

A. LIÉNARD

**Thermodynamique. Quelques particularités des déplacements
de l'équilibre et stabilité**

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 8 (1944), p. 1-58

[<http://www.numdam.org/item?id=AFST_1944_4_8_1_0>](http://www.numdam.org/item?id=AFST_1944_4_8_1_0)

© Université Paul Sabatier, 1944, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

ANNALES
DE LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE,
POUR LES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET LES SCIENCES PHYSIQUES.

THERMODYNAMIQUE

**QUELQUES PARTICULARITÉS
DES DÉPLACEMENTS DE L'ÉQUILIBRE ET STABILITÉ**

Par A. LIÉNARD.

INTRODUCTION

1. — Je me suis proposé en entreprenant cette étude sur les déplacements de l'équilibre de rechercher comment se comportent, dans un déplacement de l'équilibre, les diverses grandeurs selon qu'elles appartiennent, d'après la distinction introduite par Gibbs, au type des « extensités » ou des « intensités ». L'examen d'un assez grand nombre de cas particuliers met en évidence une différence très nette sur les propriétés à cet égard des deux sortes de grandeurs.

Ainsi qu'il est rappelé au Chapitre II auquel je renvoie pour les détails, les physiciens ont été amenés à distinguer deux temps dans les déplacements d'équilibre chimique provoqués par la modification d'un facteur de l'équilibre. En raison de la viscosité présentée par les réactions chimiques, la modification du facteur d'équilibre ne fait d'abord varier en un temps très court que

les grandeurs physiques ($T, p, v, \dots$). Ce n'est qu'au bout d'un second temps plus ou moins long qu'il s'établit un nouvel équilibre chimique entraînant une nouvelle modification des grandeurs physiques ayant déjà varié au premier temps.

Tandis que, dans les conditions précisées au chapitre II, les variations des extensités sont de même sens au premier et au second temps, celles des intensités correspondantes sont de sens contraire, la seconde variation étant moins importante que la première, de telle sorte que la modification subsistant finalement est du signe de la première variation.

La loi trouvée peut être qualifiée d'empirique ou de statistique puisqu'elle consiste à déterminer ce qui se passe dans un certain nombre de cas particuliers.

Elle présente d'ailleurs des exceptions et nous aurons à rechercher et à discuter les raisons de ces exceptions. A défaut d'avoir obtenu des résultats certains à cet égard, il n'est pas sans intérêt, semble-t-il, de signaler une loi statistique présentant un certain caractère de généralité.

Il est bien connu aujourd'hui que les phénomènes de déplacement de l'équilibre n'exigent pas l'introduction d'un troisième principe de thermodynamique. Ces phénomènes sont en relation avec les conditions de stabilité, conditions que les deux principes de la thermodynamique suffisent à déterminer. Il y a toutefois deux points que l'on néglige souvent.

Il est d'usage assez courant dans l'étude des problèmes où intervient la stabilité de l'équilibre, d'admettre pour simplifier que les conditions de stabilité monothermique sont toujours satisfaites, bien qu'il soit parfaitement connu que la stabilité dans un équilibre adiabatique n'exige pas des conditions aussi sévères que pour un équilibre monothermique.

Il est également d'usage d'opérer comme si l'état homogène d'un corps était de lui-même stable alors que l'état homogène n'est stable que sous certaines conditions et qu'il y a même bien des cas, comme nous le verrons, où les conditions de stabilité de l'état homogène suffisent à assurer complètement la stabilité.

Il m'a semblé indispensable pour cette étude de ne considérer comme satisfaites, dans chaque problème particulier, que les conditions de stabilité nécessaires d'après les conditions d'expérience que l'on suppose réalisées et en particulier, lorsqu'il s'agit d'équilibres adiabatiques, de ne considérer que les conditions de stabilité exigées dans un tel équilibre. Inversement, je ne néglige pas les conditions assurant la stabilité des états homogènes dont je tiendrai compte entièrement.

2. — L'application des lois de la thermodynamique aux équilibres chimi-

ques soulève un certain nombre de difficultés ou nécessite l'introduction d'hypothèses convenables. M. Jouguet a mis en évidence ces difficultés et hypothèses dans deux mémoires fondamentaux⁽¹⁾.

Je ne reviendrai pas sur les points discutés par M. Jouguet où je ne pourrais que reproduire ce qu'il a dit et je renverrai le lecteur aux deux mémoires précités en signalant les points qui me paraissent les plus importants pour ce qui concerne l'application au présent travail.

I^{re} note. § 20 à 23. Sur la définition de U et de S pour un état quelconque ; nécessité de supposer l'existence d'une transformation réversible ; c'est-à-dire de supposer la possibilité de rendre réversible tout phénomène physique ou chimique et, pour cela, de l'équilibrer. Enseignement de l'expérience à cet égard : Postulat de l'explication thermodynamique des phénomènes chimiques (Duhem).

§ 24. Potentiel thermodynamique d'un système comportant plusieurs phases. Forme de Gibbs.

§ 36. Nécessité de supposer que les volumes sont sans viscosités.

§ 51. Distinction entre une rupture et un déplacement de l'équilibre.

Mémoire sur la stabilité séculaire.

§ 80 à 90. Stabilités monothermiques et isothermiques. Travaux de Duhem et de Robin.

§ 91 à 105. Stabilité adiabatique et stabilité monothermique ;

§ 106. Conceptions diverses de la stabilité.

Dans ses études sur la stabilité, M. Jouguet fait intervenir l'influence de l'inertie, des effets de viscosité et suppose l'existence de forces gyroscopiques en plus de celles admettant un potentiel. Etant donné le but particulier pour lequel j'aurai à utiliser les conditions, je ne supposerai aucune de ces influences supplémentaires et ne tiendrai compte que des conditions de minimum pour les potentiels mécaniques et thermodynamiques.

Je commencerai par rappeler ou établir dans un chapitre préliminaire quelques propriétés des formes quadratiques en exceptant toutefois des pro-

(1) E. Jouguet. Deux notes : I. *Sur les principes et les théorèmes généraux de la statique chimique*. II. *Sur les lois de la dynamique chimique relatives au sens des réactions irréversibles*. Journal de l'Ecole Polytechnique, II^{me} Série, 21^{me} Cahier (1921), pages 61 à 194.

E. Jouguet. *Sur la stabilité séculaire*. Journal de l'Ecole Polytechnique, II^{me} Série, 27^{me} Cahier (1929), pages 205 à 339.

Voir aussi E. Jouguet. *Sur les équilibres semi-indifférents*. Annales des Mines, 1923, Série 3, et Mécanique des Explosifs, Paris (Doin) 1917, livre I, chap. I et note I en fin de volume.

priétés aussi connues que le sont la « loi d'inertie » et les conditions nécessaires et suffisantes pour qu'une forme quadratique soit définie positive, c'est-à-dire soit positive et non nulle pour tout système de valeurs des variables autres que le système 0, 0, ...

Le lecteur peut sauter en première lecture ce chapitre préliminaire et ne s'y reporter par la suite qu'autant qu'il voudra vérifier les calculs ou effectuer des calculs analogues sur d'autres cas particuliers.

Dans le chapitre suivant, portant le numéro I, j'établis les conditions pour qu'un état homogène soit stable. Je montre en particulier que les conditions sont exactement les mêmes que l'équilibre soit réalisé adiabaticquement ou d'une façon monothermique, contrairement à ce qui concerne la stabilité sous l'influence des forces extérieures.

Enfin dans un dernier chapitre j'utilise les résultats obtenus à l'examen du problème que je m'étais posé. Nous verrons que les règles dont on constate l'existence ne présentent pas un caractère de généralité absolue : elles ressemblent, à cet égard, à quelques autres lois de la thermodynamique telles que les principes du travail maximum ou du volume maximum.

Peu de temps avant sa mort, M. Jouguet avait bien voulu lire en minute le présent travail. Je lui conserve une vive reconnaissance pour la peine qu'il a prise et pour les observations très pertinentes qu'il m'a communiquées. Elles m'ont permis d'apporter diverses corrections et d'importantes modifications.

CHAPITRE PRELIMINAIRE

Quelques propriétés des formes quadratiques utilisées dans les chapitres I et II.

3. *Proposition I. Soit la forme quadratique à n variables*

$$(1) \quad F = \frac{1}{2} a_{ik} x^i x^k \quad (a_{ik} = a_{ki})$$

de discriminant

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{ik} \end{vmatrix}.$$

Si Δ est différent de zéro, la forme quadratique

$$\Phi = \frac{1}{2} \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial a_{ik}} y_i y_k$$

comprend le même nombre de carrés positifs et de carrés négatifs que la forme primitive F.

Les expressions écrites pour F et pour Φ supposent qu'il est fait application de la convention de sommation en usage en calcul tensoriel.

Donnons nous entre les x et les y la relation

$$(2) \quad y_i = \frac{\partial F}{\partial x^i} = a_{ik} x^k.$$

Grâce à l'hypothèse $\Delta \neq 0$, le système (2) est résoluble par rapport aux x^k . On peut donc toujours déterminer les x^k par la condition que les y_i prennent des valeurs choisies arbitrairement. En résolvant, il vient

$$(3) \quad x^k = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial a_{ik}} y_i.$$

Permutons dans (2) les indices i et k en nous rappelant que $a_{ki} = a_{ik}$. Nous obtenons

$$(4) \quad a_{ik} x^i = y_k.$$

Multipliant membre à membre (3) et (4), en appliquant toujours la convention de sommation, il vient

$$a_{ik} x^i x^k = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial a_{ik}} y_i y_k,$$

c'est-à-dire $F = \Phi$. Les formes F et Φ se transforment donc l'une dans l'autre par la transformation (2) et son inverse (3), d'où résulte l'égalité des nombres de carrés positifs et de carrés négatifs dans F et Φ .

4. *Conséquence.* Supposons en particulier que la forme F soit définie positive. Alors Δ est positif et on peut considérer au lieu de Φ la forme

$$\Phi' = \frac{1}{2} \frac{\partial \Delta}{\partial a_{ik}} y_i y_k,$$

qui est définie positive comme F . Φ' peut se mettre sous la forme

$$(5) \quad \Phi' = -\frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & y_1 & y_k & y_n \\ y_1 & \ddots & \ddots & \ddots \\ y_k & & \Delta & \\ y_i & & & \end{vmatrix}.$$

Il suffit de développer le déterminant par rapport aux éléments de la première ligne ou de la première colonne pour vérifier l'identité des deux formes. On peut ainsi énoncer la proposition suivante :

Proposition II. — Si un déterminant Δ d'ordre n possède les propriétés du discriminant d'une forme définie positive, toute expression obtenue en bordant symétriquement Δ avec une ligne et une colonne identiques dont le premier élément est zéro constitue une forme quadratique à n variables qui est définie négative.

5. *Proposition III.* — Supposons les variables x^i liées entre elles par une relation linéaire homogène.

$$(6) \quad b_i x^i = 0,$$

auquel cas la forme F peut être ramenée à une somme de $(n - 1)$ carrés seulement au lieu de n . Considérons le déterminant Δ' à $(n + 1)$ lignes et $(n + 1)$ colonnes

$$(7) \quad \Delta' = - \begin{vmatrix} 0 & b_1 & & b_n \\ b_1 & & & \\ & \ddots & & \\ b_n & & a_{ik} & \end{vmatrix}$$

formé d'une façon analogue au déterminant (5).

Je dis que, compte tenu de la relation (6) et à condition que Δ' ne soit pas nul, les nombres de carrés positifs et de carrés négatifs de F sont respectivement égaux aux nombres de permanences et de variations de la suite des n quantités.

$$(8) \quad \Delta', \frac{\partial \Delta'}{\partial a_{ii}}, \frac{\partial^2 \Delta'}{\partial a_{ii} \partial a_{jj} \dots}, \dots, \frac{\partial^{n-1} \Delta'}{\partial a_{ii} \partial a_{jj} \dots}.$$

Tous les termes de (8) sont des mineurs symétriques de Δ' contenant la première ligne et la première colonne de ce déterminant.

Le dernier terme de la suite (8) est de la forme $-\begin{vmatrix} 0 & b_k \\ b_k & a_{kk} \end{vmatrix}$.

Il est égal à b_k^2 , positif par conséquent si b_k est différent de zéro.

Si aucun des coefficients b_i n'est nul, l'ordre des variations successives donnant les termes de la suite (8) est indifférent. Mais si certains coefficients

b_i sont nuls [ils ne sauraient l'être tous, sans quoi la condition (6) disparaîtrait], il faut opérer dans un ordre tel que le b_k du dernier terme de la suite (8) soit différent de zéro, grâce à quoi ce dernier terme sera lui-même différent de zéro et positif.

