

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**

*Journal de mathématiques pures et appliquées 4<sup>e</sup> série*, tome 9 (1893), p. 293-359.

[http://www.numdam.org/item?id=JMPA\\_1893\\_4\\_9\\_293\\_0](http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1893_4_9_293_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.

## DEUXIÈME PARTIE.

LE PRINCIPE DE SADI CARNOT ET DE R. CLAUDIUS.

### CHAPITRE I.

LE CYCLE DE CARNOT ET LES MODIFICATIONS RÉVERSIBLES.

1. *Les modifications virtuelles.* — Revenons d'abord à la notion de modification virtuelle pour la préciser mieux que nous ne l'avons fait au cours de la première Partie.

Imaginons un système qui se trouve dans un état donné, ainsi que les corps étrangers à ce système. On connaîtra l'état de ce système, son mouvement et les actions extérieures qui agissent sur lui, si l'on connaît les valeurs des paramètres

$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, a, b, \dots, l$$

et des quantités

$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \dots, \frac{d\lambda}{dt}$$

(1) Voir t. VIII, p. 269.

Pour connaître les forces d'inertie qui agissent sur le système et les coefficients calorifiques du système, il faut, en outre, connaître la valeur de chacune des quantités

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2}, \quad \frac{d^2\beta}{dt^2}, \quad \dots, \quad \frac{d^2\lambda}{dt^2}.$$

Lorqu'on envisage non plus une modification réelle d'un système, mais une modification virtuelle, l'ordre dans lequel se succèdent les divers états du système n'existe que dans notre entendement et non point dans le temps; les quantités  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$  ne peuvent plus être considérées comme des fonctions du temps. On ne peut donc plus parler des quantités

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt}, \quad \frac{d\beta}{dt}, \quad \dots, \quad \frac{d\lambda}{dt}, \\ \frac{d^2\alpha}{dt^2}, \quad \frac{d^2\beta}{dt^2}, \quad \dots, \quad \frac{d^2\lambda}{dt^2}. \end{aligned}$$

Il semble donc qu'il ne soit plus permis de parler de forces d'inertie ou de coefficients calorifiques pour un système qui subit une modification virtuelle.

En réalité, on peut conserver à ces mots une signification.

Dans les formules qui définissent les forces d'inertie et les coefficients calorifiques d'un système en voie de transformation réelle, remplaçons les quantités

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt}, \quad \frac{d\beta}{dt}, \quad \dots, \quad \frac{d\lambda}{dt}, \\ \frac{d^2\alpha}{dt^2}, \quad \frac{d^2\beta}{dt^2}, \quad \dots, \quad \frac{d^2\lambda}{dt^2} \end{aligned}$$

par des grandeurs

$$\begin{aligned} u, \quad v, \quad \dots, \quad w, \\ u', \quad v', \quad \dots, \quad w' \end{aligned}$$

quelconques, assujetties seulement aux restrictions que la définition

même du système peut imposer aux quantités

$$\frac{dx}{dt}, \quad \frac{d\beta}{dt}, \quad \dots, \quad \frac{d\lambda}{dt},$$

$$\frac{d^2x}{dt^2}, \quad \frac{d^2\beta}{dt^2}, \quad \dots, \quad \frac{d^2\lambda}{dt^2};$$

nous aurons de nouvelles expressions qui représenteront, par définition, les forces d'inertie et les coefficients calorifiques du système au cours d'une modification virtuelle; nous pourrons alors parler du *travail effectué par les forces d'inertie* et de la *quantité de chaleur dégagée* par le système au cours d'une modification virtuelle.

Les quantités  $u, v, \dots, w$  doivent varier d'une manière continue au cours de la transformation virtuelle; au contraire, les quantités  $u', v', \dots, w'$  peuvent présenter des discontinuités.

**2. Des cycles.** — Rappelons la définition d'un cycle fermé, déjà indiquée dans la première Partie de ce travail (Chap. II, n° 1).

Imaginons qu'un système parte d'un état initial défini par des valeurs

$$\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, a_0, b_0, \dots, l_0$$

des paramètres

$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, a, b, \dots, l;$$

son mouvement initial est défini par les valeurs

$$u_0, v_0, \dots, w_0$$

des vitesses

$$u, v, \dots, w.$$

Ce système subit une série de modifications *réelles* ou *virtuelles* durant lesquelles les paramètres

$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, a, b, \dots, l$$

et les vitesses

$$u, v, \dots, w$$

varient d'une manière continue.

Il parvient à un état final dans lequel les quantités variables

$$z, \beta, \dots, \lambda, a, b, \dots, l, u, v, \dots, w$$

ont des valeurs

$$z_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, a_1, b_1, \dots, l_1, u_1, v_1, \dots, w_1.$$

Si les quantités

$$z_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, a_1, b_1, \dots, l_1, u_1, v_1, \dots, w_1$$

sont respectivement égales aux quantités

$$z_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, a_0, b_0, \dots, l_0, u_0, v_0, \dots, w_0,$$

on dit que le système a décrit un *cycle fermé* ou simplement un *cycle*.

Si toutes les modifications qui composent un cycle sont des modifications réelles, le cycle est lui-même *réel*; si toutes les modifications qui composent un cycle, ou seulement une partie d'entre elles, sont virtuelles, le cycle est lui-même *virtuel*.

**5. Un cycle réel peut se reproduire indéfiniment.** — C'est ici le lieu d'énoncer une hypothèse qui joue un rôle fondamental dans la constitution de la Thermodynamique :

**HYPOTHÈSE.** — Soit  $S$  un système et soit  $\Sigma$  l'ensemble des corps étrangers à ce système. Imaginons deux intervalles de temps égaux, l'un compris entre les instants  $t_0$  et  $t_1$ , l'autre compris entre les instants  $t'_0$  et  $t'_1$ . Supposons les conditions suivantes réalisées :

1° En deux instants correspondants quelconques des intervalles  $(t_0, t_1)$  et  $(t'_0, t'_1)$ , le système  $\Sigma$  est dans le même état.

2° Aux instants  $t_0$  et  $t'_0$ , le système  $S$  est dans le même état et animé des mêmes vitesses.

Nous admettrons que, dans ces conditions, en deux instants correspondants quelconques des intervalles  $(t_0, t_1)$  et  $(t'_0, t'_1)$ , le système  $S$  est dans le même état.

Cette hypothèse peut s'énoncer sous une forme moins précise peut-être, mais plus brève, en disant que :

*La modification subie par le système S dans l'intervalle de temps  $(t_0, t_1)$  est déterminée si l'on connaît : 1° l'état des corps extérieurs  $\Sigma$  à tout instant de l'intervalle  $(t_0, t_1)$ ; 2° l'état et les vitesses du système S à l'instant  $t_0$ .*

Nous ajouterons qu'à l'instant  $t$ , l'état des systèmes  $\Sigma$  et S peut être défini seulement aux variables près qui fixent la position absolue dans l'espace de l'ensemble de ces deux systèmes.

Considérons un cycle fermé réellement, décrit par le système S. Pendant le parcours de ce cycle fermé, les corps extérieurs  $\Sigma$  ont passé par une suite d'états. A la fin de ce cycle, le système S a repris le même état et les mêmes vitesses qu'au début. Lorsque ce cycle a achevé d'être décrit, faisons reprendre de nouveau aux corps  $\Sigma$  la suite d'états par laquelle ils ont passé durant le parcours de ce cycle. D'après l'hypothèse précédente, le système S décrira de nouveau le cycle.

Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

*Un cycle fermé réel peut être indéfiniment reproduit identique à lui-même POURVU QUE L'ON PUISSE DISPOSER ARBITRAIREMENT DES CORPS EXTÉRIEURS AU SYSTÈME.*

#### 4. Modifications adiabatiques, exothermiques, endothermiques.

— Considérons un système qui subit une modification infiniment petite, réelle ou virtuelle, sous l'influence de certains autres systèmes. Par l'effet de cette transformation, le système dégage une quantité de chaleur  $dQ$ ; les forces d'inertie (I<sup>re</sup> Partie, Chap. III, n° 3) effectuent un travail  $d\tau$ . Si la quantité

$$(1) \quad d\mathfrak{Q} = dQ - \frac{r}{E} d\tau$$

est égale à 0, la modification infiniment petite considérée est dite *adiabatique*.

*Une modification finie est dite adiabatique* si toutes les modifications infiniment petites qui la composent sont adiabatiques.

## Posons

$$(2) \quad \mathfrak{Q} = Q - \frac{\tau}{E},$$

$Q$  étant la quantité de chaleur dégagée dans une modification et  $\tau$  le travail des forces d'inertie durant cette modification.

Nous donnerons à la quantité  $\mathfrak{Q}$  le nom d'*effet calorifique total de la modification*.

Nous voyons sans peine que l'effet calorifique total d'une modification adiabatique est toujours égal à 0. La réciproque de cette proposition n'est pas exacte. L'effet calorifique total d'une modification finie peut être égal à 0, sans que l'effet calorifique de chacune des modifications élémentaires qui composent cette modification finie soit égal à 0, et, partant, sans que la modification finie soit adiabatique.

Selon que l'effet calorifique total d'une modification sera *positif*, *nul* ou *négalif*, la modification sera dite *exothermique*, *athermique* ou *endothermique*.

Ce que nous venons de dire s'applique aussi bien aux modifications virtuelles qu'aux modifications réelles; pour une modification réelle infiniment petite, nous avons

$$d\tau = - d\mathfrak{C},$$

$\mathfrak{C}$  étant la force vive du système. L'effet calorifique total d'une modification finie et *réelle* est donc défini par l'égalité

$$(2 \text{ bis}) \quad \mathfrak{Q} = Q + \frac{1}{E} (\mathfrak{C}_1 - \mathfrak{C}_0),$$

$\mathfrak{C}_0$  étant la valeur de la force vive du système au début de la modification et  $\mathfrak{C}_1$  la valeur de la même force vive à la fin de la modification.

Considérons un cycle.

L'effet calorifique de chacune des modifications élémentaires qui constituent ce cycle est défini par l'égalité

$$d\mathfrak{Q} = dQ - \frac{1}{E} d\tau,$$

qui peut encore s'écrire [1<sup>re</sup> Partie, Chap. III, *Égalité* (16)]

$$E d\mathfrak{Q} = d\mathfrak{E} - E dU.$$

En intégrant cette égalité pour le cycle tout entier, et en remarquant que l'énergie interne  $U$  du système reprend, à la fin du cycle, la même valeur qu'au commencement, nous trouvons

$$(3) \quad E\mathfrak{Q} = \mathfrak{E}.$$

*L'effet calorifique total d'un cycle fermé, réel ou virtuel, est équivalent au travail total effectué, durant le parcours du cycle, par toutes les actions extérieures qui agissent sur le système.*

Ce théorème nous sera utile au Chapitre suivant.

§. *Modifications isothermiques. Cycle de Carnot.* — On peut fort bien imaginer qu'un système, en chacun des états qu'il traverse au cours d'une modification, ait, en tous ses points, la même température  $\mathfrak{S}$ , lue sur un thermomètre quelconque; cette température peut d'ailleurs varier de l'un des états traversés dans cette modification à l'état suivant.

Lorsque la température est la même non seulement en tous les points du système pris dans chacun des états dont la suite constitue une modification réelle ou virtuelle, mais encore dans tous les états de cette suite, la modification est dite *isothermique*.

Imaginons un cycle soumis aux conditions suivantes :

1° Ce cycle est composé exclusivement de modifications adiabatiques et de modifications isothermiques ;

2° Les modifications isothermiques qui figurent dans ce cycle sont toutes relatives à deux températures différentes,  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ ,  $\mathfrak{S}'$  étant supérieur à  $\mathfrak{S}$ .

Un tel cycle se nomme *cycle de Carnot décrit entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$* .

D'après cette définition, un cycle de Carnot peut être réel ou virtuel.



Si un même système décrit successivement plusieurs cycles de Carnot, identiques ou non, mais entre les mêmes températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ , il est évident, d'après la définition précédente, que l'ensemble de ces cycles peut être regardé comme un cycle de Carnot unique, décrit entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ .

Soient  $C_1, C_2, \dots, C_n$  ces cycles de Carnot successifs. Soit  $\Gamma$  le cycle de Carnot formé par leur ensemble.

Soient  $\mathfrak{Q}_1, \mathfrak{Q}_2, \dots, \mathfrak{Q}_n$  l'effet calorifique total des modifications produites à la température  $\mathfrak{S}$  dans chacun des cycles  $C_1, C_2, \dots, C_n$ ; soit  $\mathfrak{Q}$  l'effet calorifique total des modifications produites à la température  $\mathfrak{S}$  dans le cycle  $\Gamma$ .

Soient, de même,  $\mathfrak{Q}'_1, \mathfrak{Q}'_2, \dots, \mathfrak{Q}'_n$  l'effet calorifique total des modifications produites à la température  $\mathfrak{S}'$  dans chacun des cycles  $C'_1, C'_2, \dots, C'_n$ ; soit  $\mathfrak{Q}'$  l'effet calorifique total des modifications produites à la température  $\mathfrak{S}'$  dans le cycle  $\Gamma$ .

Nous aurons évidemment

$$(4) \quad \begin{cases} \mathfrak{Q} = \mathfrak{Q}_1 + \mathfrak{Q}_2 + \dots + \mathfrak{Q}_n, \\ \mathfrak{Q}' = \mathfrak{Q}'_1 + \mathfrak{Q}'_2 + \dots + \mathfrak{Q}'_n. \end{cases}$$

**6. Modifications simultanées indépendantes. Généralisation du cycle de Carnot.** — Soit un système complexe  $\sigma$ , formé par un certain système  $S$  et par des corps  $\Sigma$  étrangers à ce système. Ce système  $\sigma$  est isolé dans l'espace. Pendant le temps compris entre les instants  $t_0, t_1$ , le système  $S$  éprouve une certaine modification  $M$ .

Soit, de même, un système complexe  $\sigma'$ , formé par un certain système  $S'$  et par des corps  $\Sigma'$  étrangers à ce système. Ce système  $\sigma'$  est isolé dans l'espace. Pendant le temps compris entre les instants  $t'_0, t'_1$ , le système  $S'$  éprouve une modification  $M'$ .

Supposons que l'on ait

$$t_1 - t_0 = t'_1 - t'_0.$$

Imaginons maintenant qu'à un instant quelconque  $\tau_0$ , on place, dans l'espace, le système  $\sigma$  dans l'état et avec les vitesses qu'il présentait à l'instant  $t_0$ , le système  $\sigma'$  dans l'état et avec les vitesses qu'il pré-

sentait à l'instant  $t_0$ , ces deux systèmes  $\sigma$ ,  $\sigma'$  étant infiniment éloignés l'un de l'autre.

Nous admettrons l'hypothèse suivante :

**HYPOTHÈSE.** — *Chacun des deux systèmes  $\sigma$ ,  $\sigma'$  se modifiera comme s'il était isolé dans l'espace.*

Si l'on combine cette hypothèse avec l'hypothèse énoncée au n° 3, on voit sans peine que, *dans un intervalle de temps*

$$\tau_1 - \tau_0 = t_1 - t_0 = t'_1 - t'_0,$$

*le système S éprouvera précisément la modification M et le système S' la modification M'.*

Nous dirons alors que *les modifications M et M' sont effectuées d'une manière simultanée et indépendante.*

On voit sans peine, en vertu des principes posés dans la première Partie de ce travail, que la quantité de chaleur dégagée par le système complexe (S, S') pendant l'intervalle de temps  $(\tau_0, \tau_1)$  est la somme de la quantité de chaleur dégagée par le système S subissant, en l'absence du système  $\sigma'$ , la modification M, et de la quantité de chaleur dégagée par le système S' subissant, en l'absence du système  $\sigma$ , la modification M'. Des propositions analogues peuvent s'énoncer du travail effectué par les actions que le système (S, S') subit de la part des corps étrangers ( $\Sigma, \Sigma'$ ); du travail des forces d'inertie appliquées au système (S, S'); enfin de l'effet calorifique total de l'ensemble des deux modifications M, M'.

Si deux cycles fermés C, C<sub>1</sub> sont décrits simultanément et d'une manière indépendante par deux systèmes S et S<sub>1</sub>, le système (S, S<sub>1</sub>) décrit évidemment un cycle fermé.

Supposons que les deux cycles C et C<sub>1</sub> soient deux cycles de Carnot décrits entre les mêmes températures  $\vartheta$  et  $\vartheta'$ . Si l'isotherme décrite par le système S à la température  $\vartheta$  et l'isotherme décrite par le système S<sub>1</sub> à la même température  $\vartheta$  sont simultanées; si, de même, les isothermes que les systèmes S et S<sub>1</sub> décrivent à la température  $\vartheta'$  sont simultanées, le système (S, S<sub>1</sub>), lui aussi, décrira un cycle de Carnot

entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ . En dehors de ce cas, le cycle fermé décrit par le système  $(S, S_1)$  ne sera pas, en général, un cycle de Carnot.

Néanmoins, par une extension du mot cycle de Carnot, nous conviendrons de dire qu'un système complexe  $(S, S_1)$  décrit un cycle de Carnot  $\Gamma$  entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ , si les deux systèmes infiniment éloignés  $S, S_1$ , dont il se compose, décrivent, entre les mêmes températures  $\mathfrak{S}, \mathfrak{S}'$ , deux cycles de Carnot simultanés et indépendants  $C, C_1$ .

