel du corps, *valeur de transformation de la chaleur du corps comptée à partir de l'état initial donné*. Si notamment du travail est transformé en chaleur ou de la chaleur en travail, de quelque manière que ce soit, et si par ce procédé la quantité de chaleur existant dans le corps est changée, l'accroissement ou la diminution de cette intégrale représente la valeur d'équivalence des transformations qui ont eu lieu. Si, en outre, des transmissions de chaleur s'effectuent dans un corps ou dans un système de corps entre des parties de températures différentes, la valeur d'équivalence de ces transmissions de chaleur est de même exprimée par l'accroissement ou la diminution de cette intégrale, si on l'étend à tout le système de corps dont il s'agit.

Afin de pouvoir effectuer réellement l'intégration indiquée, nous devons connaître le rapport entre la quantité de chaleur H et la température T . Soit m la masse du corps et c sa vraie chaleur spécifique; on devra, s'il change partout sa température de dT , poser :

$$(23) \quad dH = mcdT.$$

La vraie chaleur spécifique d'un corps est, d'après ce qui a été dit plus haut, indépendante de l'arrangement de ses particules, et comme il y a un état, notamment l'état de gaz parfait, où l'on doit, partie à cause des données expérimentales, partie à cause de raisons théoriques, considérer comme hors de doute que la vraie chaleur spécifique est indépendante de la température, on peut conclure la même chose pour les autres états d'agrégation, et considérer absolument la vraie chaleur

spécifique comme *constante*. D'où il suit que la chaleur contenue dans le corps est simplement proportionnelle à sa température absolue, et qu'on peut poser

$$(24) \quad H = mcT.$$

Dans le cas où le corps n'est pas homogène, où, au contraire, ses parties sont de matières différentes, mais ayant toutes la même température T , on peut appliquer de même l'équation ci-dessus, en y introduisant pour c la valeur moyenne correspondante. Mais, si la température est différente dans les diverses parties, on doit d'abord appliquer l'équation ci-dessus aux parties séparées, et puis faire la somme. Si nous supposons, pour plus de généralité, que la température change d'une façon continue, si bien que l'on doit diviser le corps en un nombre infini de parties, on aura l'équation

$$(25) \quad H = \int cT dm.$$

Si l'on applique ces expressions à l'intégrale ci-dessus qui exprime la valeur de transformation de la chaleur du corps, et si l'on désigne par T_0 la température initiale, on obtient, pour le cas le plus simple où la température est partout égale,

$$(26) \quad \int \frac{dH}{T} = mc \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = mc \log \frac{T}{T_0},$$

et, comme expression générale applicable à tous les cas, on a

$$(27) \quad \int \frac{dH}{T} = \int c \log \frac{T}{T_0} \cdot dm.$$

Si un corps change sa disgrégation, sans qu'il lui soit donné ou tiré de chaleur de l'extérieur, la quantité de chaleur qu'il contient doit varier par la consommation ou la production de chaleur, qui accompagne le changement de disgrégation, ce qui doit avoir pour conséquence un abaissement ou une élévation de sa température; et l'on peut dès lors poser la question de savoir combien grand doit être le changement de disgrégation pour produire un certain changement de

température, supposé que tous les changements d'état ont lieu en mode d'aller et de retour. On doit appliquer, dans ce cas, l'équation (II) et y mettre $dQ = 0$; d'où elle se change en

$$(28) \quad \int \frac{dH}{T} + \int dZ = 0.$$

Supposé, pour plus de simplicité, que le corps entier change uniformément sa température, de sorte que T a toujours la même valeur pour toutes les parties, on peut alors employer l'équation (26) à la détermination de la première de ces deux intégrales, et l'on obtient par là, pour le changement de disgrégation cherché, l'équation suivante

$$(29) \quad Z - Z_0 = mc \log \frac{T_0}{T}.$$

Si l'on voulait refroidir un corps jusqu'au zéro absolu de la température, le changement de disgrégation correspondant devrait être infiniment grand, ainsi que le démontre la précédente formule dans laquelle on doit poser pour ce cas $T = 0$. Par là il est démontré, en vertu d'un principe général, qu'on ne peut jamais produire, par des changements quelconques d'état d'un corps, un refroidissement tel, qu'on arrive jusqu'au zéro absolu.