Puisqu'il y a toujours au moins un coefficient b_i non nul, nous pouvons supposer les indices 1 à n affectés aux x^i dans un ordre tel que, en particulier, le coefficient b_i ne soit pas nul. Supposons qu'il en soit ainsi. Nous tirons de (6)

$$(6') \quad x_i = -\frac{b_i}{b_1} x^i = -\frac{b_k}{b_1} x^k. \quad (i, k = 2, 3, \dots, n)$$

Substituons cette valeur dans F après avoir mis en évidence dans F les termes contenant 1 :

$$F = \frac{1}{2} \left\{ a_{ii} x^i x^i + a_{ii} x^i x^i + a_{ik} x^i x^k + a_{ik} x^i x^k \right\}. \quad (i, k = 2, 3, \dots)$$

Nous obtenons, toutes réductions faites,

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \left\{ a_{ik} - \frac{a_{ii} b_k + b_i a_{ik}}{b_1} + \frac{a_{ii} b_i b_k}{b_1^2} \right\} x^i x^k. \quad (i, k = 2, 3, \dots)$$

Nous notons $\mathcal{F}$ pour marquer le changement des variables qui ne sont plus qu'en nombre $n - 1$.

Le discriminant δ de $\mathcal{F}$ est d'ordre $n - 1$ et a pour terme général

$$a_{ik} - \frac{a_{ii} b_k + b_i a_{ik}}{b_1} + \frac{a_{ii} b_i b_k}{b_1^2}.$$

Je dis que l'on a

$$\delta = \frac{\Delta'}{b_1^n}.$$

Pour nous en rendre compte, je transforme Δ' en retranchant des éléments de chaque ligne autre que les deux premières les éléments de la deuxième ligne, multipliés par $\frac{b_i}{b_1}$. Δ' prend la forme

$$\Delta' = - \begin{vmatrix} 0 & b_i & & b_k \\ b_i & a_{ii} & & a_{ik} \\ 0 & a_{ii} - \frac{a_{ii} b_i}{b_1} & & a_{ik} - \frac{a_{ik} b_i}{b_1} \\ a_{ii} - \frac{a_{ii} b_i}{b_1} & & & a_{ik} - \frac{a_{ik} b_i}{b_1} \end{vmatrix}$$

Retranchons de même des éléments des diverses colonnes, depuis la troisième ($k = 2$) jusqu'à la $(n + 1)^{\text{ème}}$ et dernière ($k = n$), les éléments de la deuxième colonne ($k = 1$) multipliés par $\frac{b_k}{b_1}$. Nous obtenons finalement

$$\Delta' = - \begin{vmatrix} 0 & b_1 & 0 & 0 \\ b_1 & a_{11} & & \\ 0 & & \delta & \\ 0 & & & \\ 0 & & & \end{vmatrix} = b_1^2 \delta.$$

Et non seulement il y a ce rapport simple b_1^2 entre Δ' et δ , mais il y a ce même rapport entre les mineurs de Δ' et de δ tels que

$$\frac{\partial^p \Delta'}{\partial a_{ii} \partial a_{jj} \dots} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^p \delta}{\partial a_{ii} \partial a_{jj} \dots}$$

pourvu que l'on ne donne aux $i, j, \dots$ que les valeurs $2, 3, \dots, n$ à l'exclusion de la valeur 1. On voit ainsi que la suite

$$\delta, \frac{\partial \delta}{\partial a_{ii}}, \dots, \frac{\partial^{n-1} \delta}{\partial a_{ii} \dots},$$

(dont le dernier terme est égal à 1) présente exactement les mêmes nombres de permanences et de variations que la suite (8). La proposition énoncée en résulte immédiatement.

Si en particulier on désire que la forme F soit définie positive, non pas pour toutes les valeurs des variables x^i mais seulement pour celles satisfaisant à la relation linéaire homogène (6), il faudra écrire que Δ' et les autres termes de la suite (8) sont tous positifs, (soit $(n - 1)$ conditions, le dernier terme de (8) étant essentiellement positif comme on a vu).

6 La proposition III s'étend facilement par récurrence au cas où les variables sont liées par plusieurs relations linéaires homogènes indépendantes. Supposons par exemple qu'il y ait une seconde relation $c_i x^i = 0$. Cette relation sera indépendante de la première s'il existe au moins un déterminant

$\begin{vmatrix} c_i & c_k \\ b_i & b_k \end{vmatrix}$ qui ne soit pas nul. Dans ce cas le déterminant à considérer sera obtenu en bordant deux fois le déterminant primitif Δ , ce qui donne

$$(9) \quad \Delta' = (-1)^s \begin{vmatrix} 0 & 0 & c_1 & c_2 & c_k \\ 0 & 0 & b_1 & b_2 & b_k \\ c_1 & b_1 & & & \\ & & & a_{ik} & \\ c_i & b_i & & & \end{vmatrix}$$

Le dernier terme de la suite (8) pour Δ' est le déterminant du 4^{me} ordre

$$(10) \quad + \begin{vmatrix} 0 & 0 & c_i & c_k \\ 0 & 0 & b_i & b_k \\ c_i & b_i & a_{ii} & a_{ik} \\ b_k & b_k & a_{ki} & a_{kk} \end{vmatrix}$$

égal à $\begin{vmatrix} c_i & c_k \\ b_i & b_k \end{vmatrix}$. On devra rayer les lignes et colonnes dans un ordre tel que ce dernier terme de la suite (8) soit positif et non nul.

7. Les résultats auxquels nous venons de parvenir permettent de retrouver la proposition II. Supposons en effet que la forme (1) soit définie positive pour toutes les valeurs des variables. Elle le restera si l'on s'impose entre des variables une relation quelconque du type (6). Par conséquent, en vertu de la proposition III, la quantité $-\Delta'$ [Eq. (7)], obtenue en bordant le discriminant Δ d'une forme définie positive par une ligne et une colonne composées des mêmes éléments $0, b_1, b_2, \dots, b_i, \dots$ est essentiellement négative, à la seule condition (nécessaire pour que la proposition III soit valable) que les termes b_i ne soient pas tous nuls.

Il n'y a plus qu'à écrire y_i au lieu de b_i pour retomber sur la proposition II.

Au lieu d'introduire entre les variables une seule relation, établissons en deux : $b_i x^i = 0$ et $c_i x^i = 0$. Le même mode de raisonnement montre que tout déterminant de la forme (9) (§ 6) est essentiellement positif et non nul à la condition :

1° Que le déterminant Δ possède les propriétés des discriminants des formes définies positives.

1° Que les déterminants $\begin{vmatrix} c_i & c_k \\ b_i & b_k \end{vmatrix}$ ne soient pas tous nuls, c'est-à-dire à la condition que les b_i et c_i ne soient pas proportionnels entre eux.

8. Un cas particulier intéressant pour la présente étude est celui où la condition (6) est de la forme

$$(11) \quad \frac{\partial F}{\partial x^i} = 0$$

avec $a_{ii} \neq 0$. On a dans ce cas

$$b_i = a_{ii} = a_{ii}.$$

L'expression (7) de Δ' peut alors être simplifiée. Retranchant les éléments de la seconde ligne de ceux de la première, puis ceux de la 2^{me} colonne des éléments de la 1^{re} colonne, il vient

$$(12) \quad \Delta' = - \begin{vmatrix} -a_{ii} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{ii} & a_{i2} \\ 0 & a_{2i} & a_{22} \\ 0 & & & a_{nn} \end{vmatrix} = a_{ii} \Delta.$$

On démontre de même que les mineurs de Δ' par rapport à des éléments de la diagonale principale autres que a_{ii} sont égaux au produit par a_{ii} des mineurs correspondants de Δ ; F est définie positive pour les valeurs des variables satisfaisant à (11) si Δ et ses mineurs successifs sont du signe de a_{ii} .

CHAPITRE I

Equilibres thermodynamiques stables.

9. Les conditions d'équilibre et d'équilibre stable d'un système thermodynamique diffèrent suivant qu'il s'agit d'un équilibre au contact d'une source ou d'un équilibre adiabatique, mais ces conditions peuvent être exprimées d'une manière très symétrique les unes des autres.

Remarquons tout d'abord que la température est nécessairement uniforme dans un système en équilibre, que celui-ci soit au contact d'une seule source ou isolé adiabatiquement; de plus dans le premier cas cette température est celle de la source. Si en effet ces conditions n'étaient pas satisfaites, il se produirait des échanges irréversibles de chaleur entre les diverses parties du système (ou entre celles-ci et la source dans le premier cas), échanges incompatibles avec l'hypothèse que le système est en équilibre.

Ceci dit nous nous proposons d'établir le théorème fondamental suivant :

Soit un système, homogène ou non, soumis à des forces extérieures admettant un potentiel W et possédant une énergie interne U et une entropie totale S , supposées exprimées au moyen d'un certain nombre de variables indépendantes x^i . Soit T_0 la température absolue dans l'équilibre.

Les conditions d'équilibre sont d'abord

(13) Soit : $T_0 =$ température de la source, *Système monothermique*

(14) Soit : $U + W = (U + W)$ initial, *Système adiabatique*
à quoi s'ajoute la condition

$$(15) \quad d(U + W) - T_0 dS = 0$$

qui doit être réalisée pour tous les systèmes de valeurs des variations dx^i imposées aux variables x^i à partir des valeurs d'équilibre.

Il y aura en outre stabilité si l'expression

$$(16) \quad d^2(U + W) - T_0 d^2S,$$

qui est une forme quadratique des dx^i , est définie positive :

(17) Soit pour tous systèmes de valeurs des dx^i (Systèmes monothermiques).

(18) Soit seulement pour les systèmes de valeurs tels que $dS = 0$ (Syst. diab.).

La proposition est valable, que les variables x^i forment ou non un système de variables normales.

Nous distinguerons pour la démonstration suivant qu'il s'agit d'un équilibre monothermique ou d'un équilibre adiabatique.

10. *Système au contact d'une source.* — Le théorème énoncé est une conséquence immédiate du théorème de Gouy qu'il est tout indiqué d'utiliser ici⁽¹⁾ : « Quand un système n'échange de chaleur qu'avec une seule source à température T_0 , le travail maximum (ou énergie utilisable) qu'il est susceptible de produire en passant d'un état à un autre, a pour valeur la diminution de la quantité $U - T_0 S$ pendant la transformation ».

Comme le travail produit contre les forces extérieures est égal à l'augmentation du potentiel, on aura pour toute transformation réalisable

$$\left[W \right]_{\text{init.}}^{\text{final}} \leq \left[U - T_0 S \right]_{\text{final}}^{\text{init.}}$$

ou

$$\left[U + W - T_0 S \right]_{\text{final}}^{\text{init.}} \geq 0.$$

On sera par suite assuré qu'un certain état constitue un équilibre stable si la fonction $U + W - T_0 S$ est minimum dans cet état. Or, au troisième ordre près, l'accroissement de $U + W - T_0 S$ a pour expression

$$d(U + W) - T_0 dS + \frac{1}{2} \left[d^2(U + W) - T_0 d^2 S \right],$$

d'où résultent immédiatement la relation (15) et la condition que la forme quadratique (16) soit définie positive.

11. Soit n le nombre des variables x^i . Suivant les cas, la température T figurera parmi les variables x^i ou au contraire sera une certaine fonction de ces variables.

L'équation (13) fournit une condition, la relation (15) en fournit n , autant que de différentielles dx^i . Nous avons donc en tout $(n + 1)$ équations pour déterminer les n inconnues x^i d'un état d'équilibre. Mais, en réalité, les $(n + 1)$ conditions se réduisent à n car les n conditions déduites de (15) ne sont pas indépendantes. Considérons en effet un système de variations virtuelles dx^i tel que tout reste en repos sans diffusion ni réaction chimique, la température variant seule. Puisque tout reste en repos, dW est nul et dU se réduit à dQ ou encore $T dS$ au second ordre près, une transformation à la fois isochimique et sans déplacement ni déformation ne pouvant comporter aucun phénomène irréversible⁽²⁾.

(1). Cf. E. Bloch, Thermodynamique et mécanique, *Journal de Physique* 1912, pages 820, 912 et 988.

(2). Cf. Jouguet, *Mécanique des explosifs*, § 52, page 47.

La relation (15) est donc satisfaite identiquement pour ce système de valeur des dx^i . C'est pourquoi la relation (15) ne donne en fait que $(n - 1)$ conditions distinctes.

12. *Système isolé.* — Lorsque le système est isolé adiabaticquement, il n'échange d'énergie avec l'extérieur que par production ou absorption de travail, d'où résulte la relation (14)⁽¹⁾. Pour toute modification satisfaisant à (14), le deuxième principe montré que l'entropie ne peut que croître : on a $\delta S \geq 0$. Un raisonnement classique indique que si l'on a identiquement $\delta S < 0$ pour n'importe quelle modification satisfaisant à (14), toute transformation est impossible et l'équilibre est stable. Dans le langage de la géométrie à plusieurs dimensions, le fait que δS doit être négatif pour $U + W = C^{te}$ revient à dire que, aux environs du point d'équilibre, la surface (14) est toute entière du même côté de la surface $S = C^{te}$. Si donc toutes les dérivées partielles de $U + W$ par rapport aux x^i ne sont pas nulles (point ordinaire) on doit avoir les proportions

$$\frac{\frac{\partial (U + W)}{\partial x^i}}{\frac{\partial S}{\partial x^i}} = \dots = \frac{\frac{\partial (U + W)}{\partial x^j}}{\frac{\partial S}{\partial x^j}} = \dots,$$

d'où résulte la relation

$$(19) \quad d(U + W) - \lambda dS = 0,$$

λ étant la valeur commune des divers rapports ; la relation doit être satisfaite quelles que soient les variations $dx^1, \dots, dx^i, \dots$. Je dis d'ailleurs que λ est précisément égal à la température absolue T_0 . Cela résulte de la remarque faite au § 11 que $d(U + W) - T_0 dS$ est nul pour une modification à température seule variable. L'équation (19) ne peut donc être satisfaite pour cette modification particulière (pour laquelle dS est nécessairement différent de zéro), que si $\lambda = T_0$.