Soient  $\mathfrak{Q}, \mathfrak{Q}_1$  les valeurs de l'effet calorifique total des modifications décrites à la température  $\mathfrak{S}$  dans chacun des deux cycles  $C, C_1$ . Soient, de même,  $\mathfrak{Q}', \mathfrak{Q}'_1$  les valeurs de l'effet calorifique total des modifications décrites à la température  $\mathfrak{S}'$  dans chacun des deux cycles  $C, C_1$ .

Par définition, nous dirons que la quantité

$$(5) \quad \gamma = \mathfrak{Q} + \mathfrak{Q}_1$$

est l'effet calorifique total des modifications produites à la température  $\mathfrak{S}$  dans le cycle  $\Gamma$ ; et que la quantité

$$(5 \text{ bis}) \quad \gamma' = \mathfrak{Q}' + \mathfrak{Q}'_1$$

est l'effet calorifique total des modifications produites à la température  $\mathfrak{S}'$  dans le cycle  $\Gamma$ .

Naturellement, le nom de cycle de Carnot décrit entre les températures  $\mathfrak{S}, \mathfrak{S}'$  s'étendrait également à l'ensemble de  $n$  cycles de Carnot simultanés, indépendants, décrits entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ .

*7. Des modifications qui sont une suite d'états d'équilibre.* — Lorsqu'un système est en équilibre dans un certain état, il persiste indéfiniment dans cet état, il ne se transforme pas, il semble donc qu'on ne peut, sans contradiction, parler de *modification réelle formée par une suite d'états d'équilibre*; en réalité, on peut donner à ces mots un sens logique.

Un état du système est défini, rappelons-le, par la connaissance des

quantités

$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, a, b, \dots, l,$$

$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \dots, \frac{d\lambda}{dt}.$$

Considérons un système qui subit une transformation réelle. A un instant  $t$  de cette transformation, ce système est dans un état bien déterminé; les paramètres analogues à  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, a, b, \dots, l$ , qui définissent les propriétés des corps étrangers qui agissent sur le système, ont également des valeurs bien déterminées. Imaginons qu'à partir de l'instant  $t$ , on maintienne invariables ces dernières valeurs, en sorte que *les propriétés des corps étrangers au système demeurent indéfiniment ce qu'elles sont à l'instant  $t$* . Si, par suite de cette opération, le système persiste, lui aussi, dans l'état qu'il présentait à l'instant  $t$ , nous dirons qu'à cet instant  $t$ , il était en équilibre sous l'action des corps étrangers en présence desquels il se trouvait.

Or il serait évidemment impossible que les valeurs prises par les quantités

$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, a, b, \dots, l,$$

$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \dots, \frac{d\lambda}{dt},$$

à l'instant  $t$  conviennent encore à ces quantités pour tout instant postérieur à  $t$ , si l'on n'avait

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0, \quad \frac{d\beta}{dt} = 0, \quad \dots, \quad \frac{d\lambda}{dt} = 0.$$

Ainsi, pour qu'un certain état d'un système qui subit une transformation réelle puisse être dit état d'équilibre de ce système, il est nécessaire, mais non suffisant, que toutes les vitesses des divers points du système soient nulles dans cet état.

De cette proposition se conclut cette autre :

Considérons un système qui subit une modification réelle; peut-il se faire que l'état présenté par ce système à chaque instant puisse être regardé comme susceptible de devenir un état d'équilibre du système sous l'action des corps étrangers en présence desquels il se trouve, si

ces derniers conservaient indéfiniment les propriétés qu'ils possèdent au même instant? Pour cela, il est nécessaire, mais non suffisant, que l'on ait, pendant toute la durée de cette modification,

$$\frac{dx}{dt} = 0, \quad \frac{d\beta}{dt} = 0, \quad \dots, \quad \frac{d\lambda}{dt} = 0,$$

ou, en d'autres termes,

$$\alpha = \text{const.}, \quad \beta = \text{const.}, \quad \dots, \quad \lambda = \text{const.}$$

Cette proposition peut s'énoncer abrégativement de la manière suivante :

*Pour qu'une modification réelle soit une succession d'états d'équilibre, il est nécessaire, mais non suffisant, que tous les points du système gardent une position invariable dans l'espace pendant toute la durée de cette modification.*

Or est-il absurde d'admettre l'existence d'une modification durant laquelle tous les points du système gardent une position invariable? Évidemment non; on est parfois amené, en Physique, à imaginer de semblables modifications. Prenons, par exemple, un récipient renfermant un mélange d'hydrogène et de chlore; la combinaison se produit; une modification, un changement d'état a lieu; cependant, on peut fort bien admettre que la matière qui remplissait chacun des éléments de volume du récipient au début de la combinaison est demeurée dans le même élément de volume pendant toute la durée de la modification.

Les réserves que nous venons de faire ne portent que sur les modifications *réelles*; au cours d'une modification *virtuelle*, les valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$ , ...,  $\lambda$ , ne peuvent être regardées comme des fonctions du temps, en sorte que le raisonnement précédent ne s'applique plus. Il est bien vrai que si une modification virtuelle est une suite d'états d'équilibre, on doit avoir, pendant toute la modification,

$$u = 0, \quad v = 0, \quad \dots, \quad w = 0;$$

mais, comme on n'a pas

$$u = \frac{dx}{dt}, \quad v = \frac{d\beta}{dt}, \quad \dots, \quad w = \frac{d\lambda}{dt},$$

ces égalités n'empêchent nullement les quantités  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ , de changer de valeur au cours d'une telle modification.

D'ailleurs, il est évident qu'une succession quelconque, mais continue, d'états d'équilibre d'un système peut toujours être envisagée comme formant une modification virtuelle de ce système.

**8. Des modifications réversibles.** — Nous arrivons maintenant à l'une des notions les plus importantes et en même temps les plus délicates à définir de toute la Thermodynamique : la notion de *transformation réversible*.

Considérons, pour un même système, deux transformations réelles ou virtuelles  $S$  et  $S_1$ , douées des propriétés suivantes :

1° Chacun des états  $E$  de la transformation  $S$  correspond à un et un seul état  $E_1$  de la transformation  $S_1$  ;

2° Durant les transformations  $S$  et  $S_1$ , le système parcourt dans le même ordre les états qui se correspondent ; en particulier, l'état initial de la transformation  $S$  correspond à l'état initial de la transformation  $S_1$  ; l'état final de la transformation  $S$  correspond à l'état final de la transformation  $S_1$  ;

3° A deux états  $E, E'$ , infiniment voisins en la modification  $S$ , correspondent deux états  $E_1, E'_1$ , infiniment voisins en la modification  $S_1$  ;

4° Deux états correspondants  $E$  et  $E_1$  présentent les propriétés suivantes :

*a.* Les paramètres  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, a, b, \dots, l$ , qui déterminent les propriétés du système dans l'état  $E$ , sont infiniment voisins des paramètres  $\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, a_1, b_1, \dots, l_1$ , qui déterminent les propriétés du système dans l'état  $E_1$ .

*b.* Les quantités  $\frac{dx}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \dots, \frac{d\lambda}{dt}$  (ou  $u, v, \dots, w$ ), qui déterminent les vitesses réelles (ou virtuelles) du système dans l'état  $E$ , diffèrent infiniment peu des quantités  $\frac{dx_1}{dt}, \frac{d\beta_1}{dt}, \dots, \frac{d\lambda_1}{dt}$  (ou  $u_1, v_1, \dots, w_1$ ), qui

déterminent les vitesses réelles (ou virtuelles) du système dans l'état  $E_1$ .

c. Les quantités  $\frac{d^2x}{dt^2}$ ,  $\frac{d^2\beta}{dt^2}$ , ...,  $\frac{d^2\lambda}{dt^2}$  (ou  $u'$ ,  $v'$ , ...,  $w'$ ), qui déterminent les accélérations (réelles ou virtuelles) du système dans l'état  $E$ , diffèrent infiniment peu des quantités  $\frac{d^2x_1}{dt^2}$ ,  $\frac{d^2\beta_1}{dt^2}$ , ...,  $\frac{d^2\lambda_1}{dt^2}$  (ou  $u'_1$ ,  $v'_1$ , ...,  $w'_1$ ), qui déterminent les accélérations réelles (ou virtuelles) du système dans l'état  $E_1$ .

d. Les paramètres analogues à  $\alpha$ ,  $\beta$ , ...,  $\lambda$ ,  $a$ ,  $b$ , ...,  $l$ , qui déterminent les propriétés des corps extérieurs agissant sur le système, pendant qu'il se trouve dans l'état  $E$ , diffèrent infiniment peu des paramètres analogues à  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ , ...,  $\lambda_1$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ , ...,  $l_1$ , qui déterminent les propriétés des corps extérieurs agissant sur le système pendant qu'il se trouve dans l'état  $E_1$ .

De ces conditions relatives aux deux états  $E$  et  $E_1$ , il résulte que la force vive, les actions extérieures, les forces d'inertie, les coefficients calorifiques ont des valeurs infiniment peu différentes pour le système pris dans l'état  $E$  ou dans l'état  $E_1$ .

Les deux transformations  $S$  et  $S_1$ , dont nous venons de fixer les propriétés, constituent deux *transformations infiniment voisines*. Nous donnerons le nom de *transformation variable d'une manière continue* à une suite de transformations dont chacune est infiniment voisine de celle qui la précède et de celle qui la suit.

Soit  $\Sigma$  une transformation réelle ou virtuelle d'un système, cette transformation jouissant des propriétés suivantes :

1° Dans chacun des états qui la constituent, le système est en équilibre sous l'action des corps extérieurs en présence desquels il se trouve;

2° Si la modification est virtuelle, les quantités  $u$ ,  $v$ , ...,  $w$  et  $u'$ ,  $v'$ , ...,  $w'$ , sont supposées nulles dans tout son parcours;

3° Soient (A) l'état initial et (B) l'état final de la transformation  $\Sigma$ ; de (A) à (B), on peut passer par une transformation variable d'une manière continue, *réalisable* sous chacune de ses formes, et ayant pour forme limite la transformation *réelle ou virtuelle*  $\Sigma$ ;

4° De (B) en (A), on peut passer par une transformation  $S'$  variable d'une manière continue, *réalisable* sous chacune de ses formes,

et ayant pour forme limite la transformation *réelle ou virtuelle* que l'on obtient en parcourant la suite d'états d'équilibre  $\Sigma$ , en ordre inverse, de (B) en (A).

Une semblable transformation  $\Sigma$  se nomme une *transformation réversible*.

Une transformation réversible est-elle réalisable? Une transformation réversible étant une succession d'états d'équilibre, nous savons qu'il sera impossible de la réaliser, sauf peut-être dans un cas particulier que nous avons précisé au numéro précédent. Ainsi, en général, *une transformation réversible est une transformation purement virtuelle*.

On pourrait même se demander s'il est possible de constituer des modifications virtuelles qui soient réversibles; à cette question, nous répondrons en admettant l'hypothèse suivante :

**HYPOTHÈSE FONDAMENTALE.** — *Il existe des systèmes pour lesquels toute modification, réelle ou virtuelle, qui est une suite continue d'états d'équilibre, est une modification réversible.*

NOUS N'ÉTUDELERONS QUE LES SYSTÈMES QUI JOUISSENT DE CETTE PROPRIÉTÉ.

Il faut bien se garder de croire que ces systèmes-là existent seuls dans la nature; il est aisé de prouver le contraire; les cycles d'*hysteresis magnétique*, par exemple, sont des modifications non réversibles, bien que ce soient des suites continues d'états d'équilibre.

Établissons quelques propriétés des modifications réversibles qui nous seront utiles par la suite.

Si une modification réversible est réelle, comme elle est une succession d'états d'équilibre, on a, pendant toute la durée de cette modification,

$$\frac{dx}{dt} = 0, \quad \frac{d\beta}{dt} = 0, \quad \dots, \quad \frac{d\lambda}{dt} = 0;$$

on a donc aussi

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0, \quad \frac{d^2\beta}{dt^2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{d^2\lambda}{dt^2} = 0.$$



Si une modification réversible est virtuelle, par définition, on a, à chaque instant,

$$\begin{aligned} u = 0, & \quad v = 0, & \quad \dots, & \quad w = 0, \\ u' = 0, & \quad v' = 0, & \quad \dots, & \quad w' = 0. \end{aligned}$$

Ainsi, dans une modification réversible, réelle ou virtuelle, la force vive et les forces d'inertie sont constamment nulles.

Soient A, B, ..., L,  $\mathfrak{a}$ ,  $\mathfrak{b}$ , ...,  $\mathfrak{z}$  les actions extérieures auxquelles le système est soumis pendant qu'il se trouve dans un des états qui constituent la modification réversible  $\Sigma$ . Si le système parcourt cette modification de l'état (A) à l'état (B), les actions extérieures effectueront un travail

$$\Theta = \int_{(A)}^{(B)} (A \delta x + B \delta \beta + \dots + L \delta \lambda + \mathfrak{a} \delta a + \mathfrak{b} \delta b + \dots + \mathfrak{z} \delta l).$$

Si le système parcourt la même modification de (B) en (A), les actions extérieures effectueront un travail

$$\Theta' = \int_{(B)}^{(A)} (A \delta x + B \delta \beta + \dots + L \delta \lambda + \mathfrak{a} \delta a + \mathfrak{b} \delta b + \dots + \mathfrak{z} \delta l).$$

Les deux intégrales sont prises le long du même trajet  $\Sigma$ , en sorte que l'on a évidemment

$$\Theta + \Theta' = 0.$$

Or, d'après la définition d'une transformation variable d'une manière continue, le travail  $\bar{\epsilon}$ , effectué par les actions extérieures pendant que le système parcourt la modification réelle S, conduite de l'état (A) à l'état (B), a  $\Theta$  pour limite lorsque la modification S tend vers la modification réversible  $\Sigma$ ; le travail  $\bar{\epsilon}'$ , effectué par les actions extérieures pendant que le système parcourt la modification réelle S', conduite de l'état (B) à l'état (A), a  $\Theta'$  pour limite lorsque la modification S' tend vers la modification réversible  $\Sigma$  renversée.

Nous obtenons donc la proposition suivante :

*S et S' étant deux modifications réelles variables d'une manière*

*continue, inverses l'une de l'autre, qui ont pour limite commune une certaine modification réversible  $\Sigma$ , les travaux  $\tau$  et  $\tau'$ , effectués par les actions extérieures pendant que le système subit ces modifications, tendent vers des limites égales et de signe contraire lorsque les modifications S et S' tendent vers la modification  $\Sigma$ .*

Il suffit, dans le raisonnement précédent, de remplacer les actions extérieures

$$A, B, \dots, L, a, b, \dots, \xi$$

par les coefficients calorifiques

$$R_a, R_b, \dots, R_l, \alpha_a, \alpha_b, \dots, \alpha_l;$$

les mots : *travail des actions extérieures*, par les mots : *quantité de chaleur dégagée par le système*, pour obtenir la proposition suivante :

*Les quantités de chaleur Q et Q', dégagées par le système pendant qu'il subit les modifications S et S', tendent vers des limites égales et de signe contraire lorsque les modifications S et S' tendent vers la modification réversible  $\Sigma$ .*

Nous terminerons ces généralités sur les modifications réversibles par l'énoncé de deux hypothèses qui nous seront, par la suite, d'un grand usage.

PREMIÈRE HYPOTHÈSE. — *Si une transformation réversible  $\Sigma$  est isothermique, elle peut être regardée comme la limite commune de deux transformations S et S', inverses l'une de l'autre, variables d'une manière continue, constamment réelles et constamment isothermiques.*

SECONDE HYPOTHÈSE. — *Si une modification réversible  $\Sigma$  est adiabatique, elle peut être regardée comme la limite commune de deux transformations S et S', inverses l'une de l'autre, variables d'une manière continue, constamment réelles et constamment adiabatiques.*

## CHAPITRE II.

## LE THÉORÈME DE CARNOT ET LA TEMPÉRATURE ABSOLUE.

1. *Les hypothèses de Clausius et de Sir W. Thomson.* — Soient  $A, B, \dots, L, \mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \dots, \mathfrak{z}$  les forces et les influences extérieures qui agissent sur un système pris dans l'un des états dont la suite constitue un cycle de Carnot. Pendant une des modifications élémentaires

$$d\alpha, d\beta, \dots, d\lambda, da, db, \dots, dl$$

en lesquelles le cycle peut se décomposer, ces actions effectuent un travail

$$d\bar{\epsilon} = A dx + B d\beta + \dots + L d\lambda + \mathfrak{a} da + \mathfrak{b} db + \dots + \mathfrak{z} dl;$$

pendant le parcours du cycle entier, elles effectuent un travail

$$\bar{\epsilon} = \int (A dx + B d\beta + \dots + L d\lambda + \mathfrak{a} da + \mathfrak{b} db + \dots + \mathfrak{z} dl),$$

l'intégrale s'étendant au cycle entier.

Ce travail  $\bar{\epsilon}$  peut être positif, nul ou négatif.

Les cycles de Carnot pour lesquels  $\bar{\epsilon}$  est nul et les cycles de Carnot pour lesquels  $\bar{\epsilon}$  est négatif sont l'objet de deux hypothèses dont l'une est due à Clausius et l'autre à Sir W. Thomson.