Passons à la stabilité. Aux environs du point d'équilibre l'accroissement de $U + W$ au 3^e ordre près est

$$d(U + W) + \frac{1}{2} d^2(U + W)$$

et de même celui de S est

$$dS + \frac{1}{2} d^2 S.$$

D'où, compte tenu de (15), l'accroissement A de $U + W - T_0 S$ est

$$\frac{1}{2} [d^2(U + W) - T_0 d^2 S].$$

(1). J'ai indiqué au § 2 que je néglige l'influence de l'inertie.

Or, $U + W$ est invariable pour tout déplacement sur la surface (14) où A se réduit, au facteur $-T_0$ près, à l'accroissement de S . Comme la stabilité exige que cet accroissement de S soit négatif pour $U + W = C^{te}$, on voit que $d^2(U + W) - T_0 d^2 S$ doit être une forme quadratique des dx^i définie positive pour tout système de valeurs des dx^i satisfaisant à $d(U + W) = 0$ ou ce qui revient au même, vu (15), pour tout système de valeurs des dx^i tel que $dS = 0$. La proposition est établie.

Dans le cas particulier où S figurerait parmi les variables x^i , la relation (15) se réduirait à $d_S(U + W) = 0$, car $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ dans ce cas. De plus, $d^2 S$ serait identiquement nul de sorte que la condition (16) se réduirait à $d^2(U + W) > 0$ pour $dS = 0$, ce que nous écrivons

$$(20) \quad d^2_S(U + W) > 0,$$

l'indice S indiquant que la variable indépendante S est laissée constante dans la différentiation.

13. *Cas de liaisons unilatérales.* — L'énoncé du théorème fondamental du § 9 et la démonstration qui en a été donnée supposent que toutes les variables x^i dont dépend l'état du système peuvent varier dans les deux sens à partir des valeurs prises par ces variables dans l'état d'équilibre. Or il n'en est pas toujours ainsi : Prenons un exemple de cas analogue en mécanique et comparons l'équilibre d'une bille pesante, engagée sans frottement dans un tube courbe de même diamètre, avec celui de la même bille posée au fond d'une encoignure.

Dans le premier cas, le travail virtuel de la pesanteur est nul, au second ordre près, pour tout déplacement de la bille compatible avec la liaison, les termes du second ordre devant seuls être négatifs et non nuls pour que l'équilibre soit stable. Dans le second cas, au contraire, il y a un travail du 1^{er} ordre non nul pour tout déplacement compatible avec la liaison, travail qui n'en garde pas moins un signe constant assurant la stabilité grâce à la forme spéciale du support.

Or, lorsqu'un système thermodynamique comporte plusieurs phases, des circonstances analogues peuvent se présenter en ce qui concerne les concentrations : lorsque l'équilibre est atteint avec des concentrations qui ne sont ni nulles, ni égales à l'unité, ces concentrations sont susceptibles de varier dans les deux sens comme il avait été supposé implicitement dans le théorème fondamental.

Mais il arrive souvent que certaines concentrations soient nulles ou égales à l'unité, de sorte que la diffusion ou les réactions ne peuvent produire que des

variations de concentration dans un sens parfaitement déterminé. Dans ce cas le théorème fondamental doit subir la légère modification suivante : il n'y a plus à distinguer les termes du 1^{er} ordre $d(U + W) - T_0 dS$ et ceux du second ordre, $d^2(U + W) - T_0 d^2S$, il n'y a qu'à considérer la seule expression $\delta(U + W) - T_0 \delta S$ et c'est cette expression qui doit être positive pour toutes variations compatibles avec les liaisons imposées aux variables x^i à partir de l'état d'équilibre.

Dans le cas où la liaison ne serait unilatérale que pour quelques variables mais non pour les autres variables, ce n'est que pour les premières qu'il suffirait de s'en tenir aux termes du 1^{er} ordre. Pour les autres variables, il faudrait considérer la différentielle seconde $d^2(U + W) - T_0 d^2S$.

14. Comparons les résultats obtenus pour l'équilibre monothermique et l'équilibre adiabatique.

En ce qui concerne d'abord les relations fixant la position d'équilibre, il n'y a de différence que pour les relations en termes finis [Equation (13) et (14)] qui donnent, l'une, la valeur de T (équilibre monothermique), l'autre la valeur de $U + W$ (équilibre adiabatique). La relation (15) est au contraire la même dans les deux cas. Tout équilibre monothermique peut donc être transformé en un équilibre adiabatique en isolant le système. Inversement, tout équilibre adiabatique peut être transformé en un équilibre monothermique en mettant le système en contact avec une source dont la température soit précisément celle qu'avait le système dans l'équilibre adiabatique.

En ce qui concerne la stabilité on voit que dans les deux cas c'est la même forme quadratique qui doit être définie positive pour que la stabilité soit assurée. Mais tandis que, pour l'équilibre monothermique, la forme doit être définie positive pour toutes valeurs des dx^i , il suffit, pour l'équilibre adiabatique, que la forme soit définie positive pour les systèmes de valeurs des dx^i tels que $dS = 0$. Il résulte de là que la stabilité est plus facile à obtenir pour l'équilibre adiabatique que pour l'équilibre monothermique et qu'un état d'équilibre parfaitement stable adiabatiquement peut cesser de l'être si on le réalise d'une manière monothermique.

D'où provient cette différence importante entre les deux genres d'équilibre ? Pourquoi, en particulier, ne suffit-il pas pour la stabilité monothermique que $d^2(U + W) - T_0 d^2S$ soit définie positive pour les valeurs des dx^i telles que $dT = 0$, de même qu'il suffit qu'elle le soit pour les valeurs des dx^i telles que $dS = 0$ dans l'équilibre adiabatique ? La différence provient évidemment de ce que, malgré la présence de la source à une température bien déterminée T_0 , on ne suppose pas à priori que T reste égal à T_0 dans toute variation imposée tandis que, pour l'équilibre adiabatique, on suppose que la

somme $U + W$ reste *rigoureusement* constante dans n'importe quelle modification. Or, on pourrait parfaitement concevoir que des perturbations imposées ne respectent pas la constance de $U + W$.

N'y aurait-il pas lieu de tenir compte de ce fait tout aussi bien que de la possibilité d'influences extérieures modifiant les températures dans l'équilibre monothermique?

La réponse à cette question a été fournie par Duhem⁽¹⁾. Il a *montré que, même si la perturbation initiale ne respecte pas la relation supplémentaire*, les conditions de stabilité qu'il énonce ne cessent pas d'être suffisantes et nécessaires mais il y aura dans ce cas un *amortissement imparfait*.

Je reviendrai sur la comparaison des conditions de stabilité monothermique et adiabatique aux §§ 22 et 23.

Applications du théorème fondamental.

I. — Système comportant une seule phase.

15. Nous considérons d'abord un système formé d'une seule phase fluide, laquelle peut être soit un corps pur, soit un mélange de corps capables ou non de réagir les uns sur les autres dans les conditions de l'expérience.

Dire qu'il y a une seule phase, c'est dire que, dans l'état d'équilibre, toutes les masses partielles sont identiques entre elles comme nature et concentrations des divers constituants ainsi que comme températures et volumes spécifiques. Mais nous ne supposons pas qu'en cas de perturbation les diverses parties conservent mêmes températures et mêmes volumes spécifiques ni des concentrations égales et nous chercherons à quelles conditions l'état homogène est un état stable par rapport aux états perturbés.

16. Commençons par étudier l'équilibre monothermique. J'adopterai comme variables la température absolue T , le volume spécifique σ et les concentrations β_i , rapports de la masse d'un constituant à la masse du mélange. S'il y a n constituants mélangés, il suffit de considérer $(n - 1)$ concentrations car il est évident qu'il y a entre les n concentrations la relation

$$\sum_{i=1}^{i=n} \beta_i = 1.$$

Soit $\mathcal{F}(T, \sigma, \beta_i)$ le potentiel thermodynamique $U - TS$ de l'unité de masse et soit μ la masse totale. Dans l'état d'équilibre $T_0, \sigma_0, \beta_{0i}$, l'énergie interne et l'entropie ont pour expressions

$$\mu \left[\mathcal{F} - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right]_{T_0, \sigma_0, \beta_{0i}} \quad \text{et} \quad - \mu \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right)_{T_0, \sigma_0, \beta_{0i}}.$$

(1). Voir E. Jouget : *Stabilité séculaire* § 94 et 95.

Dans un état perturbé, une masse élémentaire $d\mu$ est à la température $T_0 + \delta T$ et possède un volume spécifique $\sigma_0 + \delta\sigma$ et des concentrations $\beta_{0i} + \delta\beta_i$. Soit d'autre part $W(v)$ le potentiel des forces extérieures exprimé au moyen du volume total v , lequel vaut $\mu\sigma_0$ (état homogène) ou $\int_0^\mu (\sigma_0 + \delta\sigma) d\mu$ (état perturbé non homogène). Les dérivées de $W(v)$ seront désignées par les lettres W' et W'' .

Calculons les expressions $d(U + W) - T_0 dS$ et $d^2(U + W) - T_0 d^2S$ qui figurent dans le théorème fondamental. Les résultats du calcul sont :

$$\begin{aligned} d(U + W) - T_0 dS &= \int_0^\mu \left(d\mathcal{F} - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} dT \right) d\mu + W' \int_0^\mu \delta\sigma d\mu = \int_0^\mu (dT \mathcal{F} + W' \delta\sigma) d\mu \\ &= \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \sigma_0} + W' \right) \int_0^\mu \delta\sigma d\mu + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta_{0i}} \int_0^\mu \delta\beta_i d\mu, \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} d^2(U + W) - T_0 d^2S &= \int_0^\mu \left(d^2\mathcal{F} - 2d \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right) dT \right) d\mu + W'' \left[\int_0^\mu \delta\sigma d\mu \right]^2 \\ &= \int_0^\mu \left(d^2_T \mathcal{F} - \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} dT^2 \right) d\mu + W'' \left[\int_0^\mu \delta\sigma d\mu \right]^2 \\ &= -\mathcal{F}''_{T,T} \int_0^\mu \delta T^2 d\mu + \mathcal{F}''_{\sigma,\sigma} \int_0^\mu \delta\sigma^2 d\mu + 2\mathcal{F}''_{\sigma,\beta_{0i}} \int_0^\mu \delta\sigma \delta\beta_i d\mu + \mathcal{F}''_{\beta_{0i},\beta_{0k}} \int_0^\mu \delta\beta_i \delta\beta_k d\mu + W'' \left[\int_0^\mu \delta\sigma d\mu \right]^2. \end{aligned}$$

Il est possible de faire sortir les facteurs $\mathcal{F}'_{\sigma_0}, \dots, \mathcal{F}''_{\beta_{0i}\beta_{0k}}$ des signes d'intégration parce que ces facteurs sont les mêmes pour toutes les masses $d\mu$. Je fais d'autre part comme au chapitre préliminaire la convention de sommation adoptée en calcul tensoriel pour les indices muets (indices figurant une fois en bas et une fois en haut dans un produit de facteurs. Ici les indices muets sont les indices i et k des concentrations).

Il y a lieu de remarquer que, en raison des changements de concentration par diffusion ou réaction, les masses $d\mu$ n'ont pas d'individualité subsistant dans le passage de l'équilibre à un état perturbé. La masse totale $\int d\mu$ seule reste invariable.

17. Mettons en évidence les valeurs moyennes $\bar{\delta}_m \sigma$ et $\bar{\delta}_m \beta_i$ des $\delta\sigma$ et $\delta\beta_i$. Pour cela nous poserons

$$(21) \quad \mu \bar{\delta}_m \sigma = \int_0^\mu \delta\sigma d\mu \quad \mu \bar{\delta}_m \beta_i = \int_0^\mu \delta\beta_i d\mu$$

$$(22) \quad \delta\sigma = \bar{\delta}_m \sigma + \delta'\sigma \quad \delta\beta_i = \bar{\delta}_m \beta_i + \delta'\beta_i$$

d'où il résulte

$$(23) \quad \int_0^\mu \delta' \sigma d\mu = 0 \quad \int_0^\mu \delta' \beta_i d\mu = 0.$$

Nos équations prennent la forme

$$(24) \quad d(U + W) - T_0 dS = \mu (\mathcal{F}'_{\sigma_0} + W') \delta_m \sigma + \mu \mathcal{F}'_{\beta_{oi}} \delta_m \beta_i,$$

$$d^2(U + W) - T_0 d^2 S = (\mu \mathcal{F}''_{\sigma_0} + \mu^2 W'') \delta_m \sigma^2 + 2\mu \mathcal{F}''_{\sigma_0 \beta_{oi}} \delta_m \sigma \delta_m \beta_i + \mu \mathcal{F}''_{\beta_{oi} \beta_{ok}} \delta_m \beta_i \delta_m \beta_k$$

$$(25) \quad - \mathcal{F}''_{T_0} \int_0^\mu \delta T^2 d\mu + \mathcal{F}''_{\sigma_0} \int_0^\mu \delta' \sigma^2 d\mu + 2\mathcal{F}''_{\sigma_0 \beta_{oi}} \int_0^\mu \delta' \sigma \delta' \beta_i d\mu + \mathcal{F}''_{\beta_{oi} \beta_{ok}} \int_0^\mu \delta' \beta_i \delta' \beta_k d\mu.$$

Les variations δ_m et δ' sont ainsi complètement séparées dans des termes différents.