**HYPOTHÈSE DE CLAUSIUS.** — *Si un système décrit un cycle de Carnot RÉEL entre les températures  $\mathfrak{z}$  et  $\mathfrak{z}'$  ( $\mathfrak{z}'$  étant supérieur à  $\mathfrak{z}$ ); si les actions extérieures auxquelles ce système est soumis effectuent, dans le parcours du cycle, un travail total égal à 0, il n'est pas possible que la modification isothermique produite à la température  $\mathfrak{z}$  soit endothermique, ni que la modification isothermique produite à la température  $\mathfrak{z}'$  soit exothermique.*

**HYPOTHÈSE DE SIR W. THOMSON.** — *Si un système décrit un cycle*

*de Carnot RÉEL entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$  ( $\mathfrak{S}'$  étant supérieur à  $\mathfrak{S}$ ); si les actions extérieures auxquelles le système est soumis effectuent, dans le parcours du cycle, un travail total négatif, il est impossible que la modification isothermique produite à la température  $\mathfrak{S}$  soit endothermique.*

Ce n'est pas ici le lieu d'indiquer de quelle manière Clausius et Sir W. Thomson ont été amenés à énoncer ces hypothèses, ni de rappeler les discussions soutenues par Clausius contre les physiciens qui en niaient l'exactitude. Dans les Traités classiques de Thermodynamique, on donne ordinairement ces deux hypothèses comme équivalentes et comme également capables de servir de base à la démonstration de Carnot; pour nous, nous les regarderons comme distinctes et les emploierons toutes deux dans notre exposé.

**2. Addition aux hypothèses de Clausius et de Sir W. Thomson.** — A ces deux hypothèses, nous allons faire une addition essentielle, que nous énoncerons de la manière suivante :

**HYPOTHÈSE ADDITIONNELLE.** — *Si un cycle de Carnot, décrit entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$  ( $\mathfrak{S}'$  étant supérieur à  $\mathfrak{S}$ ), EST RÉEL ET N'EST PAS RÉVERSIBLE; si, dans le parcours de ce cycle, les actions extérieures effectuent un travail nul ou négatif, la modification isothermique produite à la température  $\mathfrak{S}$  ne peut pas être athermique.*

Combinée avec les hypothèses de Clausius et de Sir W. Thomson, cette hypothèse additionnelle fournit la proposition suivante :

*Parmi tous les cycles de Carnot, décrits entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$  ( $\mathfrak{S}'$  étant supérieur à  $\mathfrak{S}$ ), qui sont RÉELS ET NON RÉVERSIBLES, considérons ceux durant le parcours desquels les actions extérieures effectuent un travail nul ou négatif; pour tous ces cycles, la modification isothermique produite à la température  $\mathfrak{S}$  est exothermique.*

Les hypothèses que nous venons d'énoncer ne sont pas susceptibles d'une vérification expérimentale directe. Combinées avec d'autres

hypothèses, plus ou moins nombreuses, elles forment le point de départ des théories dont les conséquences éloignées peuvent seules être soumises au contrôle de l'expérience. Une remarque analogue s'appliquerait d'ailleurs à presque toutes les hypothèses que l'on rencontre en Physique.

**3. Diverses espèces de cycles de Carnot.** — Prenons tous les cycles de Carnot virtuels que l'on peut concevoir; parmi ces cycles, cherchons à distinguer tous ceux dont les propriétés sont compatibles d'une part avec le principe de la conservation de l'Énergie, d'autre part avec les trois hypothèses que nous venons d'indiquer.

Parmi tous les cycles de Carnot ainsi distingués se trouveront assurément tous ceux qui sont réalisables et non réversibles. Les propriétés qui appartiennent à tous les cycles ainsi distingués appartiendront en particulier à tous les cycles réalisables et non réversibles.

*Jusqu'à nouvel ordre, nous excluons de nos recherches les cycles de Carnot réels, non réversibles, décrits entre les températures  $\mathfrak{z}$  et  $\mathfrak{z}'$ , correspondant à un travail positif des actions extérieures, et pour lesquels l'effet thermique produit à la température  $\mathfrak{z}$  est égal à 0.*

Soient toujours  $\mathfrak{z}$  et  $\mathfrak{z}'$  les deux températures entre lesquelles est décrit un cycle de Carnot,  $\mathfrak{z}'$  étant supérieur à  $\mathfrak{z}$ . Soient  $\mathfrak{q}$  l'effet calorifique total de la modification isothermique produite à la température  $\mathfrak{z}$  et  $\mathfrak{q}'$  l'effet calorifique total de la modification isothermique produite à la température  $\mathfrak{z}'$ . Les modifications, autres que ces deux-là, dont se compose le cycle sont adiabatiques, en sorte que l'effet calorifique total du cycle se réduit à  $(\mathfrak{q} + \mathfrak{q}')$ .

Les actions extérieures auxquelles le système est soumis effectuent, pendant le parcours du cycle, un travail total  $\mathfrak{e}$ .

Le principe de la conservation de l'Énergie nous donne [Chap. I, égalité (3)]

$$(1) \quad \mathfrak{e} = E(\mathfrak{q} + \mathfrak{q}').$$

De là, les propriétés suivantes :

1° Si le travail  $\bar{\epsilon}$  est nul, les deux quantités  $\mathcal{Q}$  et  $\mathcal{Q}'$  sont de signe contraire et de même valeur absolue ;

2° Si le travail  $\bar{\epsilon}$  est positif, il y a au moins l'une des deux quantités  $\mathcal{Q}$  et  $\mathcal{Q}'$  qui est positive, et, s'il n'y en a qu'une, elle est la plus grande en valeur absolue ;

3° Si le travail  $\bar{\epsilon}$  est négatif, il y a au moins l'une des deux quantités  $\mathcal{Q}$  et  $\mathcal{Q}'$  qui est négative, et, s'il n'y en a qu'une, elle est la plus grande en valeur absolue.

Ces propositions résultent de l'application aux cycles de Carnot considérés du principe de la conservation de l'Énergie.

Appliquons-leur maintenant les deux hypothèses de Clausius et de Sir W. Thomson, énoncées au n° 1, et l'hypothèse additionnelle, énoncée au n° 2. Nous serons conduit à la conclusion suivante :

Si le travail externe est nul ou négatif, la quantité  $\mathcal{Q}$  est assurément positive ; si le travail externe est positif, la quantité  $\mathcal{Q}$  est positive ou négative, mais n'est assurément pas nulle.

De ces propositions il est aisé de conclure que tout cycle de Carnot réalisable qui n'est pas uniquement une succession d'états d'équilibre rentre dans l'une des catégories de la classification suivante :

1° Le travail  $\bar{\epsilon}$  effectué par les actions extérieures est nul ;  $\mathcal{Q}$  est positif ;  $\mathcal{Q}'$  est négatif et égal à  $\mathcal{Q}$  en valeur absolue ;

2° Le travail  $\bar{\epsilon}$  effectué par les actions extérieures est négatif ;  $\mathcal{Q}$  est positif ;  $\mathcal{Q}'$  est négatif et supérieur à  $\mathcal{Q}$  en valeur absolue ;

3° Le travail  $\bar{\epsilon}$  effectué par les actions extérieures est positif, trois cas peuvent alors se distinguer :

a.  $\mathcal{Q}$  est positif ;  $\mathcal{Q}'$  est positif ou nul ;

b.  $\mathcal{Q}$  est positif ;  $\mathcal{Q}'$  est négatif et inférieur à  $\mathcal{Q}$  en valeur absolue ;

c.  $\mathcal{Q}$  est négatif ;  $\mathcal{Q}'$  est positif et supérieur à  $\mathcal{Q}$  en valeur absolue.

Cette classification est résumée dans le Tableau suivant :

Cycles de premier genre : $\bar{\epsilon} = 0$ .....	$\mathcal{Q} > 0$	$\mathcal{Q}' < 0$
Cycles de deuxième genre : $\bar{\epsilon} < 0$ .....	$\mathcal{Q} > 0$	$\mathcal{Q}' < 0$
Cycles de troisième genre : $\bar{\epsilon} > 0$	{	Espèce a.... $\mathcal{Q} > 0$
		$\mathcal{Q}' \geq 0$
		Espèce b.... $\mathcal{Q} > 0$
		$\mathcal{Q}' < 0$
		Espèce c.... $\mathcal{Q} < 0$
		$\mathcal{Q}' > 0$

Proposons-nous maintenant de comparer les valeurs que prend pour ces différents cycles, le rapport

$$\rho = \frac{\mathcal{Q} + \mathcal{Q}'}{\mathcal{Q}}.$$

( $\mathcal{Q} + \mathcal{Q}'$ ) étant nul pour les cycles de premier genre, négatif pour les cycles de deuxième genre, positif pour les cycles de troisième genre, ainsi que le montre l'équation (2), on voit que le rapport  $\rho$  a, pour les diverses catégories de cycles, le signe suivant :

Cycles de premier genre .....	$\rho = 0$
Cycles de deuxième genre .....	$\rho < 0$
Cycles de troisième genre	{
	Espèce a..... $\rho > 0$
	Espèce b..... $\rho > 0$
	Espèce c..... $\rho < 0$

4. *Théorème de Carnot.* — L'inspection du Tableau précédent nous montre d'abord que le rapport  $\rho$  est plus petit pour un cycle quelconque de troisième genre et d'espèce c que pour un cycle quelconque de premier genre, et aussi que pour un cycle quelconque de troisième genre et d'espèce a ou d'espèce b.

Nous allons démontrer maintenant que, si l'on considère deux cycles de Carnot, décrits entre les mêmes températures  $\mathcal{Z}$  et  $\mathcal{Z}'$ , l'un de troisième genre et d'espèce c, l'autre de deuxième genre, le rapport  $\rho$  n'est assurément pas plus grand pour le premier que pour le second, ces cycles étant supposés, bien entendu, soumis au principe de la conservation de l'Énergie et aux trois hypothèses précédemment énoncées.

Une démonstration rigoureuse de ce théorème exige que nous distinguions différents cas.

Soient  $C_1$  le premier cycle et  $C_2$  le second cycle. Soient  $T_1, T_2$  les durées de ces deux cycles; nous commencerons par distinguer deux cas selon que les périodes  $T_1, T_2$  sont ou ne sont pas commensurables.

1° Le rapport  $\frac{T_2}{T_1}$  est commensurable.

Nous poserons

$$(2) \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1},$$

$\mu_1, \mu_2$  étant deux nombres entiers que nous pouvons supposer premiers entre eux.

Soient  $\varepsilon_1, \varrho_1, \varrho'_1, \rho_1$  les quantités analogues à  $\varepsilon, \varrho, \varrho', \rho$ , qui correspondent au cycle  $C_1$ ; soient  $\varepsilon_2, \varrho_2, \varrho'_2, \rho_2$  les quantités analogues à  $\varepsilon, \varrho, \varrho', \rho$ , qui correspondent au cycle  $C_2$ . Nous savons que l'on a

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 > 0, & \quad \varrho_1 < 0, & \quad \varrho'_1 > 0, \\ \varepsilon_2 < 0, & \quad \varrho_2 > 0, & \quad \varrho'_2 < 0. \end{aligned}$$

Nous distinguerons deux cas secondaires, selon que les quantités  $\varepsilon_1$  et  $|\varepsilon_2|$  sont ou ne sont pas commensurables.

A. *Le rapport  $\frac{|\varepsilon_2|}{\varepsilon_1}$  est commensurable.*

Nous poserons

$$(3) \quad \frac{|\varepsilon_2|}{\varepsilon_1} = \frac{m_2}{m_1},$$

$m_1, m_2$  étant deux nombres entiers que nous pouvons supposer premiers entre eux.

Posons

$$(4) \quad \begin{cases} N_1 = m_1 \mu_1, \\ N_2 = m_2 \mu_2. \end{cases}$$

Considérons  $N_1$  cycles identiques au cycle  $C_1$ , décrits simultanément et d'une manière indépendante. Leur ensemble formera un cycle de Carnot unique  $\gamma_1$ , dont la durée sera  $T_1$ , qui sera décrit entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ , et pour lequel les quantités analogues à  $\varepsilon, \varrho, \varrho'$  auront les valeurs [Chap. I, égalités (5) et (5 bis)]

$$N_1 \varepsilon_1, \quad N_1 \varrho_1, \quad N_1 \varrho'_1.$$

Le cycle  $\gamma_1$  peut être reproduit  $\mu_2$  fois de suite (Chap. I, n° 5).

Ces  $\mu_2$  cycles  $\gamma_1$  successifs pourront être considérés comme un cycle de Carnot unique  $\Gamma_1$ , décrit entre les températures  $\mathfrak{S}, \mathfrak{S}'$ , de durée

$$(5) \quad \Theta_1 = \mu_2 T_1,$$



et pour lequel les quantités analogues à  $\mathfrak{e}$ ,  $\mathfrak{Q}$ ,  $\mathfrak{Q}'$  auront pour valeurs

$$\mu_2 N_1 \mathfrak{e}_1, \quad \mu_2 N_1 \mathfrak{Q}_1, \quad \mu_2 N_1 \mathfrak{Q}'_1.$$

Considérons, d'autre part,  $N_2$  cycles identiques au cycle  $\Gamma_2$ , décrits simultanément et d'une manière indépendante. Leur ensemble formera un cycle de Carnot unique  $\gamma_2$ , décrit entre les températures  $\mathfrak{z}$  et  $\mathfrak{z}'$ , de durée  $T_2$ , et pour lequel les quantités analogues à  $\mathfrak{e}$ ,  $\mathfrak{Q}$ ,  $\mathfrak{Q}'$  auront les valeurs

$$N_2 \mathfrak{e}_2, \quad N_2 \mathfrak{Q}_2, \quad N_2 \mathfrak{Q}'_2.$$

Le cycle  $\gamma_2$  peut être reproduit  $\mu_1$  fois de suite. Ces  $\mu_1$  cycles  $\gamma_2$  successifs pourront être considérés comme un cycle de Carnot unique  $\Gamma_2$ , décrit entre les températures  $\mathfrak{z}$  et  $\mathfrak{z}'$ , de durée

$$(5 \text{ bis}) \quad \Theta_2 = \mu_1 T_2,$$

et pour lequel les quantités analogues à  $\mathfrak{e}$ ,  $\mathfrak{Q}$ ,  $\mathfrak{Q}'$  auront pour valeurs

$$\mu_1 N_2 \mathfrak{e}_2, \quad \mu_1 N_2 \mathfrak{Q}_2, \quad \mu_1 N_2 \mathfrak{Q}'_2.$$

Les égalités (2), (5) et (5 bis) nous apprennent que la durée  $\Theta_1$  du cycle  $\Gamma_1$  est égale à la durée  $\Theta_2$  du cycle  $\Gamma_2$ ; on peut donc supposer que l'on décrive ces deux cycles simultanément et d'une manière indépendante. Leur ensemble formera un nouveau cycle de Carnot réel  $\Gamma$ , décrit entre les températures  $\mathfrak{z}$  et  $\mathfrak{z}'$ , et pour lequel les quantités analogues à  $\mathfrak{e}$ ,  $\mathfrak{Q}$ ,  $\mathfrak{Q}'$  auront pour valeurs

$$\mathfrak{e} = \mu_2 N_1 \mathfrak{e}_1 + \mu_1 N_2 \mathfrak{e}_2,$$

$$\mathfrak{Q} = \mu_2 N_1 \mathfrak{Q}_1 + \mu_1 N_2 \mathfrak{Q}_2,$$

$$\mathfrak{Q}' = \mu_2 N_1 \mathfrak{Q}'_1 + \mu_1 N_2 \mathfrak{Q}'_2.$$

En vertu des égalités (4), ces égalités peuvent s'écrire

$$(6) \quad \begin{cases} \mathfrak{e} = \mu_1 \mu_2 (m_2 \mathfrak{e}_1 + m_1 \mathfrak{e}_2), \\ \mathfrak{Q} = \mu_1 \mu_2 (m_2 \mathfrak{Q}_1 + m_1 \mathfrak{Q}_2), \\ \mathfrak{Q}' = \mu_1 \mu_2 (m_2 \mathfrak{Q}'_1 + m_1 \mathfrak{Q}'_2). \end{cases}$$

En vertu de l'égalité (3), la première des égalités (6) devient

$$\bar{\epsilon} = 0.$$

Le cycle  $\Gamma$  est donc un cycle *réel, non réversible*, de premier genre. D'après l'hypothèse de Clausius, indiquée au n° 1, et l'hypothèse complémentaire, énoncée au n° 2, la quantité  $\mathcal{Q}$  doit être positive; en vertu de la deuxième égalité (6), cette dernière condition devient

$$m_2 \mathcal{Q}_1 + m_1 \mathcal{Q}_2 > 0$$

ou bien

$$\frac{m_1}{|\mathcal{Q}_1|} > \frac{m_2}{\mathcal{Q}_2}.$$

Mais on a, d'après l'égalité (3),

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\bar{\epsilon}_1}{|\bar{\epsilon}_2|}.$$

On a donc

$$\frac{\bar{\epsilon}_1}{|\mathcal{Q}_1|} > \frac{|\bar{\epsilon}_2|}{\mathcal{Q}_2}$$

ou bien

$$\frac{\bar{\epsilon}_1}{\mathcal{Q}_1} < \frac{\bar{\epsilon}_2}{\mathcal{Q}_2}.$$

D'autre part, l'égalité (1) donne

$$\bar{\epsilon}_1 = E(\mathcal{Q}_1 + \mathcal{Q}'_1),$$

$$\bar{\epsilon}_2 = E(\mathcal{Q}_2 + \mathcal{Q}'_2).$$

L'inégalité précédente devient donc

$$\frac{\mathcal{Q}_1 + \mathcal{Q}'_1}{\mathcal{Q}_1} < \frac{\mathcal{Q}_2 + \mathcal{Q}'_2}{\mathcal{Q}_2}$$

ou

$$(7) \quad \rho_1 < \rho_2.$$

B. Le rapport  $\frac{|\bar{e}_2|}{\bar{e}_1}$  est incommensurable.

Soient  $m_1, m_2$  deux nombres entiers, premiers entre eux, tels que l'on ait

$$(8) \quad \frac{m_2}{m_1} = \frac{|\bar{e}_2|}{\bar{e}_1} - \varepsilon.$$

$\varepsilon$  étant une quantité positive que l'on peut prendre aussi petite que l'on veut.