Distinguons maintenant suivant qu'il s'agit d'un mélange de corps incapables de réagir les uns sur les autres dans les conditions de l'expérience (par exemple un mélange O et N² à la température ordinaire) ou au contraire susceptibles de réagir.

Les conditions d'équilibre se présentent sous une forme un peu différente.

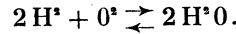
a) Mélange simple. Dans le cas d'un mélange simple, les masses totales de chaque constituant sont invariables. Les β_{oi} sont alors déterminés par les masses de chaque corps employées pour constituer le mélange et les $\delta_m \beta_i$ sont nécessairement nuls, contrairement aux $\delta' \beta_i$, qui sont seulement astreints à vérifier la condition (23). Ecrivant que $d(U + W) - T_0 dS$ est nul quel que soit $\delta_m \sigma$, la relation (24) fournit la condition unique

$$\mathcal{F}'_{\sigma_0} + W' = 0,$$

Cette relation exprime que la pression p_0 d'équilibre est égale à W' .

La température étant celle de la source et les β_{oi} étant fixés comme on vient de voir, la condition suffit à déterminer la seule inconnue restante σ_0 .

b) Les constituants du mélange ou tout au moins quelques uns d'entre eux sont susceptibles de réagir. Tel serait le cas d'un mélange des gaz H², O², H²O et N² qui donne à une température convenable la réaction réversible



Dans ce cas, les $\delta_m \beta_i$ ne sont plus identiquement nuls pour ceux des corps susceptibles de réagir. Soit, dans l'exemple donné, $\delta \alpha$ le nombre de fois que la réaction joue, en convenant que $\delta \alpha$ est positif ou négatif suivant que la réaction joue de gauche à droite ou de droite à gauche. On aura alors

$$\mu \delta_m \beta_{\text{H}^2} = -4 \delta \alpha \quad \mu \delta_m \beta_{\text{O}^2} = -32 \delta \alpha \quad \mu \delta_m \beta_{\text{H}^2\text{O}} = +36 \delta \alpha.$$

Seul, $\delta \beta_N$ reste nul, β_N se trouvant déterminé d'après les quantités de matières introduites dans le mélange.

Il peut arriver que certains corps soient susceptibles de plusieurs réactions. Si p est le nombre de réaction distinctes on aura d'une façon générale pour les constituants susceptibles de réagir

$$(26) \quad \mu \delta_m \beta_i = C_i^h \delta \alpha_h. \quad (h = 1, 2, \dots, p)$$

La convention de sommation s'applique à l'indice muet h . Si un constituant caractérisé par l'indice i ne participe pas à la réaction α_h , le coefficient C_i^h correspondant est nul. Grâce à (26), les termes en $\delta_m \beta_i$ figurant dans la relation (24) deviennent

$$C_i^h \mathcal{F}'_{\beta_{0i}} \delta \alpha_h, \quad (i \text{ et } h, \text{ indices muets})$$

ce que l'on peut écrire plus simplement $\mathcal{F}'_{\alpha_h} \delta \alpha_h$, en considérant $\mathcal{F}$ comme fonction composée des α_h par l'intermédiaire des $\delta_m \beta_i$. La relation (24) fournit alors les conditions d'équilibre

$$(27) \quad \mathcal{F}'_{\sigma_0} + W' = 0.$$

$$(28) \quad \mathcal{F}'_{\alpha_h} = 0.$$

La relation (27) est la même que pour les mélanges simples. Quant aux nouvelles relations (28), en nombre égal au nombre des réactions distinctes, elles complètent le nombre d'équations nécessaire pour déterminer les paramètres α_h dans l'état d'équilibre, et par suite, d'après (26), les variations de masses des diverses constituants depuis la constitution du système.

18. Abordons maintenant l'étude de la stabilité en traitant de suite le cas général où plusieurs des constituants sont susceptibles de réagir. On remarquera que la forme quadratique qui constitue le second membre de (25) comprend trois groupes complètement indépendants : 1° le groupe des termes en $\delta_m \sigma$, $\delta_m \beta_i$; 2° le terme en δT et 3° le groupe des termes contenant les variations δ' . Chacun de ces groupes doit être séparément défini positif pour que l'ensemble le soit. Nous obtenons ainsi les conditions suivantes⁽¹⁾ :

$$(29) \quad [(\mu \mathcal{F})''_{v_0} + W''] \delta v^2 + 2(\mu \mathcal{F})'_{v_0 \alpha_h} \delta v \delta \alpha_h + (\mu \mathcal{F})''_{\alpha_h \alpha_l} \delta \alpha_h \delta \alpha_l > 0$$

$$(30) \quad -\mathcal{F}''_{T_0} > 0$$

$$(31) \quad \mathcal{F}''_{\sigma_0} \int_0^\mu \delta' \sigma^2 d\mu + 2\mathcal{F}''_{\sigma_0 \beta_{0i}} \int_0^\mu \delta' \sigma \delta' \beta_i d\mu + \mathcal{F}''_{\beta_{0i} \beta_{0k}} \int_0^\mu \delta' \beta_i \delta' \beta_k d\mu > 0.$$

(1) Les $\delta \beta_i$ sont des fonctions linéaires des α_h . Grâce à cela, on peut prendre indifféremment les α_h ou les β_i comme variables indépendantes sans qu'il en résulte de changement dans l'expression des différentielles secondes ni dans celle des conditions de stabilité.

Pour écrire (29) nous avons multiplié haut et bas $\delta_m \sigma$ par μ et écrit δv au lieu de $\mu \delta_m \sigma$. Nous avons en outre remplacé les $\delta_m \beta_i$ en fonction des α_h . Le produit $\mu \mathcal{F}$ est le potentiel thermodynamique de la masse totale.

La condition (31) peut être simplifiée. Elle est en effet équivalente à celle-ci : on doit avoir

$$(31') \quad \mathcal{F}''_{\sigma_0} s^2 + 2 \mathcal{F}''_{\sigma_0 \beta_{0i}} s b_i + \mathcal{F}''_{\beta_{0i} \beta_{0k}} b_i b_k > 0$$

quelles que soient les valeurs attribuées aux paramètres s et b_i .

Démontrons l'équivalence : il est d'abord évident que, si le 1^{er} membre de (31') est une fonction définie positive, l'inégalité (31) en résulte. Inversement, supposons que le 1^{er} membre de (31') puisse être rendu négatif par un choix convenable de valeurs de s et des b_i . Faisons un tel choix, puis prenons

$$\frac{\delta' \sigma}{s} = \frac{\delta' \beta_i}{b_i} = \pm \epsilon,$$

ϵ étant un infiniment petit ayant la même valeur en tous les points du système. Nous prenons le signe $+$ dans une moitié de la masse, et le signe $-$ dans l'autre moitié. Les conditions (23) imposées aux variations $\delta' \sigma$ et $\delta' \beta_i$ sont ainsi satisfaites tandis que la valeur prise par le premier membre de (31) est

$$\mu \epsilon^2 \{ \mathcal{F}''_{\sigma_0} s^2 + 2 \mathcal{F}''_{\sigma_0 \beta_{0i}} s b_i + \mathcal{F}''_{\beta_{0i} \beta_{0k}} b_i b_k \},$$

quantité négative d'après la manière dont ont été choisies les quantités s et b_i . Il est donc bien nécessaire pour la validité de (31) que la condition (31') soit satisfaite. L'équivalence est établie.

L'ensemble des conditions (30) et (31) pourrait encore être représenté par l'inégalité unique

$$(32) \quad d^2_T \mathcal{F} - \mathcal{F}''_{T^2} \delta T^2 > 0$$

devant avoir lieu quels que soient les δT , $\delta \sigma$ et $\delta \beta_i$.

Finalement les inégalités (29) et (32) représentent la totalité des conditions nécessaires et suffisantes pour que la condition (16) du § 9, condition assurant la stabilité de l'équilibre monothermique, soit satisfaite.

Discussion. — Des deux conditions (29) et (32), la première est la seule où se manifestent l'influence des forces produisant le potentiel W et celle des réactions, de sorte que l'inégalité (32) donne les conditions assurant la stabilité de l'état homogène de la masse en présence d'une source à température donnée.

Si la quantité W'' figurant dans (29) était nulle [cas très fréquent en pratique car il en est ainsi toutes les fois que les forces extérieures exercent une

pression constante P pour laquelle $W = Pv$ et, à fortiori, si elle était positive, la condition (29) serait nécessairement réalisée toutes les fois que la condition (32) le serait. Car si le premier membre de (32) est une forme définie positive elle le reste en remplaçant δT par zéro, les $\delta \beta_i$ par les $\delta_m \beta_i$ et ces dernières quantités par leurs expressions en fonction des $\delta \alpha_h$. Ce n'est que pour $W'' < 0$ qu'il y a lieu de conserver l'inégalité (29) et d'en tenir compte. Et même dans ce cas cette inégalité n'introduit qu'une seule condition et non pas $(1 + p)^{(1)}$ comme il semble à priori. Car les discriminants des formes (29) et (31') ne diffèrent que par le premier élément $[(\mu \mathcal{F})''_{v_0} + W'']$ d'un côté, et $\mathcal{F}''_{\sigma_0}$ de l'autre, de sorte que tous les mineurs symétriques des 2 déterminants ne contenant ni la première ligne, ni la première colonne de ces déterminants sont identiques entre eux. L'unique condition à satisfaire en plus des conditions (32) est donc que le discriminant de (29) soit positif.

Remarquons encore que l'inégalité (30) ne fait que représenter le postulatum d'Helmholtz. On voit ainsi que ce postulatum constitue une condition de stabilité, remarque déjà faite par M. E. Jouguet⁽²⁾.

19. Nous avons toujours supposé jusqu'à présent l'existence de forces extérieures produisant le potentiel W . On pourrait au contraire supposer que l'on maintienne constant le volume du corps. L'analyse ci-dessus subsiste avec les modifications suivantes : les termes en W , W' et W'' disparaissent partout et la condition d'équilibre (27) est remplacée par celle-ci : $v =$ valeur donnée.

La suppression de W'' de l'inégalité (29) fait que celle-ci devient toujours une conséquence de (31') ou de (32) et qu'il n'y a plus à s'en préoccuper.

20. Passons à l'étude de l'équilibre adiabatique en supposant toujours que le système comporte une seule phase homogène dans l'état d'équilibre. Les explications données à propos de l'équilibre monothermique nous permettront de simplifier l'exposé en ne faisant qu'indiquer les différences.

Une première différence est que nous prendrons l'entropie comme variable indépendante au lieu de la température, les autres variables restant le volume spécifique et les concentrations. L'énergie interne exprimée en fonction de ces variables sera représentée par $\Upsilon(S, \sigma, \beta_i)$, de manière à distinguer de la quantité $U(T, \sigma, \beta_i)$ qui lui est égale.

Si nous ne considérons que des perturbations respectant l'homogénéité de toutes les parties de la phase unique, nous n'aurions pour obtenir les équations d'équilibre et les conditions de stabilité qu'à appliquer les relations

(1). Je rappelle que p est le nombre de réactions distinctes possibles.

(2). E. Jouguet : loc. cit. *Sur la stabilité séculaire*, § 105.

$d_s(\Upsilon + W) = 0$ et $d^2_s(\Upsilon + W) > 0$ établies à la fin du § 12, mais cette simplification n'est pas possible si nous voulons établir les conditions de stabilité de l'état homogène.

Une masse $d\mu$ dans un état perturbé possède l'énergie interne

$$d\mu \times \Upsilon(S_0 + \delta S, \sigma_0 + \delta\sigma, \beta_{0i} + \delta\beta_i).$$

Pour la masse totale, l'excès de l'énergie interne dans l'état perturbé sur l'énergie à l'équilibre est, en ne conservant que les termes du 1^{er} et du 2^{me} ordre :

$$\Upsilon'_{S_0} \int_0^\mu \delta S d\mu + \Upsilon'_{\sigma_0} \int_0^\mu \delta\sigma d\mu + \Upsilon'_{\beta_{0i}} \int_0^\mu \delta\beta_i d\mu + \frac{1}{2} \int_0^\mu d^2 \Upsilon d\mu.$$

La variation correspondante d'entropie est $\int_0^\mu \delta S d\mu$. $d^2 S$ est identiquement nul puisque S est pris comme variable indépendante.

Dans ces conditions, les quantités $d(U + W) - T_0 dS$ et $d^2(U + W) - T_0 d^2 S$ de la théorie générale [Equ. (15) et (16)] deviennent, compte tenu de ce que Υ'_{S_0} est précisément égal à T_0 .