Construisons le cycle  $\Gamma$  comme dans le cas précédent.

Nous aurons encore, pour ce cycle,

$$(6) \quad \begin{cases} \bar{e} = \mu_1 \mu_2 (m_2 \bar{e}_1 + m_1 \bar{e}_2), \\ \mathfrak{Q} = \mu_1 \mu_2 (m_2 \mathfrak{Q}_1 + m_1 \mathfrak{Q}_2), \\ \mathfrak{Q}' = \mu_1 \mu_2 (m_2 \mathfrak{Q}'_1 + m_1 \mathfrak{Q}'_2). \end{cases}$$

La première égalité (6), jointe à l'égalité (8), donne

$$\bar{e} = -\varepsilon m_1 \mu_1 \mu_2 \bar{e}_1.$$

$\bar{e}$  étant négatif, le cycle  $\Gamma$  est un cycle de Carnot *réel, non réversible*, de deuxième genre. L'hypothèse de Sir W. Thomson, énoncée au n° 1, et l'hypothèse additionnelle, énoncée au n° 2, nous apprennent que la quantité  $\mathfrak{Q}$  est forcément positive, condition qui s'écrit, en vertu de la deuxième égalité (6),

$$m_2 \mathfrak{Q}_1 + m_1 \mathfrak{Q}_2 > 0$$

ou bien

$$\frac{m_1}{|\mathfrak{Q}_1|} > \frac{m_2}{\mathfrak{Q}_2}.$$

Mais l'égalité (8) donne

$$m_2 \bar{e}_1 = m_1 |\bar{e}_2| - \varepsilon m_1 \bar{e}_1;$$

on a donc

$$\frac{\bar{e}_1}{|\mathfrak{Q}_1|} > \frac{|\bar{e}_2|}{\mathfrak{Q}_2} - \varepsilon \frac{\bar{e}_1}{\mathfrak{Q}_2}.$$

$\varepsilon$  est une quantité positive qui peut être prise aussi petite que l'on

veut. L'inégalité précédente exige donc que l'on ait

$$\frac{\tau_1}{|\mathcal{Q}_1|} > \frac{|\tau_2|}{\mathcal{Q}_2}$$

ou bien

$$\frac{\tau_1}{\mathcal{Q}_1} < \frac{\tau_2}{\mathcal{Q}_2}.$$

L'égalité (1) donnant d'ailleurs

$$\tau_1 = E(\mathcal{Q}_1 + \mathcal{Q}'_1),$$

$$\tau_2 = E(\mathcal{Q}_2 + \mathcal{Q}'_2),$$

on voit que l'on a

$$\frac{\mathcal{Q}_1 + \mathcal{Q}'_1}{\mathcal{Q}_1} < \frac{\mathcal{Q}_2 + \mathcal{Q}'_2}{\mathcal{Q}_2}$$

ou

$$(9) \quad \rho_1 \leq \rho_2.$$

2<sup>o</sup> Le rapport  $\frac{T_2}{T_1}$  est incommensurable.

Imaginons que le cycle  $C_2$  soit l'une des formes d'un cycle de Carnot  $\mathcal{C}_2$ , variable d'une manière continue, toujours réel et constamment décrit entre les températures  $\mathcal{S}$  et  $\mathcal{S}'$ ; évidemment, on a toujours le droit de faire cette supposition.

Lorsque le cycle  $\mathcal{C}_2$  varie d'une manière continue, sa durée  $T_2$  demeure constante ou varie d'une manière continue; évidemment, on a toujours le droit de choisir les variations du cycle  $\mathcal{C}_2$  de telle manière que sa durée  $T_2$  ne demeure pas constante.

Lorsque le cycle  $\mathcal{C}_2$  varie d'une manière continue, les quantités  $\tau_2$ ,  $\mathcal{Q}_2$ ,  $\mathcal{Q}'_2$  varient d'une manière continue; comme pour le cycle particulier  $C_2$  aucune de ces trois quantités n'est égale à zéro, nous pouvons toujours limiter les variations du cycle  $\mathcal{C}_2$ , de part et d'autre de la forme  $C_2$ , de telle sorte que nous ayons constamment

$$\tau_2 < 0, \quad \mathcal{Q}_2 < 0, \quad \mathcal{Q}'_2 < 0.$$

Le cycle  $\mathcal{C}_2$  sera alors constamment un cycle de second genre.

De plus, tant que le cycle  $\mathcal{C}_2$  variera d'une manière continue, le rapport  $\varphi_2$  variera d'une manière continue.

Or nous savons que, si l'on considère un des cycles  $\mathcal{C}_2$  dont la durée  $T_2$  est commensurable avec la durée  $T_1$  du cycle  $\mathcal{C}_1$ , on aura

$$\varphi_2 \geq \varphi_1.$$

Ce que nous venons de dire démontre que l'on aura, pour toutes les formes du cycle  $\mathcal{C}_2$ , et en particulier pour la forme  $\mathcal{C}_{22}$ ,

$$(10) \quad \varphi_2 \geq \varphi_1.$$

*Si donc on considère deux cycles de Carnot, réels et non réversibles, tous deux décrits entre les mêmes températures, l'un de premier genre et d'espèce  $c$ , l'autre n'appartenant pas au premier genre et à l'espèce  $c$ , le rapport  $\varphi$  relatif au premier est au plus égal au rapport  $\varphi$  relatif au second.*

Ce théorème peut encore s'énoncer de la manière suivante :

*Considérons tous les cycles de Carnot, réels et non réversibles, décrits entre les mêmes températures  $\tilde{z}$ ,  $\tilde{z}'$ .*

*Le rapport  $\varphi$  relatif à ceux qui sont de troisième genre et d'espèce  $c$  admet une limite supérieure  $A$ , essentiellement négative.*

*Le rapport  $\varphi$  relatif à ceux qui ne sont pas de troisième genre et d'espèce  $c$  admet une limite inférieure  $A'$ , essentiellement négative.*

*On a*

$$A \leq A'.$$

C'est la première forme du théorème de Carnot. L'emploi des modifications réversibles va nous permettre de donner à ce théorème une forme plus précise.

**3. Théorème de Carnot (suite). Emploi des modifications réversibles.** — Nous allons démontrer en premier lieu que

$$A = A'.$$

Deux températures  $\xi$  et  $\xi'$ , cette dernière plus élevée que la première, étant données, imaginons que l'on puisse toujours trouver un système admettant quatre modifications réversibles qui jouissent des propriétés suivantes :

La première est une modification réversible isothermique  $\Sigma_{12}$ , correspondant à la température  $\xi$  et conduisant le système de l'état 1 à l'état 2.

La deuxième est une modification réversible adiabatique  $\Sigma_{23}$ , conduisant le système de l'état 2, où il a la température  $\xi$ , à l'état 3, où il a la température  $\xi'$ .

La troisième est une modification réversible isothermique  $\Sigma_{34}$ , correspondant à la température  $\xi$  et conduisant le système de l'état 3 à l'état 4.

La quatrième est une modification réversible adiabatique  $\Sigma_{41}$ , ramenant le système de l'état 4 à l'état 1.

Nous aurons ainsi constitué un cycle de Carnot réversible, décrit entre les températures  $\xi$  et  $\xi'$ .

Relativement à ce cycle, nous ferons encore l'hypothèse suivante : *Il est possible de le choisir de manière que la modification  $\Sigma_{34}$  ne soit pas athermique.*

D'après l'une des deux hypothèses indiquées à la fin du Chap. I, n° 8, il existe une modification isothermique réelle  $S_{12}$ , prenant le système dans l'état 1 avec des vitesses égales à zéro, l'amenant à l'état 2 avec des vitesses égales à zéro, variable d'une manière continue et ayant pour limite la modification  $\Sigma_{12}$ . Il existe de même une modification isothermique réelle  $S_{21}$ , prenant le système dans l'état 2 avec des vitesses égales à zéro, l'amenant à l'état 1 avec des vitesses égales à zéro, variable d'une manière continue et ayant pour limite la modification  $\Sigma_{21}$ .

La modification isothermique  $S_{34}$ , les modifications adiabatiques  $\Sigma_{23}$ ,  $\Sigma_{41}$  donnent lieu à des observations analogues.

L'ensemble des modifications

$$S_{12}, S_{23}, S_{34}, S_{41}$$

forme un cycle de Carnot réel, décrit entre les températures  $\xi$  et  $\xi'$ ,

variable d'une manière continue, et ayant pour limite le cycle

$$\Sigma_{12}, \Sigma_{23}, \Sigma_{34}, \Sigma_{41}.$$

De même, l'ensemble des modifications

$$S_{43}, S_{32}, S_{21}, S_{14}$$

forme un cycle de Carnot réel, décrit entre les températures  $\xi$  et  $\xi'$ , variable d'une manière continue, et ayant pour limite le cycle

$$\Sigma_{13}, \Sigma_{32}, \Sigma_{21}, \Sigma_{14}.$$

Soient  $\gamma_{12}, \gamma_{34}$  les quantités de chaleur dégagées par les modifications réversibles  $\Sigma_{12}, \Sigma_{34}$ ; les modifications  $\Sigma_{21}, \Sigma_{43}$  dégageront respectivement des quantités de chaleur  $\gamma_{21} = -\gamma_{12}, \gamma_{43} = -\gamma_{34}$ , en sorte que, pour chacun des deux cycles

$$(\Sigma_{12}, \Sigma_{23}, \Sigma_{34}, \Sigma_{41}) \quad \text{et} \quad (\Sigma_{13}, \Sigma_{32}, \Sigma_{21}, \Sigma_{14}),$$

la quantité analogue à  $\rho$  a la même valeur

$$\rho = \frac{\gamma_{12} + \gamma_{34}}{\gamma_{34}}.$$

Soient  $\mathcal{Q}_{12}, \mathcal{Q}_{34}$  les effets thermiques des modifications  $S_{12}, S_{34}$ . Pour le cycle  $(S_{12}, S_{23}, S_{34}, S_{41})$  la quantité analogue à  $\rho$  a pour valeur

$$\rho_1 = \frac{\mathcal{Q}_{12} + \mathcal{Q}_{34}}{\mathcal{Q}_{34}}.$$

Soient  $\mathcal{Q}_{21}, \mathcal{Q}_{43}$  les effets thermiques des modifications  $S_{21}, S_{43}$ . Pour le cycle  $(S_{13}, S_{32}, S_{21}, S_{14})$ , la quantité analogue à  $\rho$  a pour valeur

$$\rho_2 = \frac{\mathcal{Q}_{21} + \mathcal{Q}_{43}}{\mathcal{Q}_{43}}.$$

Par hypothèse, la modification  $\Sigma_{34}$  n'est pas athermique. Supposons, pour fixer les idées,  $\gamma_{34}$  négatif. Les modifications  $S_{34}$  et  $S_{23}$

pourront être prises assez voisines des modifications  $\Sigma_{33}$  et  $\Sigma_{43}$  pour que  $\mathcal{Q}_{33}$  ait le même signe que  $\gamma_{33}$ , et que  $\mathcal{Q}_{43}$  ait le même signe que  $\gamma_{43}$ . Nous aurons alors

$$\mathcal{Q}_{33} < 0, \quad \mathcal{Q}_{43} > 0,$$

en sorte que  $\rho_1$  se rapportera certainement à un cycle de troisième genre et d'espèce  $c$  et  $\rho_2$  à un cycle qui n'est pas de troisième genre et d'espèce  $c$ .

Le théorème démontré au numéro précédent nous donnera

$$\rho_1 \leq \Lambda, \quad \rho_2 \geq \Lambda'.$$

Mais, d'autre part, lorsque les deux cycles

$$(S_{12}, S_{23}, S_{31}, S_{41}) \quad \text{et} \quad (S_{43}, S_{32}, S_{21}, S_{14})$$

tendent respectivement vers les cycles

$$(\Sigma_{12}, \Sigma_{23}, \Sigma_{31}, \Sigma_{41}) \quad \text{et} \quad (\Sigma_{43}, \Sigma_{32}, \Sigma_{21}, \Sigma_{14}),$$

les deux rapports  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  tendent vers la limite commune  $r$ . Comme les quantités  $\Lambda$  et  $\Lambda'$  ne varient pas lorsque les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$  sont maintenues invariables, cela ne peut avoir lieu que si l'on a

$$(10) \quad \Lambda = \Lambda',$$

comme nous l'avions annoncé.

Nous voyons en outre que, si un cycle de Carnot réversible est décrit entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$  ( $\mathfrak{S}'$  étant supérieur à  $\mathfrak{S}$ ); si, de plus, l'isothermique décrite à la température  $\mathfrak{S}$  n'est pas athermique, le rapport

$$\rho = \frac{\mathcal{Q} + \mathcal{Q}'}{\mathcal{Q}}$$

a, pour ce cycle, la valeur  $\Lambda$ .

Que devient le rapport  $\rho$  pour un cycle de Carnot réversible décrit entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ , si l'isothermique relative à la température  $\mathfrak{S}$  est athermique?



Désignons par  $C_1$  ce cycle; nous avons, par hypothèse,

$$\mathcal{Q}_1 = 0.$$

Soit  $C_2$  un autre cycle de Carnot réversible, décrit entre les températures  $\mathcal{Z}$  et  $\mathcal{Z}'$ , et pour lequel l'isothermique relative à la température  $\mathcal{Z}$  n'est pas athermique. Pour ce cycle, nous aurons, d'après la proposition précédente,

$$\frac{\mathcal{Q}_2 + \mathcal{Q}'_2}{\mathcal{Q}_2} = A.$$

Les deux cycles  $C_1$  et  $C_2$  peuvent être considérés comme virtuels. On peut donc toujours supposer qu'ils soient décrits simultanément d'une manière indépendante. Leur ensemble formera un nouveau cycle de Carnot réversible décrit entre les températures  $\mathcal{Z}$  et  $\mathcal{Z}'$ . L'isothermique décrite à la température  $\mathcal{Z}$  correspondra à un effet thermique  $\mathcal{Q}_2$ , en sorte qu'elle ne sera pas athermique. L'isothermique décrite à la température  $\mathcal{Z}'$  correspondra à un effet thermique  $(\mathcal{Q}'_1 + \mathcal{Q}'_2)$ . D'après le théorème précédent, on aura, pour ce cycle,

$$\frac{\mathcal{Q}_2 + \mathcal{Q}'_1 + \mathcal{Q}'_2}{\mathcal{Q}_2} = A.$$

Cette égalité ne sera compatible avec la précédente que si l'on a

$$\mathcal{Q}'_1 = 0.$$

D'où cette proposition :

*Si un cycle de Carnot réversible est décrit entre les températures  $\mathcal{Z}$  et  $\mathcal{Z}'$  ( $\mathcal{Z}'$  étant supérieur à  $\mathcal{Z}$ ), et si la modification isothermique décrite à la température  $\mathcal{Z}$  est athermique, la modification isothermique produite à la température  $\mathcal{Z}'$  est aussi athermique.*

Dans ce cas, le rapport

$$\frac{\mathcal{Q} + \mathcal{Q}'}{\mathcal{Q}}$$

perd tout sens.

Nous allons démontrer maintenant que, pour aucun cycle réali-

sable et non réversible décrit entre les températures  $\mathfrak{z}$  et  $\mathfrak{z}'$ , le rapport

$$\rho = \frac{\mathfrak{Q} + \mathfrak{Q}'}{\mathfrak{Q}}$$

ne peut atteindre la valeur  $A$ .

La valeur  $A$  étant essentiellement négative, le rapport  $\rho$  ne peut atteindre la valeur  $A$ , à moins que le cycle n'appartienne soit au deuxième genre, soit au troisième genre et à l'espèce  $c$ . Supposons que, pour un cycle  $C_1$ , (nous admettrons, pour fixer les idées, qu'il soit de deuxième genre), on ait

$$\rho_1 = \frac{\mathfrak{Q}_1 + \mathfrak{Q}'_1}{\mathfrak{Q}_1} = A$$

ou bien, puisque l'égalité (1) permet de remplacer  $(\mathfrak{Q}_1 + \mathfrak{Q}'_1)$  par  $E\mathfrak{e}_1$ ,

$$(11) \quad E\mathfrak{e}_1 = A\mathfrak{Q}_1.$$

Nous avons vu que l'existence de cycles réversibles et réels n'était nullement absurde. Admettons donc que l'on ait constitué un cycle de Carnot  $C_2$ , réversible, réel, décrit entre les mêmes températures  $\mathfrak{z}$ ,  $\mathfrak{z}'$  que le cycle  $C_1$ , et pour lequel la quantité  $\mathfrak{e}_2$  ne soit pas égale à zéro.

La quantité  $\mathfrak{e}_2$  sera, dès lors, positive ou négative; nous pouvons toujours la supposer positive, car, si elle était négative, il suffirait de réaliser le cercle réversible  $C_2$  en sens contraire pour qu'elle devînt positive.

En faisant varier d'une manière continue le cycle de Carnot  $C_2$ , sans changer ni sa réversibilité, ni les températures entre lesquelles il est décrit, nous pourrions toujours l'amener à satisfaire aux conditions suivantes :

1° La durée  $T_1$  du cycle  $C_1$  et la durée  $T_2$  du cycle  $C_2$  sont commensurables;

2° Les quantités  $|\mathfrak{e}_1|$  et  $\mathfrak{e}_2$  sont commensurables.