Pour $d(U + W) - T_0 dS$:

$$(33) \quad \Upsilon'_{\sigma_0} \int_0^\mu \delta\sigma d\mu + \Upsilon'_{\beta_{0i}} \int_0^\mu \delta\beta_i d\mu + W' \int_0^\mu \delta\sigma d\mu$$

et pour $d^2(U + W) - T_0 d^2 S$:

$$(34) \quad \int_0^\mu d^2 \Upsilon d\mu + W'' \left[\int_0^\mu \delta\sigma d\mu \right]^2.$$

On déduit de (33) les conditions d'équilibre, conditions qui, en vertu des relations (39) établies au paragraphe suivant, ne diffèrent pas des conditions (27) et (28) obtenues pour l'équilibre monothermique. Quant à la stabilité nous la déduirons de (34). Développons $d^2 \Upsilon$ et mettons en même temps en évidence les valeurs moyennes $\delta_m \sigma$, $\delta_m \beta_i$ et $\delta_m S$ des variations $\delta\sigma, \dots$ ainsi que les écarts $\delta' \sigma$, $\delta' \beta_i$ et $\delta' S$ par rapport à ces moyennes. $\delta_m S$ et $\delta' S$ se définissent au moyen d'équations de même forme que (21), (22) et (23) et qu'il est inutile d'écrire.

D'après le théorème général, la stabilité est assurée si l'expression (34) est définie positive pour toutes les valeurs des différentielles pour lesquelles la variation d'entropie totale est nulle. Nous devons donc annuler $\int_0^\mu \delta S d\mu$, c'est-à-dire $\mu \delta_m S$.

Finalement la condition de stabilité s'écrit

$$\left[\mu Y''_{\sigma_0} + \mu^2 W'' \right] (\delta_m \sigma)^2 + 2 \mu Y''_{\sigma_0 \beta_i} \delta_m \sigma \delta_m \beta_i + \mu Y''_{\beta_i \beta_k} \delta_m \beta_i \delta_m \beta_k + \int_0^{\mu} \delta'' Y d\mu > 0.$$

Les δ_m et δ' étant complètement séparés, la condition se décompose en deux autres qu'on pourra écrire comme il suit :

$$(35) \quad [(\mu Y)''_{v_0} + W''] \delta v^2 + 2 (\mu Y)''_{v_0 \alpha_h} \delta v \delta \alpha_h + (\mu Y)''_{\alpha_h \alpha_l} \delta \alpha_h \delta \alpha_l > 0$$

et

$$(36) \quad \delta'' Y > 0.$$

La relation (35) correspond à l'équation (29) de l'équilibre monothermique, équation dont elle ne diffère que par le changement de $\mathcal{F}$ en Y . Quand à (36) il correspond à l'ensemble de (30) et (31) ou encore à l'unique inégalité (32) qui leur est équivalente.

Comme pour l'équilibre monothermique, la condition (35) rentrerait dans (36) si le terme en W'' n'existait pas ou si W'' était positif. Et, dans le cas où le terme W'' existe mais est négatif, une seule inégalité suffit pour assurer que la forme quadratique (35) soit définie positive lorsque sont supposées satisfaites les inégalités assurant que $\delta'' Y$ est définie positive.

21. On peut supposer pour l'équilibre adiabatique comme pour l'équilibre monothermique que la condition de faire agir sur le système des forces données soit remplacée par celle-ci : le volume est maintenu fixe.

Il y aurait lieu de répéter dans ce cas ce qui a été dit au § 19 à propos de l'équilibre monothermique.

Comparaison des conditions de stabilité monothermique et adiabatique.

22. La comparaison n'est pas immédiate parce que nous avons utilisé dans un cas le potentiel $\mathcal{F}(T, \sigma, \beta_i)$, et dans l'autre l'énergie interne $Y(s, \sigma, \beta_i)$. Il faut tenir compte des relations entre ces fonctions. Par définition

$$(37) \quad Y(S, \sigma, \beta_i) \equiv \mathcal{F}(T, \sigma, \beta_i) - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}$$

avec

$$(38) \quad -S = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}.$$

Le système (37), (38) constitue une transformation de Lagrange. Les propriétés connues de ce genre de transformation permettent d'écrire

$$(39) \quad \Upsilon'_S = T, \quad \Upsilon'_\sigma = \mathcal{F}'_\sigma, \quad \Upsilon'_{\beta_i} = \mathcal{F}'_{\beta_i}.$$

En différentiant les relations (38) et (39) on obtient de plus les quatre relations suivantes :

$$(40) \quad \begin{cases} -dS = \mathcal{F}''_{T^*} dT + \mathcal{F}''_{T\sigma} d\sigma + \mathcal{F}''_{T\beta_k} d\beta_k \\ \Upsilon''_{S^*} dS + \Upsilon''_{S\sigma} d\sigma + \Upsilon''_{S\beta_k} d\beta_k = dT \\ \Upsilon''_{S\sigma} dS + \Upsilon''_{\sigma^*} d\sigma + \Upsilon''_{\sigma\beta_k} d\beta_k = \mathcal{F}''_{T\sigma} dT + \mathcal{F}''_{\sigma^*} d\sigma + \mathcal{F}''_{\sigma\beta_k} d\beta_k \\ \Upsilon''_{S\beta_i} dS + \Upsilon''_{\sigma\beta_i} d\sigma + \Upsilon''_{\beta_i\beta_k} d\beta_k = \mathcal{F}''_{T\beta_i} dT + \mathcal{F}''_{\sigma\beta_i} d\sigma + \mathcal{F}''_{\beta_i\beta_k} d\beta_k. \end{cases}$$

Multiplions les équations (40) respectivement par dT , dS , $d\sigma$ et $d\beta_i$. Combinons les ensuite par addition ou soustraction. Si d'abord nous les ajoutons, nous obtiendrons la relation

$$(41) \quad d^2 \Upsilon = d^2 \mathcal{F} + 2 dS dT$$

qui nous sera utile plus tard (fin du présent paragraphe).

En changeant le signe de la première équation, nous obtiendrons au contraire :

$$(42) \quad d^2 \Upsilon = -\mathcal{F}''_{T^*} dT^* + d^2_T \mathcal{F}$$

qui peut encore s'écrire

$$d^2 \Upsilon - d^2_{S, \sigma, \beta_i} \Upsilon = d^2_T \mathcal{F} - d^2_{\sigma, \beta_i} \mathcal{F}.$$

En effet, $\mathcal{F}''_{T^*} dT^*$ est le seul terme qui subsiste dans $d^2 \mathcal{F}$ quand on y fait $d\sigma = 0$, $d\beta_i = 0$. On peut donc le noter $d^2_{\sigma, \beta_i} \mathcal{F}$.

Quand à $d^2_{S, \sigma, \beta_i} \Upsilon$, il est identiquement nul, car $d^2 \Upsilon$ s'annule quand on y laisse constantes toutes les variables. En opérant de même avec les potentiels

$$H(T, p, \beta_i) = \mathcal{F} - \sigma \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \sigma} = U - TS + p\sigma$$

et

$$\chi(S, p, \beta_i) = \mathcal{F} - T \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} - \sigma \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \sigma} = U + p\sigma$$

qui interviennent dans les équilibres monothermique et adiabatique à pression constante, on obtiendra le groupe suivant d'équations

$$(43) \quad d^2 \Upsilon - \boxed{d^2_{S, \sigma, \beta_i} \Upsilon} = d^2_T \mathcal{F} - d^2_{\sigma, \beta_i} \mathcal{F} = d^2_{T, p} H - d^2_{\beta_i} H = d^2_p \chi - d^2_{S, \beta_i} \chi.$$

Les membres des diverses égalités se correspondent comme il suit : Prenons comme exemple les termes en $\mathcal{F}$ et en H . Les variables communes à $\mathcal{F}$ et à H sont T et β_i . Celles qui ne figurent que dans l'une de ces deux fonctions sont σ et p . Tandis que les indices T et β_i sont affectés dans les deux membres à des termes précédés du même signe (signe $+$ pour T et signe $-$ pour β_i), les indices σ et p sont affectés à des termes de signes contraires (signe $-$ pour σ et signe $+$ pour p).

C'est pour permettre l'emploi général de cette règle qu'a été introduit le terme identiquement nul $d^2_{S\sigma\beta} \Upsilon$. Pour attirer l'attention sur cette particularité le terme identiquement nul a été encadré⁽¹⁾.

En vue de faciliter la comparaison des conditions de stabilité nous récrivons ces conditions comme il suit :

Équilibre monothermique	Équilibre adiabatique
$[(\mu \mathcal{F})''_{v_0} + W''] \delta v^2 + 2(\mu \mathcal{F})''_{v_0 \alpha_h} \delta v \delta \alpha_h + (\mu \mathcal{F})''_{\alpha_h \alpha_l} \delta \alpha_h \delta \alpha_l > 0$	$[(\mu \Upsilon)''_{v_0} + W''] \delta v^2 + 2(\mu \Upsilon)''_{v_0 \alpha_h} \delta v \delta \alpha_h + (\mu \Upsilon)''_{\alpha_h \alpha_l} \delta \alpha_h \delta \alpha_l > 0$
ou $d^2_T (\mu \mathcal{F}) + W'' \delta v^2 > 0$	ou $d^2_S (\mu \Upsilon) + W'' \delta v^2 > 0$
$-d^2_{\sigma, \beta_i} \mathcal{F} > 0, \quad d^2_T \mathcal{F} > 0.$	$d^2 \Upsilon > 0.$

Les conditions écrites en première lignes ne contiennent de termes en $\delta \alpha$ que si des corps du mélange sont susceptibles de réagir. Ces conditions elles-mêmes ne sont utiles à considérer que s'il existe un potentiel W ; si non elles rentrent dans les conditions figurant en dernière ligne.

L'équation (43) montre l'identité des conditions écrites en dernière ligne. — En effet, la condition $d^2 \Upsilon > 0$ pour l'équilibre adiabatique est équivalente, d'après (43) à ceci

$$(44) \quad d^2_T \mathcal{F} - d^2_{\sigma, \beta} \mathcal{F} > 0$$

qui n'est autre que la condition (32) d'équilibre monothermique.

On peut d'ailleurs considérer les différentielles $dT, d\sigma, d\beta_i$ figurant au premier membre de (44) comme indépendantes, bien que ces quantités soient reliées à dS [équations (40)] et cela parce que dS ne figure pas dans le premier membre de (44) et que, quelles que soient les valeurs que l'on se donne pour $d\sigma, d\beta_i$, on peut toujours supposer la différentielle dS figurant dans $d^2 \Upsilon$ choisie de telle sorte que dT prenne une valeur quelconque fixée d'avance.

(1). Il existe trois autres groupes de relations analogues à (43) dont les premiers membres sont respectivement $d^2 \mathcal{F}, d^2 H$ et $d^2 \chi$ et qui s'écriraient en appliquant la même règle que pour (43), mais ces relations sont sans intérêt pour les questions de stabilité et il est inutile de les écrire.

La condition (44) ne diffère donc pas de la condition de stabilité de l'équilibre monothermique. Inversement les conditions (32) de stabilité dans l'équilibre monothermique entraînent la condition $d^2 \Upsilon > 0$ de stabilité de l'équilibre adiabatique.

Par contre, les conditions où figurent le potentiel W diffèrent entre elles suivant qu'il s'agit de l'équilibre monothermique ou de l'équilibre adiabatique, la seconde étant toujours satisfaite quand la première l'est. Pour le voir, reprenons l'équation (42) et remplaçons $y dT$ par sa valeur tirée de la première équation (40). Il vient

$$d^2 \Upsilon = d^2_T \mathcal{F} - \frac{1}{\mathcal{F}''_{T^2}} [dS + \mathcal{F}''_{T\sigma} d\sigma + \mathcal{F}''_{T\beta_i} d\beta_i]^2.$$

La différentielle dT ne figure dans aucun des deux membres de l'équation qui ne contiennent que les différentielles dS , $d\sigma$ et $d\beta_i$ indépendantes entre elles. On peut donc faire $dS = 0$ et il vient

$$(45) \quad d^2_S \Upsilon = d^2_T \mathcal{F} - \frac{1}{\mathcal{F}''_{T^2}} [\mathcal{F}''_{T\sigma} d\sigma + \mathcal{F}''_{T\beta_i} d\beta_i]^2.$$

Comme $\mathcal{F}''_{T^2}$ est négatif on voit que, quels que soient les $d\sigma$ et $d\beta_i$, $d^2_S \Upsilon$ est plus grand que $d^2_T \mathcal{F}$. Il en résulte

$$(46) \quad d^2_S (\mu \Upsilon) + W'' \delta v^2 > d^2_T (\mu \mathcal{F}) + W'' \delta v^2.$$

D'où résulte immédiatement que la stabilité de l'équilibre est plus facilement réalisée adiabatiquement que d'une manière monothermique.

Il résulte encore de la relation (41), en y faisant dS égal à zéro, que

$$d^2_S \Upsilon = (d^2 \mathcal{F})_{dS=0}.$$

Cette relation peut être utile dans le cas où l'on se servirait de la fonction $\mathcal{F}(T, \sigma, \beta_i)$ au lieu de $\Upsilon(S, \sigma, \beta_i)$ pour l'étude d'un équilibre adiabatique.