Posons

$$(12) \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{\mu_2}{\mu_1}, \quad \frac{\mathfrak{e}_2}{|\mathfrak{e}_1|} = \frac{m_2}{m_1},$$

$\mu_1, \mu_2, m_1, m_2$  étant quatre nombres entiers.

Au moyen des cycles  $C_1, C_2$ , constituons un cycle de Carnot  $\Gamma$ , de la même manière qu'au n° 4. Pour ce cycle  $\Gamma$ , nous aurons

$$(13) \quad \begin{cases} \mathfrak{E} = \mu_1 \mu_2 (m_2 \mathfrak{E}_1 + m_1 \mathfrak{E}_2), \\ \mathfrak{Q} = \mu_1 \mu_2 (m_2 \mathfrak{Q}_1 + m_1 \mathfrak{Q}_2), \\ \mathfrak{Q}' = \mu_1 \mu_2 (m_2 \mathfrak{Q}'_1 + m_1 \mathfrak{Q}'_2). \end{cases}$$

La seconde égalité (12), jointe à la première égalité (13), montre que l'on a

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

Le cycle  $\Gamma$  est donc un cycle de premier genre.

La quantité  $\mathfrak{Q}_2$  ne peut être égale à zéro. En effet, le cycle  $C_2$  est réversible; d'après une proposition démontrée tout à l'heure, la quantité  $\mathfrak{Q}_2$  ne pourrait être égale à zéro sans que la quantité  $\mathfrak{Q}'_2$  le soit également; l'égalité

$$\mathfrak{E}_2 = E(\mathfrak{Q}_2 + \mathfrak{Q}'_2)$$

donnerait alors

$$\mathfrak{E}_2 = 0,$$

contrairement à l'hypothèse faite.

Puisque, dans le cycle réversible  $C_2$ , la quantité  $\mathfrak{Q}_2$  n'est pas égale à zéro, nous savons que l'on a

$$\frac{\mathfrak{Q}_2 + \mathfrak{Q}'_2}{\mathfrak{Q}_2} = A$$

ou bien

$$(14) \quad E\mathfrak{E}_2 = A\mathfrak{Q}_2.$$

Les égalités (11) et (14), jointes à la seconde égalité (13), montrent que, dans le cycle  $\Gamma$ , on a

$$\mathfrak{Q} = \mu_1 \mu_2 \frac{E}{A} (m_2 \mathfrak{E}_1 + m_1 \mathfrak{E}_2) = 0.$$

Le cycle  $\Gamma$  serait donc un cycle de Carnot du premier genre, décrit entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ , dans lequel l'isothermique décrite à la

température  $\mathfrak{S}$  serait athermique. Mais, d'autre part, le cycle  $\Gamma$  serait un cycle de Carnot réalisable et il ne serait pas exclusivement composé d'états d'équilibre, puisque le cycle  $C_2$  n'est pas exclusivement composé d'états d'équilibre. L'existence du cycle  $\Gamma$  est, dès lors, en contradiction avec l'hypothèse énoncée au n° 2. Admettant l'exactitude de cette dernière hypothèse, nous pouvons formuler la proposition suivante :

*Pour aucun cycle réalisable et non réversible, le rapport*

$$\rho = \frac{\mathfrak{Q} + \mathfrak{Q}'}{\mathfrak{Q}}$$

*ne peut atteindre la valeur A.*

Réunissons maintenant en un seul théorème les diverses propositions démontrées au numéro précédent et au présent numéro :

*Soient  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$  deux températures,  $\mathfrak{S}'$  étant supérieur à  $\mathfrak{S}$ . Il existe une grandeur négative A, qui dépend uniquement de ces deux températures  $\mathfrak{S}$ ,  $\mathfrak{S}'$ , et qui jouit des propriétés suivantes :*

1° *Pour tout cycle de Carnot réversible réalisable ou non, décrit entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ , on a*

$$(15) \quad \rho = \frac{\mathfrak{Q} + \mathfrak{Q}'}{\mathfrak{Q}} = A;$$

2° *Pour tout cycle de Carnot, décrit entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ , qui est réalisable, non réversible, de troisième genre et d'espèce c, on a*

$$(16) \quad \rho = \frac{\mathfrak{Q} + \mathfrak{Q}'}{\mathfrak{Q}} < A;$$

3° *Pour tout cycle de Carnot, décrit entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ , qui est réalisable et non réversible, qui n'est pas de troisième genre et d'espèce c, on a*

$$(17) \quad \rho = \frac{\mathfrak{Q} + \mathfrak{Q}'}{\mathfrak{Q}} > A.$$

De cet énoncé sont exclus :

1° Les cycles réalisables et non réversibles pour lesquels on a

$$\varepsilon > 0, \quad \varrho = 0;$$

2° Les cycles réversibles pour lesquels on a

$$\varrho = 0;$$

pour ces derniers, on a également

$$\varrho' = 0.$$

6. *La température absolue.* — La quantité  $A$  est une fonction des températures  $\vartheta, \vartheta'$ ; étudions plus profondément la nature de cette fonction, ou plutôt, de la fonction

$$(18) \quad \psi(\vartheta, \vartheta') = A - 1.$$

Cette fonction, qui n'est définie que pour les valeurs de  $\vartheta'$  supérieures à  $\vartheta$ , est négative et supérieure à 1 en valeur absolue.

Moyennant l'égalité (18), l'égalité et les inégalités (15), (16) et (17) peuvent être remplacées par l'égalité et les inégalités

$$(15 \text{ bis}) \quad \frac{\varrho'}{\varrho} = \psi(\vartheta, \vartheta'),$$

$$(16 \text{ bis}) \quad \frac{\varrho'}{\varrho} < \psi(\vartheta, \vartheta'),$$

$$(17 \text{ bis}) \quad \frac{\varrho'}{\varrho} > \psi(\vartheta, \vartheta').$$

Soient  $\vartheta, \vartheta', \vartheta''$  trois températures, rangées par ordre de grandeur croissante; nous allons nous proposer de trouver une relation entre les trois quantités

$$\psi(\vartheta, \vartheta'), \quad \psi(\vartheta', \vartheta''), \quad \psi(\vartheta, \vartheta'').$$

Considérons un cycle de Carnot *réversible* décrit entre les températures  $\vartheta$  et  $\vartheta''$ . Ce cycle prend le corps à la température  $\vartheta''$ , dans

l'état  $A''$ ; par une transformation isothermique, il l'amène à l'état  $B''$ ; puis, par une transformation adiabatique, à l'état  $B$ , dont la température est  $\mathfrak{S}$ ; une nouvelle transformation isothermique, accomplie à la température  $\mathfrak{S}$ , l'amène à l'état  $A$ ; une nouvelle transformation adiabatique le ramène à l'état  $A''$ .

Supposons que l'effet calorifique de la transformation  $BA$ , effet que nous désignerons par  $\mathfrak{Q}(BA)$ , soit différent de zéro.

Nous aurons alors

$$(a) \quad \frac{\mathfrak{Q}(A''B'')}{\mathfrak{Q}(BA)} = \psi(\mathfrak{S}, \mathfrak{S}'').$$

En subissant la transformation  $B''B$  le corps passe, au moins une fois, par la température  $\mathfrak{S}'$ ; soit  $B'$  un état où il présente cette température. De même, en subissant la transformation  $AA''$ , le corps passe, au moins une fois, par la température  $\mathfrak{S}'$ ; soit  $A'$  un état où il présente cette température. Relions les deux états  $A'$ ,  $B'$ , par une suite d'états d'équilibre du système, ces états correspondant tous à la température  $\mathfrak{S}'$ , nous obtiendrons une modification isothermique réversible,  $A'B'$ .

Le cycle  $A'B'BA A'$  sera un cycle de Carnot réversible décrit entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ ; comme  $\mathfrak{Q}(BA)$  n'est pas nul, on aura

$$(b) \quad \frac{\mathfrak{Q}(A'B')}{\mathfrak{Q}(BA)} = \psi(\mathfrak{S}, \mathfrak{S}')$$

$\mathfrak{Q}(A'B')$  n'est certainement pas nul, puisque  $\psi(\mathfrak{S}, \mathfrak{S}')$  n'est pas nul. Mais on a évidemment

$$(c) \quad \mathfrak{Q}(A'B') + \mathfrak{Q}(B'A') = 0.$$

$\mathfrak{Q}(B'A')$  n'est donc pas nul. Dès lors, dans le cycle de Carnot réversible  $A''B''B'A'A''$ , décrit entre les températures  $\mathfrak{S}'$  et  $\mathfrak{S}''$ , on aura

$$(d) \quad \frac{\mathfrak{Q}(A''B'')}{\mathfrak{Q}(B'A')} = \psi(\mathfrak{S}', \mathfrak{S}'').$$

Les égalités (a), (b), (c), (d) donnent

$$(19) \quad \psi(\mathfrak{S}, \mathfrak{S}'') = -\psi(\mathfrak{S}, \mathfrak{S}')\psi(\mathfrak{S}', \mathfrak{S}'').$$

C'est la relation que nous voulions obtenir.

La fonction  $\psi(\vartheta, \vartheta')$  n'a de sens, jusqu'ici, qu'autant que  $\vartheta'$  est supérieur à  $\vartheta$ .

Lorsque  $\vartheta'$  tend vers  $\vartheta$ , par valeurs supérieures à  $\vartheta$ ,  $\vartheta'$  tend évidemment, dans un cycle de Carnot réversible, décrit entre les températures  $\vartheta$  et  $\vartheta'$ , vers la limite  $(-\vartheta)$ ;  $\psi(\vartheta, \vartheta')$  tend donc vers  $-1$ . Nous conviendrons de poser

$$\psi(\vartheta, \vartheta') = -1.$$

Lorsque  $\vartheta'$  sera inférieur à  $\vartheta$ , nous définirons  $\psi(\vartheta, \vartheta')$  par l'égalité

$$\psi(\vartheta, \vartheta') = -\frac{1}{\psi(\vartheta', \vartheta)}.$$

D'après ces définitions, l'équation fonctionnelle (19), établie en supposant

$$\vartheta < \vartheta' < \vartheta'',$$

demeurera vraie, quels que soient  $\vartheta, \vartheta', \vartheta''$ . De plus, on sera assuré que la fonction  $\psi(\vartheta, \vartheta')$  est continue pour toute valeur de  $\vartheta$  et de  $\vartheta'$ .

Prenons une température fixe, arbitraire d'ailleurs,  $\vartheta_0$ . L'équation fonctionnelle (19) nous donnera

$$\psi(\vartheta, \vartheta') = -\frac{\psi(\vartheta_0, \vartheta')}{\psi(\vartheta_0, \vartheta)}.$$

La température  $\vartheta_0$  étant fixe,  $\psi(\vartheta_0, \vartheta)$  devient une fonction de la seule variable  $\vartheta$ ; posons

$$(20) \quad F(\vartheta) = -\lambda \psi(\vartheta_0, \vartheta),$$

$\lambda$  étant une constante.

L'équation précédente deviendra

$$(21) \quad \psi(\vartheta, \vartheta') = -\frac{F(\vartheta')}{F(\vartheta)}.$$

La fonction  $\psi(\vartheta, \vartheta')$  est une fonction continue de  $\vartheta, \vartheta'$ ; lorsque  $\vartheta'$  est supérieur à  $\vartheta$ , elle est négative et supérieure à  $-1$  en valeur absolue. La fonction  $F(\vartheta)$  possède donc les propriétés suivantes :

Elle est essentiellement positive ;

Elle varie d'une manière continue avec la température  $\mathfrak{S}$  ;

Elle croît toujours en même temps que la température  $\mathfrak{S}$ .

D'après ce que nous avons dit plus haut (I<sup>re</sup> Partie, Chap. I, n<sup>o</sup> 6), au lieu de prendre la quantité  $\mathfrak{S}$  pour déterminer la température des corps, on peut prendre la quantité  $T = F(\mathfrak{S})$ , dont la valeur pour chaque température ne dépend plus du choix du thermomètre ;  $T$  porte le nom de *température absolue*.

Si l'on a adopté, pour représenter les températures, la température absolue  $T$ , cas auquel on devra poser, dans toutes les formules précédentes,

$$\mathfrak{S} = T,$$

on devra aussi, dans toutes les formules, poser

$$F(\mathfrak{S}) = F(T) = T.$$

Si l'on se souvient que

$$\psi(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}_1) = -1,$$

on voit que l'égalité (20) donne

$$F(\mathfrak{S}_0) = \lambda.$$

La température absolue n'est donc pas entièrement déterminée ; à une température arbitraire  $\mathfrak{S}_0$ , elle prend une valeur arbitraire  $\lambda$ . Il est d'usage de prendre pour température  $\mathfrak{S}_0$  la température qui sert de 0 à l'échelle centigrade et, pour  $\lambda$ , l'inverse d'une certaine constante que l'on rencontre dans l'étude des gaz : le *coefficient de dilatation des gaz parfaits*.

On sait que cette définition de la température absolue a été indiquée par Sir W. Thomson et exposée à plusieurs reprises par M. G. Lippmann.

**7. Énoncé définitif du théorème de Carnot.** — La détermination de la fonction  $\psi(\mathfrak{S}, \mathfrak{S}')$ , fournie par l'égalité (21), va nous permettre de donner au théorème de Carnot une forme nouvelle et définitive.



Excluons d'abord :

1° Les cycles de Carnot réversibles, décrits entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ , dans lesquels la modification produite à la température  $\mathfrak{S}$  est athermique ;

2° Les cycles de Carnot réalisables, non réversibles, de troisième genre, décrits entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$ , pour lesquels la modification produite à la température  $\mathfrak{S}$  est athermique.

Pour les cycles réversibles, réalisables ou non, les égalités (15 bis) et (21) donnent

$$\frac{\mathfrak{Q}'}{\mathfrak{Q}} = - \frac{F(\mathfrak{S}')}{F(\mathfrak{S})}$$

et, puisque  $\mathfrak{Q}$  est différent de zéro,

$$\frac{\mathfrak{Q}}{F(\mathfrak{S})} + \frac{\mathfrak{Q}'}{F(\mathfrak{S}')} = 0.$$

Pour les cycles réalisables, non réversibles, de troisième genre et d'espèce c, l'inégalité (16 bis) et l'égalité (21) donnent

$$\frac{\mathfrak{Q}'}{\mathfrak{Q}} < - \frac{F(\mathfrak{S}')}{F(\mathfrak{S})}.$$

Mais, dans ce cas, la quantité  $\mathfrak{Q}$  est négative; on a donc

$$\frac{\mathfrak{Q}}{F(\mathfrak{S})} + \frac{\mathfrak{Q}'}{F(\mathfrak{S}')} > 0.$$

Pour les autres cycles non réversibles, l'inégalité (17 bis), jointe à l'égalité (21), donne

$$\frac{\mathfrak{Q}'}{\mathfrak{Q}} > - \frac{F(\mathfrak{S}')}{F(\mathfrak{S})}.$$

Dans tous ces cycles, la quantité  $\mathfrak{Q}$  est positive; on a donc encore

$$\frac{\mathfrak{Q}}{F(\mathfrak{S})} + \frac{\mathfrak{Q}'}{F(\mathfrak{S}')} > 0.$$

Revenons maintenant aux deux classes que nous avons exclues.

Pour tout cycle de la première classe, nous savons que l'on a non

seulement  $\mathfrak{Q} = 0$ , mais encore  $\mathfrak{Q}' = 0$ ; nous pouvons donc encore écrire

$$\frac{\mathfrak{Q}}{F(\mathfrak{T})} + \frac{\mathfrak{Q}'}{F(\mathfrak{T}')} = 0.$$

Pour tout cycle de la seconde classe, nous avons

$$\mathfrak{Q} = 0, \quad \mathfrak{E} > 0.$$

L'égalité (1), qui se réduit ici à

$$\mathfrak{E} = E\mathfrak{Q}',$$

nous donne alors

$$\mathfrak{Q}' > 0.$$

Nous pouvons donc écrire, pour tout cycle de cette classe,

$$\frac{\mathfrak{Q}}{F(\mathfrak{T})} + \frac{\mathfrak{Q}'}{F(\mathfrak{T}')} > 0.$$

En réunissant tous les résultats que nous venons d'obtenir, nous pouvons énoncer, sous la forme générale que voici, le THÉORÈME DE CARNOT :

1° *Pour tout cycle de Carnot réversible, réalisable ou non, décrit entre les températures  $\mathfrak{T}$  et  $\mathfrak{T}'$ , on a*

$$(22) \quad \frac{\mathfrak{Q}}{F(\mathfrak{T})} + \frac{\mathfrak{Q}'}{F(\mathfrak{T}')} = 0.$$

2° *Pour tout cycle de Carnot réel et non réversible, décrit entre les températures  $\mathfrak{T}$  et  $\mathfrak{T}'$ , on a*

$$(23) \quad \frac{\mathfrak{Q}}{F(\mathfrak{T})} + \frac{\mathfrak{Q}'}{F(\mathfrak{T}')} > 0.$$

On peut mettre ces énoncés sous une forme un peu plus explicite en revenant à la définition de l'effet calorifique total d'une modification ou d'un ensemble de modifications.