23. Il est remarquable que les conditions assurant la stabilité de l'état homogène soient les mêmes dans l'équilibre monothermique et dans l'équilibre adiabatique alors que les conditions cessent d'être identiques lorsqu'il s'agit de la stabilité sous l'action des forces extérieures.

La raison de la différence est la suivante : lorsque l'on ne considère pour l'équilibre adiabatique que les perturbations respectant l'homogénéité, l'énergie dU d'une masse $d\mu$ est la fraction $\frac{d\mu}{\mu}$ de l'énergie interne totale, les variations de volume spécifique sont partout les mêmes et la condition que $U + W$ reste constant pour la masse totale, fait qu'il en est nécessairement

de même pour chaque masse partielle. Au contraire, les diverses masses élémentaires ne sont pas obligées, en cas de perturbation non homogène, d'avoir ni même énergie ni même volume spécifique. C'est pourquoi les conditions assurant l'homogénéité sont aussi dures dans l'équilibre adiabatique que dans l'équilibre monothermique (Cf. § 14).

II. Systèmes comportant plusieurs phases.

24. Nous examinerons comme pour une seule phase l'équilibre monothermique et l'équilibre adiabatique.

Nous admettrons que l'énergie interne et l'entropie du système total sont égales à la somme des quantités correspondantes pour chacune des phases (forme de Gibbs). M. Jouguet a nettement mis en évidence les hypothèses et restrictions que cela implique⁽¹⁾.

Je désignerai les diverses phases par les lettres A, B, C, ... Il n'y a pas pour les systèmes à plusieurs phases le même intérêt que dans le cas d'une phase unique à étudier l'équilibre adiabatique en prenant les entropies S^A , S^B , etc... des diverses phases comme variables indépendantes, car ce n'est que la somme $\delta S^A + \delta S^B + \dots$ qui doit rester nulle dans un état perturbé et non pas chacune des variations $\delta S^A, \dots$, séparément. L'emploi de ces variables ne dispenserait donc pas de recourir à la théorie des maxima liés. Par contre il est intéressant de faire figurer la pression parmi les variables indépendantes aussi bien que la température parce que ces deux grandeurs ont à l'équilibre une valeur uniforme dans toutes les phases. Et, pour pouvoir traiter du même coup l'équilibre monothermique et l'équilibre adiabatique, j'emploierai le système de variables T, p, β_i et μ aussi bien dans un cas que dans l'autre. Si H^A est le potentiel de l'unité de masse de la phase A dans ce système de variables, on aura les relations

$$(47) \quad H^A(T, p, \beta_i) = U^A - T^A S^A + p^A \sigma^A$$

avec

$$(48) \quad S^A = - \frac{\partial H^A}{\partial T} \quad \sigma^A = \frac{\partial H^A}{\partial p}.$$

Dans le cas d'une phase unique, la masse de la phase était constante. Ici, au contraire, la masse totale $\sum_A \mu^A$ est seule constante car la diffusion, la dissolution de corps d'une phase dans une autre et les réactions chimiques produisent des variations des masses des diverses phases, effets dont il faut

(1). E. Jouguet, *loc. cit.* note I, § 24 à 27.

tenir compte. L'accroissement de l'énergie totale du système en passant d'un état d'équilibre à un état voisin et négligeant les termes du troisième ordre et au-dessus sera

$$\sum_A \int_0^{\mu_A + \delta\mu_A} \left(U_A + dU_A + \frac{1}{2} d^2 U_A \right) d\mu - \sum_A U_A \mu_A$$

ou

$$\sum_A U_A \delta\mu_A + \sum_A \int_0^{\mu_A + \delta\mu_A} \left(dU_A + \frac{1}{2} d^2 U_A \right) d\mu.$$

Des expressions analogues s'appliquent aux accroissements de l'entropie et du volume.

En raison du changement de masse des phases, la définition des valeurs moyennes des diverses variations doit être légèrement modifiée. Pour σ , par exemple, la variation moyenne $\delta_m \sigma^A$ du volume spécifique dans la phase A sera définie par

$$(21') \quad (\mu_A + \delta\mu_A) \delta_m \sigma^A = \int_0^{\mu_A + \delta\mu_A} \delta \sigma^A d\mu,$$

d'où résultera

$$(23') \quad \int_0^{\mu_A + \delta\mu_A} \delta' \sigma^A d\mu = 0$$

en continuant à poser

$$(22) \quad \delta \sigma = \delta_m \sigma + \delta' \sigma.$$

On définit de même les variations moyennes des $\delta\beta$, δT et δp , ainsi que celles des $\delta\sigma$ qu'il faut ici considérer parce que σ n'est plus variable indépendante comme elle l'était avec les potentiels $\mathcal{F}(T, \sigma, \beta)$ et $\Upsilon(S, \sigma, \beta)$.

En différentiant deux fois de suite la relation (47) à partir de l'état d'équilibre caractérisé par l'indice zéro, nous obtenons

$$\begin{aligned} dU^A &= dH^A + S^A dT^A - \sigma^A dp^A + T^A dS^A - p^A d\sigma^A \\ &= d_{T,p} H^A + T^A dS^A - p^A d\sigma^A \end{aligned}$$

et

$$d^2 U^A = d(d_{T,p} H^A) + dT^A dS^A - dp^A d\sigma^A + T^A d^2 S^A - p^A d^2 \sigma^A.$$

Compte tenu des relations (48), l'ensemble des trois premiers termes de l'expression de $\delta^2 U^A$ peut encore s'écrire

$$d^2_{T,p} H^A - d^2_{\beta_i} H^A.$$

Maintenant que nous avons différentié, nous pouvons écrire dans les formules T_0 et p_0^A au lieu de T^A et p^A puisque les différentiations sont faites à partir de l'état d'équilibre. Les relations deviennent

$$(49) \quad \begin{cases} dU^A - T_0 dS^A = d_{T,p} H^A - p_0^A d\sigma^A \\ d^2 U^A - T_0 d^2 S^A = d_{T,p}^2 H^A - d_{\beta_i}^2 H^A - p_0^A d^2 \sigma^A. \end{cases}$$

D'autre part, la variation du potentiel W au troisième ordre près est

$$(50) \quad \begin{aligned} W\left(v_0 + \delta v + \frac{1}{2} \delta^2 v\right) - W(v_0) &= W' \times \left(\delta v + \frac{1}{2} \delta^2 v\right) + \frac{1}{2} W'' \delta v^2 \\ &= W' \times \sum_A \left(\delta v^A + \frac{1}{2} \delta^2 v^A\right) + \frac{1}{2} W'' \left[\sum_A \delta v^A\right]^2. \end{aligned}$$

Réunissant tous les résultats partiels obtenus, exprimant partout les δ en fonction des δ_m et des δ' nous obtenons pour l'accroissement total de $U - T_0 S$ au troisième ordre près :

$$(51) \quad \begin{aligned} &\sum_A \left[U_0^A - T_0 S_0^A + W' \sigma_0^A \right] \delta \mu_A + \sum_A \frac{\partial H^A}{\partial \beta_{oi}} \delta_m \beta_i (\mu_A + \delta \mu_A) + \sum_A (W' - p_0^A) \left[\delta v^A + \frac{1}{2} \delta^2 v^A \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_A \left\{ (\mu_A + \delta \mu_A) [\delta_{T,p}^2 H^A (T_0, p_0, \beta_{oi} + \delta_m \beta_i) - \delta_{\beta_i}^2 H^A (T_0 + \delta_m T, p_0 + \delta_m p, \beta_{oi})] \right\} + \frac{1}{2} W'' \left[\sum_A \delta v^A \right]^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_A \int_0^{\mu_A + \delta \mu_A} [\delta_{T,p}^2 H^A - \delta_{\beta_i}^2 H^A] d\mu. \end{aligned}$$

25. Le résultat auquel nous venons de parvenir appelle plusieurs remarques :

D'abord l'expression obtenue contient non seulement des termes du 1^{er} et du 2^{me} ordres, mais encore des termes du 3^{me} ordre. Cela ne gêne en rien : l'essentiel est qu'il ne manque aucun terme du 1^{er} ni du second ordre.

Tous les termes du 1^{er} ordre figurent à la première ligne.

Les symboles δ' ne figurent qu'à la dernière ligne, contrairement aux symboles δ_m qui sont seuls à figurer aux deux premières lignes.

Discutons d'abord les termes du 1^{er} ordre. Il y a deux cas à distinguer ainsi qu'il a été expliqué au § 13.

A) Au cas des liaisons bilatérales de la mécanique correspond dans notre problème le fait que l'équilibre est atteint pour des concentrations qui ne sont ni nulles, ni égales à un. Ces quantités peuvent varier dans les deux sens ainsi que les températures, les pressions et les masses des phases. L'équilibre exige alors que les termes du premier ordre soient nuls pour tous les systèmes de

valeurs possibles des $\delta\mu$, δT , δp et $\delta_m \beta_i$. Comme les variations virtuelles $\delta_m \sigma^A$ sont seules à dépendre des variations δT et δp en vertu de la relation

$$(52) \quad \delta \sigma^A = \delta \left(\frac{\partial H^A}{\partial p} \right) = H'^A_{Tp} \delta T + H''_{p^A} \delta p + H'_{p\beta_i} \delta \beta_i$$

et que les δT et δp ne figurent dans les termes du 1^{er} ordre que par l'intermédiaire des δv et $\delta \sigma$, l'ensemble des termes du 1^{er} ordre ne peut être nul que si les facteurs des $\delta v^A, \dots$ sont tous nuls. On obtient ainsi les relations

$$(53) \quad W' - p^A = W' - p^B = \dots = 0,$$

relations qui expriment que la pression dans l'état d'équilibre prend dans n'importe quelle phase une valeur égale à W' . Égalant en outre à zéro le surplus des termes du 1^{er} ordre, nous obtenons encore la relation

$$\sum_A \left\{ U^A - T_0 S^A + W' \sigma^A \right\} \delta \mu_A + \sum_A H'^A_{\beta_i} \delta_m \beta_i (\mu_A + \delta \mu_A) = 0$$

qui peut encore s'écrire, vu (47) et (53)

$$(54) \quad \sum_A H^A_0 \delta \mu_A + \sum_A H'^A_{\beta_i} \delta_m \beta_i (\mu_A + \delta \mu_A) = 0$$

Nous verrons plus loin comment cette condition (54) peut se décomposer en un certain nombre d'autres suivant les relations que les diffusions et réactions chimiques possibles introduisent entre les $\delta\mu$ et les $\delta\beta_i$ (§ 28).

B) Au cas des liaisons unilatérales de la mécanique correspond le fait que certaines concentrations β_i sont nulles ou égales à un dans l'équilibre en sorte que diffusion et réactions ne peuvent modifier ces concentrations que dans un sens bien déterminé. Lorsqu'il en est ainsi, les relations (53) exprimant l'uniformité des pressions dans tout le système subsistent (car les variations δT et δp restent entièrement libres), mais l'égalité (54) doit être remplacée par une inégalité, laquelle servira aussi bien pour discuter la stabilité que pour fixer l'état d'équilibre. L'étude des termes du second ordre pour les β_i devient alors inutile. Il n'en est toutefois ainsi que si tous les β_i n'ont qu'un sens possible de variation. S'il y a à la fois des β_i égaux à zéro ou un et d'autres β_i ayant des valeurs intermédiaires et capables d'une variation bilatérale, il faudra pour ces dernières concentrations faire intervenir les termes du second ordre.

26. Revenons au cas A) pour étudier les conditions de stabilité au moyen des termes du second ordre, termes d'où les relations (53) font disparaître les δv^A .

Remarquons d'abord que, s'il s'agit de l'équilibre adiabatique, il n'est pas nécessaire que l'expression (51) soit positive pour tous les systèmes de valeurs des variations δT , δp , $\delta \beta_i$: il suffit qu'elles le soient pour les variations laissant constante l'entropie totale du système, c'est-à-dire telles que

$$(55) \quad \delta S = 0.$$

Il est inutile d'expliciter la relation (55) parce que nous la retrouverons sous une forme plus simple aux §§ 29 et 30. Il nous suffit de remarquer que la condition ne contient que les variations moyennes à l'exclusion des variations δ' . Par conséquent la restriction imposée par la relation (55) ne limite que les variations moyennes, laissant complètement libres les variations δ' qui ne sont assujetties qu'aux conditions (23').

Les symboles δ_m sont seuls à figurer dans les deux premières lignes de (51) à l'exclusion des symboles δ' qui ne figurent qu'en troisième ligne.

Par suite l'expression (51) ne peut être positive dans tout état perturbé que si l'ensemble des deux premières lignes, d'une part, et la troisième ligne, d'autre part, sont l'un et l'autre positifs, la condition (55) d'adiabaticité n'intervenant, s'il y a lieu, que pour les termes contenant les δ_m .