Soit  $Q$  la somme des quantités de chaleur dégagées par le système durant cet ensemble de modifications; si ces modifications sont réversibles, nous avons

$$\mathfrak{Q} = Q,$$

ce qui permet de remplacer l'égalité (22) par l'égalité

$$(22 \text{ bis}) \quad \frac{Q}{F(\mathfrak{E})} + \frac{Q'}{F(\mathfrak{E}')} = 0.$$

Si les modifications considérées sont réelles et non réversibles, désignons par  $[\mathfrak{C}]$  la somme des accroissements que la force vive du système a subis durant ces modifications; nous aurons

$$E\mathfrak{Q} = EQ + [\mathfrak{C}],$$

ce qui nous permettra de remplacer l'inégalité (23) par l'inégalité

$$(23 \text{ bis}) \quad \frac{EQ + [\mathfrak{C}]}{F(\mathfrak{E})} + \frac{EQ' + [\mathfrak{C}]'}{F(\mathfrak{E}')} > 0.$$

Ces divers énoncés ne souffrent plus d'exception.

### CHAPITRE III.

#### L'ENTROPIE ET LE THÉORÈME DE CLAUSIUS.

1. *Conditions et hypothèses.* — Le théorème de Carnot a été, on le sait, généralisé par R. Clausius. Toutefois, cette généralisation n'est légitime que moyennant un certain nombre de conditions et d'hypothèses, dont les unes portent sur le système étudié, les autres sur les modifications que subit ce système.

Il ne nous sera pas utile, dans ce Chapitre, de distinguer, parmi les paramètres qui définissent l'état du système, ceux que nous avons désignés par les lettres  $a, b, \dots, l$  de ceux que nous avons désignés par les lettres  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ . Par contre, il nous sera nécessaire de

mettre particulièrement en évidence, parmi les paramètres qui définissent l'état du système, la température  $\zeta$ . Nous supposerons d'ailleurs que *cette dernière a la même valeur en tous les points du système*. Ainsi l'état du système sera défini par les  $n$  paramètres

$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, \zeta.$$

Le système que nous allons étudier ne sera pas soumis seulement à cette restriction d'avoir, en chacun de ses états, la même température en tous ses points, cette température pouvant d'ailleurs varier d'un état à l'autre. Nous le supposerons encore soumis à deux autres restrictions fondamentales :

PREMIÈRE RESTRICTION. — *Soit un état quelconque du système, défini par des valeurs*

$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, \zeta,$$

*des paramètres variables; nous admettrons que l'on puisse toujours trouver, au moins d'une manière, un système de corps étrangers, tous portés à la température  $\zeta$ , et tels que le système considéré, demeure indéfiniment en équilibre dans l'état  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \zeta$  si on le soumet à l'action de ces corps étrangers, maintenus invariables et si on le prend avec un ensemble de vitesses initiales égales à zéro,*

L'énoncé de cette restriction ne constitue pas une vaine précaution. On rencontre souvent, en Physique, des systèmes qui n'y sont pas soumis et auxquels, par conséquent, les considérations qui vont suivre ne sont pas applicables. Citons-en quelques exemples :

1<sup>o</sup> Un corps conducteur est traversé par des courants électriques. Parmi les paramètres variables qui déterminent l'état de ce conducteur figurent :

Les composantes  $u, v, w$  du flux électrique en chaque point  $(x, y, z)$  du conducteur;

La densité solide  $\rho$  de l'électricité en chaque point de la masse du conducteur;

La densité superficielle  $\sigma$  de l'électricité en chaque point des surfaces de discontinuité qui partagent le conducteur ou qui le limitent.

Peut-on, en faisant agir des corps extérieurs convenablement choisis, maintenir le conducteur dont il s'agit en équilibre, de telle sorte que les variables que nous venons d'énumérer aient toutes des valeurs indépendantes du temps? Cela ne sera pas possible, si l'on n'a pas, en tout point de la masse du conducteur, la relation

$$(1) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

et, en tout point d'une surface de discontinuité dont la normale présente les deux orientations  $N_1, N_2$ ,

$$(2) \quad \begin{cases} u_1 \cos(N_1, x) + v_1 \cos(N_1, y) + w_1 \cos(N_1, z) \\ + u_2 \cos(N_2, x) + v_2 \cos(N_2, y) + w_2 \cos(N_2, z) = 0. \end{cases}$$

En effet, si ces deux relations ne sont pas vérifiées, les paramètres  $\rho$  et  $\sigma$  varieront forcément avec le temps  $t$ , en vertu des égalités générales

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} &= - \frac{\partial \sigma}{\partial t}, \\ u_1 \cos(N_1, x) + v_1 \cos(N_1, y) + w_1 \cos(N_1, z) \\ + u_2 \cos(N_2, x) + v_2 \cos(N_2, y) + w_2 \cos(N_2, z) &= - \frac{\partial \sigma}{\partial t}. \end{aligned}$$

Les relations (1) et (2) caractérisant les courants que l'on nomme *uniformes*, on voit que l'on peut énoncer la proposition suivante, qui a de graves conséquences en Électrodynamique (1) :

*Un système de courants non uniformes ne satisfait pas à la restriction précédente.*

2° Une chaîne fermée, parcourue par un courant uniforme, renferme un conducteur électrolytique. Parmi les variables  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$  qui définissent l'état de ce système, figurent l'intensité du courant et

(1) P. DUHEM, *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme*, t, III, p. 221.

les variables qui déterminent l'état chimique du système; or, en vertu de la définition des électrolytes, connue sous le nom de *loi de Faraday*, un électrolyte traversé par un courant éprouve, pendant chaque intervalle de temps, un changement chimique proportionnel en grandeur à cet intervalle de temps et à l'intensité du courant. Il serait donc contradictoire d'imaginer des corps extérieurs dont l'action maintiendrait le système en équilibre, et, partant, rendrait invariables à la fois l'intensité du courant et l'état chimique de la chaîne. Ainsi, une chaîne parcourue par des courants même uniformes ne satisfait pas à la restriction précédente si elle renferme des électrolytes; cette conclusion est importante en Électrodynamique (1).

L'hypothèse restrictive précédente entraîne un corollaire remarquable :

**COROLLAIRE.** — *D'un état quelconque  $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi)$  du système à un autre état quelconque  $(\alpha', \beta', \dots, \lambda', \xi')$  on peut toujours passer par une infinité de modifications réversibles.*

En effet, entre les deux états  $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi)$  et  $(\alpha', \beta', \dots, \lambda', \xi')$ , on peut toujours, d'une infinité de manières, ranger une suite continue d'états du système; au moyen de corps extérieurs convenablement choisis, ces états peuvent être transformés en états d'équilibre; chacune des suites, constituées comme nous venons de l'indiquer, forme alors une suite continue d'états d'équilibre, ou bien, en vertu d'une hypothèse indiquée au Chap. I, n° 8, une modification réversible.

**SECONDE RESTRICTION.** — Imaginons qu'à partir d'un certain état  $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi)$  du système, on lui impose une modification virtuelle

$$\delta\alpha, \quad \delta\beta, \quad \dots, \quad \delta\lambda, \quad \delta\xi.$$

Les actions des corps extérieurs qui le maintiendraient en équilibre en l'état  $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi)$  effectuent un travail virtuel

$$A\delta\alpha + B\delta\beta + \dots + L\delta\lambda + \Theta\delta\xi.$$

(1) P. DUHEM, *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme*, t. III, p. 220.

Nous admettrons que *les quantités*  $A, B, \dots, L, \Theta$  *sont des fonctions finies, uniformes et continues des paramètres*  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ .

Non plus que la précédente, cette restriction n'est inutile à énoncer, car il n'est nullement évident que tous les systèmes étudiés en Physique y soient soumis. En particulier, M. Marcel Brillouin (1) a donné des déformations permanentes une théorie qui suppose les quantités  $A, B, \dots, L, \Theta$ , fonctions continues, mais non uniformes, des variables  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ .

Nous ajouterons l'hypothèse suivante à celle que nous venons d'énoncer :

*Le travail virtuel des actions qu'il faut appliquer à un système donné pour le maintenir en équilibre ne dépend pas de la position absolue que le système occupe dans l'espace ni de la variation de cette position.*

Il résulte en premier lieu de cette hypothèse que les quantités  $A, B, \dots, L, \Theta$  ne dépendent pas de celles des variables  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ , qui fixent dans l'espace la position absolue du système.

Il en résulte, en second lieu, que celles des variations virtuelles  $\delta\alpha, \delta\beta, \dots, \delta\lambda, \delta\xi$  qui correspondent aux variables fixant la position absolue du système dans l'espace ne figurent pas dans la somme

$$A \delta\alpha + B \delta\beta + \dots + L \delta\lambda + \Theta \delta\xi.$$

Le coefficient de chacune d'elles est identiquement nul.

**2. Coefficients calorifiques du système en équilibre.** — Pour expliquer commodément ce qui va suivre, nous emploierons le langage de la Géométrie à  $n$  dimensions,  $n$  étant le nombre des paramètres  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ , qui définissent l'état du système. Les énoncés auxquels nous parviendrons pourront toujours être représentés par des figures planes s'il n'y a qu'un seul paramètre tel que  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ , et par des figures dans l'espace s'il y en a deux.

---

(1) MARCEL BRILLOUIN, *Déformations permanentes et Thermodynamique* (*Comptes rendus*, 6, 13, 20 et 27 février 1888).

Un état du système, correspondant à un système de valeurs des coordonnées  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi$ , sera représenté par un *point* dans l'espace à  $n$  dimensions. Une modification, correspondant à une série linéaire de valeurs de  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi$ , sera représentée par une *ligne*.

Le système étant pris dans un état déterminé ( $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi$ ) les actions  $A, B, \dots, L, \Theta$  qui le peuvent maintenir en équilibre dans cet état sont, par hypothèse, des fonctions uniformes et continues des variables  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi$ .

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = f_{\alpha}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi), \\ B = f_{\beta}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi), \\ \dots\dots\dots \\ L = f_{\lambda}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi), \\ \Theta = f_{\varpi}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi). \end{array} \right.$$

Ces équations (1) sont les *équations d'équilibre du système*; ces équations seront dites *connues* lorsqu'on connaîtra la forme des  $n$  fonctions  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi$ .

Soit  $U$  la fonction uniforme et continue de  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi$ , qui représente l'énergie interne du système. Posons

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{\alpha} = \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{f_{\alpha}}{E}, \\ R_{\beta} = \frac{\partial U}{\partial \beta} - \frac{f_{\beta}}{E}, \\ \dots\dots\dots \\ R_{\lambda} = \frac{\partial U}{\partial \lambda} - \frac{f_{\lambda}}{E}, \\ C = \frac{\partial U}{\partial \varpi} - \frac{f_{\varpi}}{E}. \end{array} \right.$$

Les  $n$  quantités  $R_{\alpha}, R_{\beta}, \dots, R_{\lambda}, C$  définies par ces équations seront des fonctions uniformes de  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \varpi$ . Ce seront [I<sup>re</sup> Partie, Chap. III, égalités (12) et (12 bis)] les *coefficients calorifiques du système en équilibre*. Parmi ces paramètres, il en est un qui se distinguera des autres par des propriétés particulières; c'est le coeffi-



cient  $C$ ; nous le nommerons la *capacité calorifique du système, relative aux variables*  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ .

Comme la quantité  $U$  d'une part (I<sup>re</sup> Partie, Chap. II, n<sup>o</sup> 2, dixième convention) et les quantités  $A, B, \dots, L, \Theta$  d'autre part (ce Chapitre, n<sup>o</sup> 1), les quantités  $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, C$ , ne dépendent pas de celles des variables  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ , qui fixent la position absolue du système dans l'espace. De plus, ceux des coefficients calorifiques qui multiplieraient, dans l'expression de  $dQ$ , les variations de ces dernières variables sont identiquement nuls.

L'équation

$$(3) \quad dQ = -(R_\alpha \delta\alpha + R_\beta \delta\beta + \dots + R_\lambda \delta\lambda + C \delta\xi)$$

détermine [I<sup>re</sup> Partie, Chap. III, égalité (13)] la quantité de chaleur dégagée par le système tandis qu'il subit la modification réelle ou virtuelle  $(\delta\alpha, \delta\beta, \dots, \delta\lambda, \delta\xi)$ .

L'équation différentielle

$$(4) \quad R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \dots + R_\lambda d\lambda + C d\xi = 0$$

représente, dans l'espace à  $n$  dimensions considéré, une famille d'espaces à  $(n - 1)$  dimensions (de lignes, dans l'espace à deux dimensions, de surfaces dans l'espace à trois dimensions). Nous admettons que, *par tout point*  $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi)$  *de l'espace à  $n$  dimensions, il passe un et un seul de ces espaces à  $(n - 1)$  dimensions; que, de plus, l'espace ainsi déterminé, qui passe par le point*  $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi)$ , *se déplace et se déforme d'une manière continue lorsque le point*  $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi)$  *se déplace d'une manière continue.*

Nous admettons en outre qu'un espace à adiabatiques réversibles ne se ferme jamais sur lui-même comme une ligne fermée ou une surface fermée, mais qu'il forme toujours un espace simplement connexe, s'étendant jusqu'aux limites du champ des valeurs des  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ .

Considérons une ligne quelconque tracée tout entière en l'un de ces espaces à  $(n - 1)$  dimensions. Cette ligne représentera une suite continue d'états du système. En chacun de ces états  $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi)$ , supposons le système entouré de corps qui ont la même température

que lui et qui exercent sur lui des actions données par les égalités (1). Cette suite d'états sera une suite d'états d'équilibre. D'après l'hypothèse indiquée au Chap. I, n° 8, cette suite d'états d'équilibre constituera une modification réversible. Les égalités (3) et (4) montrent que, pour tout élément de cette modification réversible, on aura

$$dQ = 0,$$

en sorte que cette modification réversible sera adiabatique. Ainsi toute ligne tracée en entier en l'un des espaces à  $(n - 1)$  dimensions définis par l'équation (4) représente une modification adiabatique réversible du système. Nous nommerons chacun des espaces à  $(n - 1)$  dimensions définis par l'équation (4) un *espace à adiabatiques réversibles*.

Prenons deux points,  $m$  et  $n$ , dans l'espace à  $n$  dimensions considéré; entre ces deux points,  $m$  et  $n$ , menons deux lignes,  $l$  et  $l'$ , telles que chacune d'elles n'ait pas plus d'un point commun avec un même espace à adiabatiques réversibles. Les propositions suivantes, évidentes géométriquement lorsque les espaces à adiabatiques réversibles sont des lignes ( $n = 2$ ) ou des surfaces ( $n = 3$ ), peuvent être énoncées d'une manière entièrement générale :

L'espace à adiabatiques réversibles mené par un point  $a$  de la ligne  $l$  rencontre la ligne  $l'$  en un et un seul point  $a'$ ; les deux points  $a$  et  $a'$  sont dits *points correspondants*.

Si les trois points  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  de la ligne  $l'$  correspondent respectivement aux trois points  $a$ ,  $b$ ,  $c$  de la ligne  $l$ ; si le point  $b$  est situé, sur la ligne  $l$ , entre les points  $a$  et  $c$ , le point  $b'$  est situé sur la ligne  $l'$ , entre les points  $a'$  et  $c'$ .

Si deux points  $a$ ,  $b$  sont infiniment voisins sur la ligne  $l$ , leurs correspondants  $a'$ ,  $b'$  sont infiniment voisins sur la ligne  $l'$ .

Au point  $m$  sur la ligne  $l$  correspond le même point  $m$  sur la ligne  $l'$ ; au point  $n$  sur la ligne  $l$  correspond le même point  $n$  sur la ligne  $l'$ .

Ce mode de correspondance entre les points de deux lignes va nous être utile dans la démonstration du théorème de Clausius, démonstration que nous allons maintenant aborder.

5. *Démonstration du théorème de Clausius.* — Une ligne quelconque, tracée dans l'espace à  $n$  dimensions considéré, représente une suite d'états du système; si, dans chacun de ces états, nous supposons le système entouré de corps à la même température que lui et exerçant sur lui des actions données par les égalités (1), chacun de ces états deviendra un état d'équilibre, et la suite de ces états sera une modification réversible. Ainsi, *une ligne quelconque, tracée dans l'espace des  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{S}$ , représente toujours, d'une et d'une seule manière, une modification réversible du système.*

Nous allons étudier les propriétés de semblables transformations; mais nous supposons provisoirement chacune des modifications réversibles étudiées soumise à certaines restrictions que nous lèverons ensuite une à une :

1° La ligne qui représente une des modifications réversibles étudiées ne présente aucune partie d'étendue finie tracée en entier dans un espace à adiabatiques réversibles;

2° La ligne qui représente une des modifications réversibles étudiées ne rencontre jamais plus d'une fois un même espace à adiabatiques réversibles. Cette dernière restriction suppose évidemment cette autre : la ligne considérée ne passe pas plus d'une fois par un même point.

Considérons deux modifications réversibles  $l, l'$ , soumises aux restrictions précédentes; toutes deux prennent le système dans le même état initial, représenté par le point  $m$ , et l'amènent au même état final, représenté par le point  $n$ .

Soient  $a, b$  deux états infiniment voisins de la modification  $l$ , l'état  $b$  venant après l'état  $a$  lorsqu'on suit la modification  $l$  en allant de  $m$  vers  $n$ . Soient  $a', b'$  les deux états de la modification  $l'$  qui correspondent respectivement aux deux états  $a, b$ . D'après ce que nous avons vu, les deux états  $a', b'$  sont infiniment voisins sur la modification  $l'$  et, lorsqu'on parcourt cette modification de  $m$  en  $n$ , on rencontre l'état  $a'$  avant l'état  $b'$ .