Des raisonnements analogues à ceux du § 18 montrent que, malgré l'existence des relations (23'), la dernière ligne ne peut être constamment positive que si les formes quadratiques

$$(56) \quad d^2_{T,p} H^A - d^2_{\beta_i} H^A$$

correspondant aux diverses phases sont définies positives ou, ce qui revient au même, si les formes quadratiques

$$(56') \quad H''^A_{\beta_i \beta_k} \delta \beta_i \delta \beta_k \quad \text{et} \quad -H''^A_{T^2} \delta T^2 - 2 H''^A_{Tp} \delta T \delta p - H''^A_{p^2} \delta p^2$$

sont définies positives. Nous retrouvons ainsi les conditions de stabilité de l'état homogène déjà obtenues dans le cas d'une phase unique. Mais, si la forme est la même [vu (43)], il faut faire attention que le nombre de concentrations β_i à considérer est plus grand pour chaque phase du système que si cette phase était unique. En voici la raison :

Dans le cas d'une phase unique les diverses concentrations à considérer sont celles des corps introduits lors de la constitution de la phase ou susceptibles d'y prendre naissance par suite de réactions internes. Lorsque la phase fait partie d'un système plus complexe, il faut tenir compte en plus des corps pouvant prendre naissance dans la phase par suite de réactions avec les autres phases ou par simple diffusion. Considérons par exemple un système constitué

par de l'eau d'une part et de l'alcool pur d'autre part. On sait que chacun de ces deux corps étant soluble dans l'autre, le système en équilibre comprendra une phase aqueuse contenant une faible proportion d'alcool, la phase alcoolique contenant aussi de son côté une faible proportion d'eau. On a donc pour chaque phase une concentration en eau et une concentration en alcool à considérer.

Soit maintenant un système formé par de l'eau et de l'huile : ces deux corps ne sont pas miscibles et resteront séparés. Cela n'empêche pas que nous devrions, pour nous assurer précisément qu'un mélange d'eau et d'huile est instable et se sépare en deux phases, considérer des perturbations consistant dans l'introduction d'huile dans l'eau et d'eau dans l'huile. Nous aurons donc encore deux concentrations à considérer pour chaque phase bien que, en fait, chaque phase reste à l'état de corps pur.

27. Ayant ainsi étudié les conditions de stabilité de l'état homogène, il reste à considérer les termes des deux premières lignes de la formule (51). Ces deux premières lignes forment ce à quoi se réduit le second membre de (51) quand on y fait les δ' nuls, c'est-à-dire quand on considère une perturbation respectant l'homogénéité de chaque phase aussi bien au point de vue de la température et de la pression qu'au point de vue de la constitution.

Or, il se trouve que les variables adoptées (masses totales de chaque phase et concentrations), variables qui se prêtaient bien à l'étude de la stabilité de l'état homogène, ne se prêtent pas commodément à la discussion du second problème, à savoir : comparaison entre eux au point de vue de l'équilibre et de la stabilité de l'équilibre des divers états homogènes que le système serait susceptible de prendre d'après sa constitution. Il est par suite préférable d'abandonner les variables primitives et d'introduire les masses m_{iA} des divers constituants de chaque phase (c'est-à-dire les produits $\mu_i \beta_i$). Si un corps existe à l'état de constituant dans diverses phases, les masses correspondantes seront notées $m_{iA}, m_{iB}, \dots$, l'indice i étant le même. Autrement dit l'indice i fixe la nature de chaque constituant, la masse totale d'un constituant dans le système à un moment donné étant égale à $\sum_A m_{iA}$.

28. Soit donc

$$U - TS + pv = H^A(T, p, m_i)$$

le potentiel d'une phase A. En donnant à T, p des variations virtuelles $\delta_m T^A, \delta_m p^A$ identiques en tous les points d'une phase A et en supposant

maintenant que chaque phase reste homogène lors d'une variation virtuelle, le même mode de calcul employé pour parvenir à l'expression (51) de

$$d[U + W - T, dS] + \frac{1}{2} \left[d^2 U + W - T, d^2 S \right]$$

conduit pour cette quantité à la nouvelle expression

$$(57) \quad \left\{ \begin{aligned} & \sum_A H'^A_{m_i} \delta m_i + \sum_A (W' - P_o^A) \left[\delta v^A + \frac{1}{2} \delta^2 v^A \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_A \left\{ \delta^2_{T,p} H^A - \delta^2_{m_i} H^A \right\} + \frac{1}{2} W'' \left[\sum_A \delta v^A \right]^2. \end{aligned} \right.$$

L'expression (57) représente la même grandeur que l'ensemble des deux premières lignes de (51), et elle lui est égale au 3^{me} ordre près⁽¹⁾.

Les réactions chimiques intérieures à une phase A font varier les masses m_{iA} suivant des relations

$$m_{iA} = A_i^h \alpha_h + C^{te}$$

ayant la même forme que la relation (26) concernant une phase unique.

S'il se produit une réaction chimique entre deux ou plusieurs phases, ou s'il y a diffusion ou dissolution de corps d'une phase dans une autre, on aura de même pour les masses m_i, m_j intervenant dans la réaction

$$\begin{aligned} m_{iA} &= A_i^h \alpha_h + C^{te} & m_{iB} &= B_i^h \alpha_h + C^{te} \\ m_{jA} &= A_j^h \alpha_h + C^{te} & & \end{aligned}$$

avec la condition que la somme des coefficients $A^h, B^h, \dots$ est nulle puisque toute réaction h est sans influence sur la valeur de la masse totale.

Supposons que les quantités m_i soient remplacées dans les diverses fonctions H^A par leurs expressions en fonction des paramètres α_h fixant le degré

(1). Duhem a fait remarquer que $d^2_{T,p} H$ ne s'annule pas seulement lorsque les dm sont nuls, mais encore lorsqu'ils satisfont à la relation

$$(a) \quad \frac{dm_1}{m_1} = \frac{dm_2}{m_2} = \dots$$

C'est une conséquence de la propriété de la fonction H d'être homogène du 1^{er} ordre par rapport aux masses. Cette particularité ne fait pas obstacle à ce que la stabilité exige que $d^2_{T,p} H > 0$ pour tout système de valeurs des m_i autre que (a).

de chaque réaction. Les H^A deviennent des fonctions des α_h et, compte tenu de ce que les m_i sont des fonctions linéaires des α_h , l'expression (57) devient

$$(57') \quad \sum_A H'^A_{\alpha_h} \delta \alpha_h + \sum_A \left(W' - p_0^A \right) \left(\delta v^A + \frac{1}{2} \delta^2 v^A \right) \\ + \frac{1}{2} \sum_A \left\{ -H''_{AT^2} \delta_m T^2 - 2H''_{ATp} \delta_m T \delta_m p - H''_{Ap^2} \delta_m p^2 + H''_{\alpha_h \alpha_l} \delta \alpha_h \delta \alpha_l \right\} + \frac{1}{2} W'' \left[\sum_A \delta v^A \right]^2$$

En annulant les termes du 1^{er} ordre, nous obtenons les relations

$$W' - p_0^A = 0$$

qui ne sont point distinctes des équations (53) obtenues avec le premier système de variables. Nous parvenons en outre aux relations

$$\sum_A H'^A_{\alpha_h} = 0$$

remplaçant et explicitant l'unique relation (54).

29. Sans discuter ces relations bien connues, passons à l'examen de la stabilité qui exige que les termes de la seconde ligne de (57') constituent une forme quadratique définie positive quels que soient les $\delta_m T$, $\delta_m p^A$ et $\delta \alpha$.

Pour qu'il en soit ainsi, avec des $\delta_m T^A$, $\delta_m T^B, \dots$ ayant des valeurs différentes les unes des autres, et de même avec des $\delta_m p^A$, $\delta_m p^B, \dots$ différents les uns des autres, je dis qu'il suffit que la propriété existe lorsque

$$(58) \quad \delta_m T^A = \delta_m T^B = \dots, \quad \delta_m p^A = \delta_m p^B = \dots$$

Lorsque les relations (58) sont satisfaites et que l'on pose

$$\sum_A H^A = H,$$

l'ensemble des termes de la seconde ligne de (57') peut encore s'écrire

$$(59) \quad -H''_{T^2} \delta T^2 - 2H''_{Tp} \delta T \delta p - H''_{p^2} \delta p^2 + H''_{\alpha_h \alpha_l} \delta \alpha_h \delta \alpha_l + W'' (\delta v)^2.$$

La propriété annoncée résulte de ce que, si l'on se donne d'abord les $\delta \alpha$ arbitrairement; et si l'on impose aux $\delta_m T^A$ et $\delta_m p^A$ de satisfaire aux deux relations

$$(60) \quad -\delta S = \sum_A \left[H'^A_{T^2} \delta T + H'^A_{Tp} \delta p + H'^A_{T\alpha_h} \delta \alpha_h \right] = C^{te}$$

$$(61) \quad \delta v = \sum_A \left[H'^A_{Tp} \delta T + H'^A_{p^2} \delta p + H'^A_{p\alpha_h} \delta \alpha_h \right] = C^{te},$$

la seconde ligne de (57') est minima lorsque les conditions (58) sont satisfaites.

La condition (61) est nécessaire pour que le terme $W'' \delta v^s$ conserve une valeur invariable lorsque l'on modifie les $\delta_m T^A$ et $\delta_m p^A$. Quant à la relation (60) elle est nécessaire, dans le cas de l'équilibre adiabatique, pour que la condition $\delta S = 0$ qui doit être satisfaite dans ce cas, reste satisfaite elle aussi⁽¹⁾.

30. Finalement nous voyons que la stabilité de l'ensemble des phases dépend de la forme quadratique

$$(62) \quad -H''_{TT} \delta T^2 - 2H''_{Tp} \delta T \delta p - H''_{p^2} \delta p^2 + H''_{\alpha_h \alpha_l} \delta \alpha_h \delta \alpha_l + W'' [H''_{Tp} \delta T + H''_{p^2} \delta p + H''_{p \alpha_h} \delta \alpha_h]^2$$

Cette forme doit être définie positive et cela

(1). Voici la démonstration : Si on laisse de côté dans (57') les termes en $\delta \alpha$ et W'' , l'ensemble des autres termes (dont la valeur dépend de celles des $\delta_m T$ et $\delta_m p$) est de la forme :

$$\Sigma = \left[\frac{1}{2} a_{11} (x^1)^2 + a_{12} x^1 x^2 + \frac{1}{2} a_{22} (x^2)^2 \right] + \left[\frac{1}{2} b_{11} (y^1)^2 + \dots \right] + \dots$$

Chaque crochet constitue une forme définie positive, d'où résulte que les discriminants

$$\Delta_1 = a_{11} a_{22} - (a_{12})^2, \quad \Delta_2 = b_{11} b_{22} - (b_{12})^2$$

sont positifs.

Les conditions (60) et (61) du texte deviennent avec les nouvelles notations

$$(\beta) \quad [a_{11} x^1 + a_{12} x^2] + [b_{11} y^1 + b_{12} y^2] + \dots = C^{te}$$

$$(\gamma) \quad [a_{21} x^1 + a_{22} x^2] + [b_{21} y^1 + b_{22} y^2] + \dots = C^{te}$$

La théorie classique des minimums liés apprend que les valeurs des $x, y, z, \dots$ rendant Σ minimum, compte tenu de (β) et de (γ) , s'obtiennent en retranchant de Σ les relations (β) et (γ) multipliées par deux constantes indéterminées λ et μ , puis égalant à zéro toutes les dérivées partielles par rapport aux $x^1, x^2; y^1, y^2; \dots$. Cela donne :

$$\begin{aligned} a_{11} x^1 + a_{12} x^2 - a_{11} \lambda - a_{12} \mu &= 0 & a_{21} x^1 + a_{22} x^2 - a_{21} \lambda - a_{22} \mu &= 0 \\ b_{11} y^1 + b_{12} y^2 - b_{11} \lambda - b_{12} \mu &= 0 & b_{21} y^1 + \dots &= 0. \end{aligned}$$

Comme les discriminants ne sont pas nuls, le système admet comme solution unique

$$\begin{aligned} x^1 &= y^1 = z^1 = \dots = \lambda \\ x^2 &= y^2 = \dots = \mu. \end{aligned}$$

λ et μ se détermineraient ensuite au moyen de (β) et (γ) .

Ainsi sont justifiées les conditions (58) de minimum.

Il s'agit bien d'un minimum et non d'un maximum, car la forme Σ , définie positive, est bornée inférieurement, tandis qu'elle ne l'est pas supérieurement, même eu égard aux conditions (β) et (γ) .

1°) quelles que soient les variations $\delta T, \delta p, \delta \alpha_h$, s'il s'agit de l'équilibre monothermique.

2°) seulement pour celles de ces variations qui satisfont à la condition

$$H''_{T^2} \delta T + H''_{Tp} \delta p + H''_{T\alpha_i} \delta \alpha_i = 0$$

s'il s'agit de l'équilibre adiabatique.