Soient  $\mathfrak{S}$  la température du système pris dans l'état  $a$  et  $\mathfrak{S}'$  la température du système pris dans l'état  $a'$ . Soient  $dQ$  la quantité de chaleur dégagée par le système pendant qu'il subit la modification réversible infiniment petite  $ab$  et  $dQ'$  la quantité de chaleur dégagée par le

système pendant qu'il subit la modification réversible infiniment petite  $a'b'$ . Nous allons nous proposer de démontrer que l'on a

$$(5) \quad \frac{dQ}{F(\xi)} = \frac{dQ'}{F(\xi')}.$$

Par le point  $a$ , menons une ligne isothermique jusqu'au point  $c$  où elle rencontre l'espace à adiabatiques réversibles mené par le point  $b$ ; en général, le point  $c$  sera infiniment voisin des deux points  $a$  et  $b$ . De même, par le point  $a'$ , menons une ligne isothermique, jusqu'au point  $c'$  où elle rencontre l'espace à adiabatiques réversibles mené par le point  $b'$ ; en général, le point  $c'$  sera infiniment voisin des points  $a'$  et  $b'$ . Nous supposons réalisées, pour le moment, les hypothèses que nous venons d'indiquer, quitte à revenir plus tard au cas où elles ne le seraient pas.

Joignons les deux points  $c, b$  par une ligne infiniment petite tracée en l'espace à adiabatiques réversibles auquel appartiennent ces deux points; joignons de même les deux points  $c', b'$  par une ligne infiniment petite tracée en l'espace à adiabatiques réversibles auquel appartiennent ces deux points.

Les lignes  $ac, cb, a'c', c'b'$  représentent chacune une modification réversible infiniment petite du système.

Les deux modifications réversibles  $cb, c'b'$  sont adiabatiques; lorsque le système subit l'une quelconque d'entre elles, il dégage une quantité de chaleur égale à zéro.

Soient  $dQ$ , la quantité de chaleur que le système dégage lorsqu'il décrit l'isothermique réversible  $ac$  et  $dQ'$ , la quantité de chaleur que le système dégage lorsqu'il décrit l'isothermique réversible  $c'a'$ .

Considérons le cycle fermé et réversible  $abca$ ; lorsque le système décrit ce cycle, il dégage une quantité de chaleur ( $dQ - dQ_1$ ); en appliquant l'égalité (16) (I<sup>re</sup> Partie, Chap. III) à chacun des éléments de ce cycle, nous trouverons sans peine l'égalité

$$E(dQ - dQ_1) = \int (A dx + B d\beta + \dots + L d\lambda + \Theta d\xi),$$

l'intégrale s'étendant au cycle  $abca$  tout entier.

Soit  $(\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, \xi_1)$  un des points de ce cycle; soient  $A_1, B_1, \dots, L_1, \Theta_1$  les valeurs que prennent, en ce point, les fonctions  $A, B, \dots, L, \Theta$ ; nous pourrons écrire l'égalité précédente

$$E(dQ - dQ_1) = A_1 \int d\alpha + B_1 \int d\beta + \dots + L_1 \int d\lambda + \Theta_1 \int d\xi \\ + \int [(A - A_1) d\alpha + (B - B_1) d\beta + \dots \\ + (L - L_1) d\lambda + (\Theta - \Theta_1) d\xi].$$

Mais, comme le cycle est fermé, on a

$$\int d\alpha = 0, \quad \int d\beta = 0, \quad \dots, \quad \int d\lambda = 0, \quad \int d\xi = 0.$$

D'autre part, comme les quantités  $A, B, \dots, L, \Theta$  varient par hypothèse d'une manière continue avec la position du point  $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi)$ , les quantités

$$(A - A_1), \quad (B - B_1), \quad \dots, \quad (L - L_1), \quad (\Theta - \Theta_1)$$

sont des quantités infiniment petites, au moins du même ordre que les dimensions du cycle. La quantité

$$\int [(A - A_1) d\alpha + (B - B_1) d\beta + \dots + (L - L_1) d\lambda + (\Theta - \Theta_1) d\xi]$$

est donc un infiniment petit d'ordre supérieur aux dimensions du cycle, en sorte que l'égalité précédente permet d'écrire

$$(6) \quad dQ - dQ_1 = 0.$$

Une démonstration analogue, appliquée au cycle  $a'b'c'a'$ , donne l'égalité

$$(7) \quad dQ' + dQ'_1 = 0.$$

Faisons maintenant décrire au système :

1<sup>o</sup> L'isothermique réversible  $ac$ , relative à la température  $\xi$ ;

- 2° L'adiabatique réversible  $cb$  ;  
 3° L'adiabatique réversible  $bb'$  ;  
 4° L'adiabatique réversible  $b'c'$  ;  
 5° L'isothermique réversible  $c'a'$ , relative à la température  $\mathfrak{S}'$  ;  
 6° L'adiabatique réversible  $a'a$ .

Le système aura décrit un cycle de Carnot réversible entre les températures  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{S}'$  ; à la température  $\mathfrak{S}$ , il aura dégagé une quantité de chaleur  $dQ_1$  ; à la température  $\mathfrak{S}'$ , une quantité de chaleur  $dQ'_1$  ; on aura donc [Chap. II, égalité (22 bis)]

$$\frac{dQ_1}{F(\mathfrak{S})} + \frac{dQ'_1}{F(\mathfrak{S}')} = 0.$$

En vertu des égalités (6) et (7), cette égalité fournit l'égalité (5), que nous voulions démontrer.

Considérons successivement tous les éléments de la transformation  $l$ , en allant de  $m$  vers  $n$  ; les éléments qui leur correspondent sur la transformation  $l'$  décriront une et une seule fois la transformation  $l'$  en allant de  $m'$  vers  $n'$ . Pour chaque groupe d'éléments correspondants, écrivons l'égalité analogue à l'égalité (5) et ajoutons membre à membre les résultats obtenus ; nous trouverons l'égalité

$$(8) \quad \int_l \frac{dQ}{F(\mathfrak{S})} = \int_{l'} \frac{dQ'}{F(\mathfrak{S}')} ,$$

qui nous conduit à énoncer la proposition suivante :

*Considérons toutes les modifications réversibles (soumises aux restrictions indiquées) qui conduisent le système de l'état  $m$  à l'état  $n$ , ces deux états étant quelconques ; pour toutes ces modifications, l'intégrale*

$$\int \frac{dQ}{F(\mathfrak{S})}$$

*a la même valeur.*

Il s'agit maintenant de lever successivement les diverses restrictions que nous avons admises pour effectuer la démonstration précédente.

Nous avons admis qu'en tout point  $a$  de la ligne  $l$  on pouvait mener une isothermique rencontrant l'espace à adiabatiques réversibles mené

par le point  $b$ , infiniment voisin du point  $a$  en un point  $c$ , qui soit lui-même infiniment voisin du point  $a$ . Cela revient à admettre, on le voit aisément, que la ligne isothermique issue du point  $a$  n'est pas tangente au point  $a$  à l'espace à adiabatiques réversibles qui passe par ce point. Une hypothèse semblable a été faite pour tout point  $a'$  de la ligne  $l'$ .

En premier lieu, on voit aisément que, s'il existe soit sur la ligne  $l$ , soit sur la ligne  $l'$ , soit sur toutes deux, un nombre limité de points isolés les uns des autres, pour lequel l'hypothèse précédente cesse d'être exacte, le théorème précédent ne sera certainement pas en défaut. Il ne pourrait donc être en défaut que s'il existait sur l'une au moins de ces lignes, la ligne  $l$  par exemple, une portion d'étendue finie, la portion  $fgh$ , en tout point de laquelle l'isothermique réversible serait tangente à l'espace à adiabatiques réversibles.

Si de semblables conditions sont remplies pour la ligne  $fgh$ , deux cas sont à distinguer.

Il est possible que, du point  $f$  au point  $h$ , on puisse mener des lignes  $f'g'h$  infiniment voisines de la ligne  $fgh$  et qui échappent aux conditions précédentes.

Il est possible au contraire que tous les points de la ligne  $fgh$  appartiennent à un domaine  $D$ , tracé dans l'espace  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ , et qu'en tout point de ce domaine l'isothermique réversible soit tangente à l'espace à adiabatiques réversibles.

Dans le premier cas, l'intégrale  $\int \frac{dQ}{F(\xi)}$  étendue à la ligne  $mf'g'h$  aura, d'après la démonstration précédente, la même valeur que l'intégrale de même forme étendue à la ligne  $l'$ . Sa valeur ne variera donc pas lorsque la ligne  $mf'g'h$  variera d'une manière continue de manière à tendre vers la ligne  $mfgh$  ou  $l$ ; or, dans ces conditions, cette intégrale tend certainement vers

$$\int_l \frac{dQ}{F(\xi)}.$$

On a donc encore dans ce cas

$$\int_l \frac{dQ}{F(\xi)} = \int_{l'} \frac{dQ'}{F(\xi')}.$$

Seul, le second des deux cas que nous venons de distinguer demeure exclu de nos recherches.

Essayons de caractériser ce cas d'une manière plus précise.

Une isothermique réversible satisfait à l'équation différentielle

$$d\zeta = 0.$$

Un espace à adiabatiques réversibles est défini par l'équation différentielle

$$(4) \quad R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \dots + R_\lambda d\lambda + C d\zeta = 0.$$

Pour qu'en tout point  $(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \zeta)$  du domaine D une isothermique réversible quelconque soit tangente à l'espace à adiabatiques réversibles, il faut et il suffit que l'on ait, en tout point du domaine D,

$$(9) \quad R_\alpha = 0, \quad R_\beta = 0, \quad \dots, \quad R_\lambda = 0.$$

*Nous excluons donc provisoirement de nos recherches les systèmes qui vérifieraient les égalités (9) en tous les points d'un domaine d'étendue finie appartenant à l'espace des  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \zeta$ .*

Nous avons admis jusqu'ici que chacune des deux modifications  $l$  et  $l'$  ne rencontrait pas en plus d'un point un même espace à adiabatiques réversibles. Nous allons maintenant nous affranchir de cette restriction et admettre que chacune des deux modifications  $l$  et  $l'$  peut rencontrer un même espace à adiabatiques réversibles en un nombre fini de points, isolés les uns des autres.

Menons l'espace à adiabatiques réversibles  $E(m)$  qui passe par le point  $m$  et l'espace à adiabatiques réversibles  $E(n)$  qui passe par le point  $n$ . Ces deux espaces à  $(n - 1)$  dimensions partagent l'espace à  $n$  dimensions en trois régions; une de ces régions est comprise entre les espaces  $E(m)$  et  $E(n)$ ; les deux autres sont extérieures. Si l'on mène la droite de manière à rencontrer le point  $m$  au point  $n$ , et si l'on suit cette droite de manière à rencontrer le point  $m$  plus tôt que le point  $n$ , avant d'arriver au point  $m$ , on se trouve dans une région que je nommerai *la première*; au moment où l'on passe par le point  $m$ ,



on pénètre dans une région que je nommerai *la deuxième*; au moment où l'on passe par le point  $n$ , on quitte cette seconde région pour pénétrer dans une région que je nommerai *la troisième* (<sup>1</sup>).

Il peut arriver que la ligne  $l$  ait avec un espace à adiabatiques réversibles  $E$ , autre que l'espace  $E(m)$  ou l'espace  $E(n)$ , un point de rencontre  $p$ , sans traverser cet espace en ce point de rencontre. Si l'on mène deux espaces à adiabatiques réversibles infiniment voisins de l'espace  $E$ , et situés de part et d'autre de cet espace, l'un d'eux n'aura avec la ligne  $l$  aucune rencontre infiniment voisine du point  $p$ , tandis que l'autre aura avec la ligne  $l$  deux rencontres infiniment voisines du point  $p$ .

Prenons sur la ligne  $l$  tous les points, analogues à  $p$ , où la ligne  $l$  vient rencontrer un espace à adiabatiques réversibles sans le traverser; prenons de même, sur la ligne  $l'$ , tous les points où la ligne  $l'$  vient rencontrer un espace à adiabatiques réversibles sans le traverser. Par tous ces points, menons des espaces à adiabatiques réversibles. Jointes aux espaces  $E(m)$  et  $E(n)$ , ils divisent l'espace en un certain nombre de *sous-régions*.

Tous les espaces à adiabatiques réversibles situés dans une même sous-région rencontrent la ligne  $l$  en un même nombre  $N$  de points et la ligne  $l'$  en un même nombre  $N'$  de points. Si la sous-région considérée fait partie de la deuxième région, les deux nombres  $N$  et  $N'$  sont impairs; si la sous-région considérée est située dans la première ou dans la troisième région,  $N$  et  $N'$  sont pairs ou nuls.

Considérons une sous-région comprise dans la deuxième région; dans cette sous-région, menons un espace à adiabatiques réversibles  $E$ ; il rencontre la ligne  $l$  en  $(2k + 1)$  points; numérotons ces points dans l'ordre où les rencontre la ligne  $l$  allant du point  $m$  au point  $n$ ; soient  $a_1, a_2, \dots, a_{2k}, a_{2k+1}$  ces points. Ce même espace à adiabatiques réversibles rencontre la ligne  $l'$  en  $(2k' + 1)$  points; numérotons ces points dans l'ordre où les rencontre la ligne  $l'$  allant du point  $m$  au point  $n$ ;  $a'_1, a'_2, \dots, a'_{2k'}, a'_{2k'+1}$  ces points.

Sur la ligne  $l$ , menée de  $m$  vers  $n$ , prenons un point  $b$ , qui soit ren-

---

(<sup>1</sup>) Au cas où les deux points  $m$  et  $n$  seraient sur un même espace à adiabatiques réversibles, la première et la troisième région coïncideraient.

contré infiniment peu après le point  $a_1$ , et qui se trouve ainsi dans la même sous-région que le point  $a_1$ . Par ce point  $b_1$ , menons un espace à adiabatiques réversibles F; d'après ce que nous avons supposé au sujet des espaces à adiabatiques réversibles, l'espace F sera partout infiniment voisin de l'espace E, sans jamais le rencontrer. L'espace F rencontrera la ligne en  $l$  en  $(2k + 1)$  points  $b_1, b_2, \dots, b_{2k}, b_{2k+1}$ , respectivement voisins des points  $a_1, a_2, \dots, a_{2k}, a_{2k+1}$ ; il rencontrera la ligne  $l'$  en  $(2k' + 1)$  points  $b'_1, b'_2, \dots, b'_{2k'}, b'_{2k'+1}$ , respectivement voisins des points  $a'_1, a'_2, \dots, a'_{2k'}, a'_{2k'+1}$ .

Sur la ligne  $l$ , menée de  $m$  vers  $n$ , les points  $a_i, b_i$  sont rencontrés dans l'ordre suivant

$$a_1, b_1, b_2, a_2, a_3, b_3, \dots, b_{2k}, a_{2k}, a_{2k+1}, b_{2k+1},$$

ce qui nous donne  $(2k + 1)$  modifications réversibles infiniment petites ayant leur ligne représentative entre les espaces E et F. Ces modifications sont

$$a_1 b_1, b_2 a_2, a_3 b_3, \dots, b_{2k} a_{2k}, a_{2k+1} b_{2k+1}.$$

Adoptons, pour ces modifications, les notations suivantes :

Modification subie par le système.	Température initiale du système.	Chaleur dégagée par le système.
$a_1 b_1$	$\mathfrak{T}_1$	$dQ_1$
$b_2 a_2$	$\mathfrak{T}_2$	$dQ_2$
$a_3 b_3$	$\mathfrak{T}_3$	$dQ_3$
...	..	...
$b_{2k} a_{2k}$	$\mathfrak{T}_{2k}$	$dQ_{2k}$
$a_{2k+1} b_{2k+1}$	$\mathfrak{T}_{2k+1}$	$dQ_{2k+1}$

Sur la ligne  $l'$ , menée de  $m$  vers  $n$ , les points  $a'_i, b'_i$  sont rencontrés dans l'ordre suivant

$$a'_1, b'_1, b'_2, a'_2, a'_3, b'_3, \dots, b'_{2k'}, a'_{2k'}, a'_{2k'+1}, b'_{2k'+1},$$

ce qui nous donne  $(2k' + 1)$  modifications réversibles infiniment pe-

tites ayant leur ligne représentative entre les espaces E et F. Ces modifications sont

$$a'_1 b'_1, \quad b'_2 a'_2, \quad a'_3 b'_3, \quad \dots, \quad b'_{2k} a'_{2k}, \quad a'_{2k+1} b'_{2k+1}.$$

Adoptons, pour ces modifications, les notations suivantes :

Modification subie par le système.	Température initiale du système.	Chaleur dégagée par le système.
$a'_1 b'_1$	$\mathcal{E}'_1$	$dQ'_1$
$b'_2 a'_2$	$\mathcal{E}'_2$	$dQ'_2$
$a'_3 b'_3$	$\mathcal{E}'_3$	$dQ'_3$
.....	..	...
$b'_{2k} a'_{2k}$	$\mathcal{E}'_{2k}$	$dQ'_{2k}$
$a'_{2k+1} b'_{2k+1}$	$\mathcal{E}'_{2k+1}$	$dQ'_{2k+1}$