Comme précédemment (§§ 18 et 20), lorsque l'on suppose la stabilité de l'état homogène réalisée, les conditions ci-dessus exigent *une seule condition* supplémentaire, qui s'exprime au moyen du discriminant de la forme (62). Appliquant en outre, en ce qui concerne la stabilité adiabatique, les résultats du paragraphe 5, on arrive finalement, après suppression d'un facteur $a_{11} a_{22} - (a_{12})^2$ essentiellement positif, aux conditions de stabilité suivantes :

1°) Pour l'équilibre monothermique :

$$(63) \quad \frac{\partial^2 \delta}{\partial a_{11} \partial a_{22}} - W'' \frac{\partial \delta}{\partial a_{11}} > 0$$

2° Pour l'équilibre adiabatique :

$$(64) \quad - \frac{\partial \delta}{\partial a_{11}} + W'' \delta > 0.$$

La quantité δ figurant dans ces inégalités est le discriminant de la forme quadratique

$$d^2 H(T, p, \alpha_h).$$

a_{11} et a_{22} sont les deux premiers termes H''_{T^2} et H''_{p^2} de la diagonale principale de δ . $\frac{\partial^2 \delta}{\partial a_{11} \partial a_{22}}$ ne diffère pas du discriminant de la forme $d^2_{Tp} H$ qui est définie positive. $\frac{\partial^2 \delta}{\partial a_{11} \partial a_{22}}$ est par suite positif. $\frac{\partial \delta}{\partial a_{11}}$ et $\frac{\partial \delta}{\partial a_{22}}$ sont au contraire négatifs, ce que l'on vérifie facilement en remarquant que a_{11} et a_{22} sont négatifs, et en faisant en outre application de la proposition II du § 4. Quant à δ , son signe se détermine moins immédiatement : il est positif.

On a l'identité classique :

$$\frac{\partial \delta}{\partial a_{11}} \frac{\partial \delta}{\partial a_{22}} - \left(\frac{\partial \delta}{\partial a_{12}} \right)^2 = \delta \times \frac{\partial^2 \delta}{\partial a_{11} \partial a_{22}},$$

d'où l'on déduit

$$\frac{\partial \delta}{\partial a_{11}} \frac{\partial \delta}{\partial a_{22}} > \delta \times \frac{\partial^2 \delta}{\partial a_{11} \partial a_{22}}$$

et, compte tenu des signes des divers facteurs,

$$0 > - \frac{\frac{\partial^2 \delta}{\partial a_{11} \partial a_{22}}}{\left(- \frac{\partial \delta}{\partial a_{11}} \right)} > - \frac{\left(- \frac{\partial^2 \delta}{\partial a_{22}} \right)}{\delta}.$$

Cette double inégalité exprime que le minimum que peut prendre W'' sans que la stabilité monothermique cesse d'être satisfaite est supérieur au minimum de W'' pour l'équilibre adiabatique. Nous vérifions ainsi une fois de plus que la stabilité contre les forces extérieures dans un processus adiabatique est plus facilement satisfaite que la stabilité monothermique, aussi bien pour les systèmes comportant plusieurs phases que pour ceux en comportant une seule.

31. Comme dans le cas d'une phase unique, on peut remplacer la condition que le système soit soumis à des forces extérieures dérivant d'un potentiel W , par celle-ci : le volume total du système est fixé.

Tout ce que nous avons dit à ce sujet au § 19 dans l'hypothèse d'une phase unique s'applique sans aucun changement.

CHAPITRE II

32. J'ai indiqué dans l'avant-propos le but et le programme très limités que je m'étais fixés en entreprenant ce travail. Il est temps d'arriver à la réalisation.

Comme je l'ai déjà dit, mon étude est en quelque sorte statistique, car j'ai examiné suivant un processus identique un certain nombre de cas particuliers et comparé ensuite les résultats obtenus en vue de noter les similitudes et les divergences et chercher si possible à les expliquer.

Prenons par exemple l'opération figurant sous le numéro 5 au tableau de la page 45.

Un fluide homogène susceptible d'éprouver des modifications chimiques réversibles est en équilibre monothermique stable au contact d'une source sous un volume déterminé. L'équilibre est troublé par une modification imposée au volume. En raison des différences dans les viscosités mécaniques et chimiques, on est amené, à la suite des fondateurs de la mécanique chimique, un Le Chatelier, un Duhem, etc... pour ne parler que des disparus, à distinguer deux périodes dans le retour à un état d'équilibre. Dans le premier temps, très court, les variables mécaniques (volume, pression, température,) sans viscosité appréciable, se modifient seules à l'exclusion des variables chimiques et prennent de nouvelles valeurs d'équilibre. Mais l'équilibre ainsi rétabli n'est que provisoire car les variables chimiques (dont la modification n'est pas supprimée mais simplement ralentie par viscosité) jouent progressivement, entraînant de nouvelles modifications des variables mécaniques jusqu'à ce qu'on arrive enfin à un équilibre réalisé pour toutes les variables, aussi bien chimiques que mécaniques, et qui est définitif.

Dans le cas particulier considéré, la modification de volume entraîne une variation immédiate de pression (ainsi que de l'énergie, de l'entropie, etc...) sans modification de l'état chimique (1^{er} temps) et ce n'est que plus tard, à la fin d'un deuxième temps, que s'établit l'équilibre définitif à la suite des réactions chimiques, réactions accompagnées de nouvelles variations des paramètres déjà modifiés dans l'équilibre provisoire.

Les auteurs qui ont examiné les problèmes de déplacement de l'équilibre se sont surtout attachés à répondre à la question suivante : dans quels sens s'effectuent les réactions chimiques assurant le retour à un équilibre définitif. Comment ce sens dépend-il des variations imposées au système ?

Le problème que je me suis posé est différent. Je me suis attaché à rechercher les différences dans la manière de se comporter des variables du type

« extensité » et de celles du type « intensité ». En particulier, si la modification imposée concerne une variable d'extensité, j'ai cherché comment se comporte la variable d'intensité correspondante au cours des deux temps du retour à l'équilibre. Inversement si la variation imposée concerne une variable « intensité », comment se comporte au cours des deux périodes successives du rétablissement de l'équilibre la variable extensité correspondante. Ce n'est en effet que pour les variables d'extensité et d'intensité se correspondant que l'on constate des relations dans leur manière de se comporter.

En dehors du cas classique supposé ci-dessus où la modification imposée à une certaine variable est maintenue au cours des deux temps, j'ai examiné pour chaque problème la variante suivante indiquée sur le tableau ci-dessous par la lettre *b*), le cas classique envisagé tout d'abord étant désigné par la lettre *a*) :

Soit *A* la variable à laquelle on impose une variation δA et soit *B* la variable corrélative qui subit pendant le premier temps une certaine variation $\delta_1 B$. A la fin du premier temps on fixe la variation $\delta_1 B$ à la valeur qu'elle a prise spontanément et l'on cesse, au contraire, de maintenir constante au cours du 2^{me} temps la variation δA primitivement imposée. En conséquence les réactions chimiques du second temps vont entraîner une nouvelle variation $\delta_2 A$ de la variable *A*, qui subira ainsi au total une variation $\delta A + \delta_2 A$, tandis que la variable *B* conservera à la fin du second temps la variation $\delta_1 B$ qu'elle avait prise spontanément pendant le 1^{er} temps.

Ainsi, dans la variante *b*), c'est la variable *B* corrélative de *A* qui est maintenue fixe pendant le second temps à la valeur qu'elle avait atteinte à la fin du premier temps, la variable *A* prenant d'elle-même pendant un second temps la variation nécessaire pour le rétablissement définitif de l'équilibre.

Une bonne partie des résultats portés au tableau est déjà connue (Gibbs, Le Chatelier, Jouguet) mais, en raison du but différent de celui de ces auteurs, j'ai dû me préoccuper des conditions de stabilité de l'état homogène (laissées souvent de côté) ainsi que des conditions différentes résultant pour W'' du fait que les opérations sont effectuées d'une manière monothermique ou adiabatique. En outre, je n'ai pas connaissance que les auteurs aient remarqué la différence de comportement des extensités et des intensités.

33. Le tableau de la page 45 donne le résultat du calcul [variantes *a*) et *b*)] pour un certain nombre de systèmes. Pour fixer les idées, la variation imposée a toujours été supposée positive de sorte qu'il suffit de connaître le signe des variations des autres variables pour savoir si ces variations sont de même sens que la variation imposée ou de sens contraire.

Dans tous les cas, les calculs ont été faits en tenant compte des conditions

de stabilité de l'état homogène. Par contre, en cas d'équilibre adiabatique, il m'a été tenu compte, en ce qui concerne les forces extérieures produisant le potentiel $W(v)$, que de la condition de stabilité correspondant à l'adiabaticisme, sans supposer réalisée la condition plus dure de l'équilibre monothermique.

La simple inspection du tableau fait ressortir les lois suivantes satisfaites dans la très grande majorité des cas.

Qu'il s'agisse de la variante *a*) ou de la variante *b*), les deux variations réalisées successivement au cours du premier et du second temps sont toujours de même signe en ce qui concerne les paramètres d'extensité. Au contraire, pour les variables d'intensité, les deux variations successives sont de sens contraire; de plus, la seconde variation est moins importante que la première, de sorte que la variation totale est plus petite mais de même signe que la variation réalisée au premier temps.

Si l'on compare les réactions chimiques suivant qu'il s'agit de la variante *a*) ou de la variante *b*) pour une même variation imposée au système, on constate que ces réactions *sont de même sens* (1) et, en outre, s'il se produit plusieurs réactions simultanées, les diverses réactions se produisent dans les mêmes proportions (Voir au § 38 la démonstration dans le cas de l'opération n° 3).

Exceptionnellement, il peut arriver que le second temps n'existe pas. C'est ce qui se produit si, par suite de conditions particulières, les conditions d'équilibre chimique, satisfaites dans l'équilibre primitif, se trouvent être encore satisfaites à la fin du 1^{er} temps bien qu'aucune réaction ne se soit produite. Autrement dit, si l'équilibre définitif se trouve être un équilibre isochimique, cet équilibre définitif se trouve être réalisé dès la fin du 1^{er} temps.

On remarque en outre que la variation imposée et celle de la quantité conjuguée sont de même signe ou de signe contraire suivant que les deux variables conjuguées sont liées à l'énergie interne $\Upsilon(S, v, m_i)$ par la relation

$$y = + \frac{\partial \Upsilon}{\partial x} \quad \text{ou} \quad y = - \frac{\partial \Upsilon}{\partial x}.$$

La règle ne s'appliquerait pas avec les potentiels $\mathcal{F}$, H , χ . La raison en est évidemment que la fonction Υ , contrairement à $\mathcal{F}$, H et χ , ne contient que des extensités.

(1). Ceci montre qu'il ne s'agit nullement de cas analogues à ceux signalés par M. Jouguet (C. R. A. t. 135, 10 novembre 1902, p. 778, et Mécaniques des Explosifs, § 61) où des variations de pression de même sens provoquent des réactions de *sens contraire* suivant qu'il s'agit d'opérations monothermiques ou adiabatiques.

34. Le tableau montre qu'il y a deux cas d'exception : opérations 8 et 10. L'une et l'autre de ces exceptions concernent des opérations adiabatiques. Dans le premier de ces cas il suffirait de supposer remplies les conditions de stabilité monothermique pour que, tout en maintenant l'adiabatisme, les phénomènes rentrent dans la règle générale relatée ci-dessous. Il n'en est pas de même pour le second cas. Entrons dans quelques détails à ce sujet.

35. L'opération n° 8 se rapporte à un système comportant une phase unique en équilibre adiabatique stable sous l'influence de forces extérieures dépendant d'un potentiel $W(v)$.

La perturbation imposée consiste à fournir une certaine quantité de chaleur, par exemple au moyen d'un fil conducteur traversant la masse, fil où l'on envoie un courant de très courte durée de manière à produire une perturbation très petite. La masse du fil conducteur est supposée négligeable de sorte qu'elle n'intervienne pas dans l'équilibre. Le calcul montre (Voir § 39) que, tant qu'aucune réaction chimique n'est commencée, le résultat de la fourniture d'une quantité de chaleur δQ est le même que si l'on avait modifié l'entropie d'une quantité δS égale, au second ordre près, à $\frac{\delta Q}{T}$, T étant la température dans l'équilibre primitif. On peut donc dire que le processus employé équivaut à la fourniture d'une certaine entropie δS , la variable intensité corrélative étant par suite la température absolue T .

Rappelons, d'après le § 30, que les conditions imposées au potentiel $W(v)$ pour assurer la stabilité de l'équilibre, suivant qu'il s'agit d'équilibre monothermique ou d'équilibre adiabatique, sont de la forme

$$\begin{aligned} W'' &> -K_m && \text{(équilibre monothermique)} \\ W'' &> -K_a && \text{(équilibre adiabatique)} \\ \text{avec} \quad 0 &> -K_m > K_a. \end{aligned}$$

de sorte que la stabilité monothermique suffise à assurer la stabilité adiabatique, sans réciprocity.

Supposons d'abord que la 1^{re} condition se trouve satisfaite (elle l'est en particulier dans le cas d'une pression constante pour laquelle $W = P v$, $W'' = 0$). Dans ce cas, les variations de température $\delta_1 T$ et $\delta_2 T$ réalisées au premier et au second temps sont telles que l'on ait l'ordre de grandeur

$$0 < \delta_1 T + \delta_2 T < \delta_1 T,$$

ce qui est conforme à la règle générale,

Mais il suffirait que, sans changer la valeur de W' c'est-à-dire sans chan-

ger la pression d'équilibre, W'' ait une valeur comprise entre $-K_m$