Considérons les deux transformations  $a_1 b_1$  et  $b_2 a_2$ . Un raisonnement analogue à celui qui nous a fourni l'égalité (5) nous donnera sans peine

$$\frac{dQ_1}{F(\mathcal{E}_1)} + \frac{dQ_2}{F(\mathcal{E}_2)} = 0.$$

De même, la considération des deux modifications  $a_3 b_3$  et  $b_4 a_4$  nous donnera

$$\frac{dQ_3}{F(\mathcal{E}_3)} + \frac{dQ_4}{F(\mathcal{E}_4)} = 0.$$

On continuera de même jusqu'à considérer les deux modifications  $a_{2k-1} b_{2k-1}$  et  $b_{2k} a_{2k}$ , qui donneront

$$\frac{dQ_{2k-1}}{F(\mathcal{E}_{2k-1})} + \frac{dQ_{2k}}{F(\mathcal{E}_{2k})} = 0.$$

Semblablement, on prouvera que l'on a

$$\begin{aligned} \frac{dQ'_1}{F(\mathcal{E}'_1)} + \frac{dQ'_2}{F(\mathcal{E}'_2)} &= 0, \\ \frac{dQ'_3}{F(\mathcal{E}'_3)} + \frac{dQ'_4}{F(\mathcal{E}'_4)} &= 0, \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dQ'_{2k-1}}{F(\mathcal{E}'_{2k-1})} + \frac{dQ'_{2k}}{F(\mathcal{E}'_{2k})} &= 0. \end{aligned}$$

Enfin, la comparaison des modifications  $a_{2k+1} b_{2k+1}$  et  $a'_{2k'+1} b'_{2k'+1}$  donne l'égalité

$$\frac{dQ_{2k+1}}{F(\mathfrak{S}_{2k+1})} = \frac{dQ'_{2k'+1}}{F(\mathfrak{S}'_{2k'+1})}.$$

Ces diverses égalités permettent d'écrire

$$\begin{aligned} & \frac{dQ_1}{F(\mathfrak{S}_1)} + \frac{dQ_2}{F(\mathfrak{S}_2)} + \dots + \frac{dQ_{2k}}{F(\mathfrak{S}_{2k})} + \frac{dQ_{2k+1}}{F(\mathfrak{S}_{2k+1})} \\ &= \frac{dQ'_1}{F(\mathfrak{S}'_1)} + \frac{dQ'_2}{F(\mathfrak{S}'_2)} + \dots + \frac{dQ'_{2k'}}{F(\mathfrak{S}'_{2k'})} + \frac{dQ'_{2k'+1}}{F(\mathfrak{S}'_{2k'+1})}. \end{aligned}$$

On peut écrire une égalité analogue pour tout système formé par deux espaces à adiabatiques réversibles infiniment voisins tracés dans la sous-région considérée; on aura donc pour cette sous-région tout entière

$$(10) \quad \sum \frac{dQ}{F(\mathfrak{S})} = \sum \frac{dQ'}{F(\mathfrak{S}')};$$

dans cette égalité, le premier signe  $\sum$  s'étend à tous les éléments de la modification  $l$  qui sont situés dans la sous-région considérée et le second à tous les éléments de la modification  $l'$  situés dans la même sous-région.

A chaque sous-région comprise dans la deuxième région on peut appliquer un raisonnement semblable qui fournira une égalité analogue, en sorte qu'on peut supposer l'égalité (10) étendue à la deuxième région tout entière.

Considérons maintenant une sous-région comprise soit dans la première, soit dans la troisième région; dans cette sous-région, menons un espace à adiabatiques réversibles  $E$ ; il rencontre la ligne  $l$  en  $2k$  points; numérotons ces points dans l'ordre où on les rencontre sur la ligne  $l$  en allant du point  $m$  au point  $n$ ; soient  $a_1, a_2, \dots, a_{2k-1}, a_{2k}$  ces points.

Sur la ligne  $l$ , menée de  $m$  vers  $n$ , prenons un point  $b_1$  qui soit rencontré infiniment peu après le point  $a_1$ , et qui se trouve ainsi dans la même sous-région que le point  $a_1$ ; par ce point  $b_1$ , menons un espace à adiabatiques réversibles  $F$ ; d'après ce que nous avons sup-

posé au sujet des espaces à adiabatiques réversibles, l'espace F sera partout infiniment voisin de l'espace E sans jamais le rencontrer. L'espace F rencontrera la ligne  $l$  en  $2k$  points  $b_1, b_2, \dots, b_{2k-1}, b_{2k}$ , respectivement voisins des points  $a_1, a_2, \dots, a_{2k-1}, a_{2k}$ .

Sur la ligne  $l$ , les points  $a_i, b_i$  sont rencontrés dans l'ordre suivant

$$a_1, b_1, b_2, a_2, a_3, b_3, \dots, a_{2k-1}, b_{2k-1}, b_{2k}, a_{2k},$$

ce qui donne  $2k$  modifications réversibles infiniment petites ayant leur ligne représentative comprise entre les espaces E et F; ces modifications sont

$$a_1 b_1, b_2 a_2, a_3 b_3, \dots, a_{2k-1} b_{2k-1}, b_{2k} a_{2k}.$$

La considération de ces modifications donne aisément les égalités

$$\begin{aligned} \frac{dQ_1}{F(\xi_1)} + \frac{dQ_2}{F(\xi_2)} &= 0, \\ \frac{dQ_3}{F(\xi_3)} + \frac{dQ_4}{F(\xi_4)} &= 0, \\ &\dots\dots\dots, \\ \frac{dQ_{2k-1}}{F(\xi_{2k-1})} + \frac{dQ_{2k}}{F(\xi_{2k})} &= 0, \end{aligned}$$

qui donnent elles-mêmes l'égalité

$$\frac{dQ_1}{F(\xi_1)} + \frac{dQ_2}{F(\xi_2)} + \dots + \frac{dQ_{2k}}{F(\xi_{2k})} = 0.$$

On peut écrire une égalité analogue pour tout système formé par deux espaces à adiabatiques réversibles infiniment voisins tracés dans la sous-région considérée; on aura donc, pour cette sous-région tout entière

$$(11) \quad \sum \frac{dQ}{F(\xi)} = 0,$$

le signe  $\sum$  s'étendant à tous les éléments de la modification  $l$  qui sont situés dans la sous-région considérée.

A chaque sous-région comprise dans la première ou dans la troisième région on peut appliquer un raisonnement semblable qui fournira une égalité analogue, en sorte que l'égalité (11) peut être étendue à l'ensemble de la première et de la troisième région.

On démontrerait de même l'égalité

$$(11 \text{ bis}) \quad \sum \frac{dQ'}{F(\mathfrak{S}')} = 0,$$

dans laquelle le signe  $\sum$  s'étend à tous les éléments de la modification  $l'$  qui sont situés dans la première ou dans la troisième région.

Des égalités (10), (11) et (11 bis), on déduit facilement l'égalité

$$(8) \quad \int_l \frac{dQ}{F(\mathfrak{S})} = \int_{l'} \frac{dQ'}{F(\mathfrak{S}')}.$$

Il nous reste à lever une dernière restriction.

Nous avons admis que ni la modification  $l$ , ni la modification  $l'$ , ne contenait une portion d'étendue finie tracée en entier en un espace à adiabatiques réversibles.

Supposons maintenant que la modification  $l$  présente certaines portions d'étendue finie  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ , tracées en entier sur les espaces à adiabatiques réversibles  $E_1, E_2, \dots$ ; que, de même, la modification  $l'$  présente certaines portions d'étendue finie  $\lambda'_1, \lambda'_2, \dots$ , tracées en entier sur les espaces à adiabatiques réversibles  $E'_1, E'_2, \dots$ .

Pour toute modification adiabatique réversible, on a constamment

$$dQ = 0.$$

On aura donc

$$(12) \quad \int_{\lambda_1} \frac{dQ}{F(\mathfrak{S})} = 0, \quad \int_{\lambda_2} \frac{dQ}{F(\mathfrak{S})} = 0, \quad \dots,$$

et pareillement

$$(12 \text{ bis}) \quad \int_{\lambda'_1} \frac{dQ'}{F(\mathfrak{S}')} = 0, \quad \int_{\lambda'_2} \frac{dQ'}{F(\mathfrak{S}')} = 0, \quad \dots$$

On pourra donc, sans modifier la valeur de  $\int_l \frac{dQ}{F(\mathfrak{E})}$  et de  $\int_l \frac{dQ'}{F(\mathfrak{E}')}$ , retrancher de la modification  $l$ , les portions  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ , et de la modification  $l'$ , les portions  $\lambda'_1, \lambda'_2, \dots$ . Il suffira alors de faire figurer les espaces  $E_1, E_2, \dots$  et les espaces  $E'_1, E'_2, \dots$ , au nombre de ceux qui limitent les sous-régions, puis de reproduire les raisonnements précédents, pour prouver que l'on a

$$(13) \quad \sum \frac{dQ}{F(\mathfrak{E})} = \sum \frac{dQ'}{F(\mathfrak{E}')},$$

le premier signe  $\sum$  s'étendant à tous ceux des éléments de la modification  $l$  qui ne sont pas compris dans les portions  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ , et le second signe  $\sum$  s'étendant à tous ceux des éléments de la modification  $l'$  qui ne sont pas compris dans les portions  $\lambda'_1, \lambda'_2, \dots$ .

L'ensemble des égalités (12), (12 bis) et (13) fournit aisément l'égalité

$$(8) \quad \int_l \frac{dQ}{F(\mathfrak{E})} = \int_l \frac{dQ'}{F(\mathfrak{E}')}$$

Cette égalité n'est donc plus soumise qu'aux restrictions indiquées au n° 1 et aussi à cette condition que l'on n'ait pas identiquement, en tous les points d'un domaine d'étendue finie faisant partie de l'espace des  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{E}$ ,

$$(9) \quad R_\alpha = 0, \quad R_\beta = 0, \quad \dots, \quad R_\lambda = 0.$$

4. *Propriété des cycles réversibles.* — Imaginons que la modification réversible  $l$  ramène le système à son état initial; l'état  $n$  est alors identique à l'état  $m$ ; parmi les autres modifications réversibles  $l'$  susceptibles de conduire le système du même état initial au même état final, on peut ranger l'absence de toute modification; dans ce cas, on a évidemment

$$\int_l \frac{dQ'}{F(\mathfrak{E}')} = 0.$$

L'égalité (8) nous fournit alors ce théorème célèbre de Clausius :

*Pour le cycle réversible, on a*

$$(14) \quad \int \frac{dQ}{F(\vartheta)} = 0.$$

Supposons en particulier le cycle isothermique; la température  $\vartheta$  demeurant constante le long du parcours du cycle, il en est de même de la fonction  $F(\vartheta)$  et l'égalité (14) peut s'écrire

$$\int dQ = 0$$

ou

$$\int (R_\alpha dx + R_\beta d\beta + \dots + R_\lambda d\lambda) = 0.$$

En vertu des égalités (2), cette égalité devient

$$\int \left( \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial U}{\partial \lambda} d\lambda \right) - \frac{1}{E} \int (A dx + B d\beta + \dots + L d\lambda) = 0.$$

Mais, pour un cycle isothermique, on a

$$\int \left( \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial \beta} d\beta + \dots + \frac{\partial U}{\partial \lambda} d\lambda \right) = 0.$$

L'égalité précédente devient donc

$$(15) \quad \int (A dx + B d\beta + \dots + L d\lambda) = 0.$$

*Lorsqu'un système parcourt un cycle isothermique réversible, les actions extérieures appliquées à ce système effectuent un travail total égal à zéro.*

Ce théorème est dû à M. J. Moutier; Clausius et M. J. Moutier en ont fait un fréquent usage. On peut remarquer qu'il est exact même pour les systèmes pour lesquels les égalités (9) seraient vérifiées.



5. *L'entropie.* — L'égalité (8) peut s'énoncer de la manière suivante, en désignant par  $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, C$  les coefficients calorifiques du système en équilibre :

*L'intégrale curviligne*

$$\int \frac{1}{F(\xi)} (R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \dots + R_\lambda d\lambda + C d\xi)$$

*a une valeur qui dépend uniquement du point initial*

$$(\alpha_0, \beta_0, \dots, \lambda_0, \xi_0)$$

*et du point final*

$$(\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, \xi_1).$$

On sait que ce théorème équivaut à celui-ci :

*Il existe une infinité de fonctions uniformes des variables  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ , différant les uns des autres par une constante, qui sont telles que l'on ait*

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{R_\alpha}{F(\xi)} = - \frac{\partial S}{\partial \alpha}, \\ \frac{R_\beta}{F(\xi)} = - \frac{\partial S}{\partial \beta}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \frac{R_\lambda}{F(\xi)} = - \frac{\partial S}{\partial \lambda}, \\ \frac{C}{F(\xi)} = - \frac{\partial S}{\partial \xi}, \end{array} \right.$$

$S(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi)$  désignant une quelconque de ces fonctions.

Cette fonction a reçu de Clausius le nom d'*entropie du système*.

Ce théorème peut encore s'énoncer en abrégé de la manière suivante :

*Pour toute modification réversible infiniment petite, on a*

$$(17) \quad \frac{dQ}{F(\xi)} = dS.$$

Si nous nous souvenons, 1° que les quantités

$$R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda, C$$

ne dépendent pas de celles des variables  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mathfrak{S}$ , qui déterminent la position absolue du système dans l'espace;

2° Que, dans l'expression

$$R_\alpha \delta\alpha + R_\beta \delta\beta + \dots + R_\lambda \delta\lambda + C \delta\mathfrak{S},$$

celles des variations  $\delta\alpha, \delta\beta, \dots, \delta\lambda, \delta\mathfrak{S}$  qui déterminent seulement le changement de position absolue du système dans l'espace ne figurent pas; nous voyons sans peine que l'entropie ne dépend pas de la position absolue du système dans l'espace.

6. *Sur le cas réservé dans ce qui précède.* — Revenons au cas où, en tous les points d'un domaine D faisant partie de l'espace des  $\alpha, \beta, \dots, \mathfrak{S}$ , on aurait identiquement

$$(9) \quad R_\alpha = 0, \quad R_\beta = 0, \quad \dots, \quad R_\lambda = 0$$

et cherchons si les théorèmes précédents peuvent être encore appliqués dans ce cas.

En premier lieu, il est évident qu'ils peuvent l'être si l'on n'envisage que des modifications isothermiques du système; car alors on aura, pour toute modification réversible,

$$dQ = 0,$$

et, partant,

$$\frac{dQ}{F(\mathfrak{S})} = dS,$$

en désignant par S une fonction quelconque de la température.

Ce cas particulier est important, car c'est en réalité celui que l'on envisage dans la Mécanique rationnelle classique; en effet, dans l'exposé classique de la Mécanique rationnelle, on omet la notion de température (ce qui n'est admissible que si la température est supposée invariable) et l'on omet aussi la notion de quantité de chaleur

dégagée par le système; ce qui n'est admissible que si les égalités (9) sont vérifiées.

Dans ce cas, les égalités (2) et (9) donnent

$$(18) \quad A = E \frac{\partial U}{\partial x}, \quad B = A \frac{\partial U}{\partial y}, \quad \dots, \quad L = E \frac{\partial U}{\partial \lambda}.$$

C'est la forme qu'il convient d'attribuer dans ce cas aux conditions d'équilibre (1). Le produit EU représente ce que les mécaniciens appellent le *potentiel des forces intérieures*.

Mais ne supposons plus la température invariable. Nous allons prouver que, *s'il existe un domaine D où les égalités (9) soient vérifiées, pour qu'il existe une fonction S, uniforme et continue, des variables  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ , telle que, dans tout le champ de ces variables, on puisse écrire*

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{R_\alpha}{F(\xi)} = - \frac{\partial S}{\partial \alpha}, \\ \frac{R_\beta}{F(\xi)} = - \frac{\partial S}{\partial \beta}, \\ \dots\dots\dots, \\ \frac{R_\lambda}{F(\xi)} = - \frac{\partial S}{\partial \lambda}, \\ \frac{C}{F(\xi)} = - \frac{\partial S}{\partial \xi}, \end{array} \right.$$

*il faut et il suffit que, dans tout le domaine D, la capacité calorifique C soit fonction de la seule température  $\xi$ .*

Si le domaine D n'occupe pas le champ entier des variables  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \xi$ , c'est le seul cas où le théorème ne soit pas évident) on pourra toujours découper la partie de ce champ extérieure au domaine D en espaces simplement connexes; à l'intérieur de chacun de ces espaces, les démonstrations précédentes s'appliqueront; elles permettent d'écrire des égalités analogues aux égalités (16), lesquelles entraînent à leur tour des égalités du type

$$(18) \quad \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{R_\alpha}{F(\xi)} \right] = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[ \frac{R_\beta}{F(\xi)} \right]$$

et des égalités du type

$$(18 \text{ bis}) \quad \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{R_\alpha}{F(z)} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{C}{F(z)} \right].$$

D'autre part, pour que dans le domaine  $D$ , où les égalités (9) sont vérifiées, on puisse écrire les égalités (18) et (18 bis), il faut et il suffit que la quantité

$$\frac{dQ}{F(z)} = \frac{C}{F(z)} dz$$

soit une différentielle totale et, partant, que la quantité  $C$  soit une fonction de la seule température  $z$ .

D'ailleurs, le champ des variables  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, z$ , étant supposé simplement connexe, pour qu'il existe une fonction  $S$ , *uniforme* et continue, des variables  $\alpha, \beta, \dots, \lambda, z$ , vérifiant les égalités (16), il faut et il suffit que les égalités (18) et (18 bis) soient vérifiées dans tout ce champ.

Ainsi, *si nous admettons que, dans tout domaine  $D$  où les égalités (9) sont vérifiées, la capacité calorifique du système est fonction de la température seule*, les théorèmes démontrés dans le présent Chapitre seront soumis seulement aux restrictions énoncées au n° 1.

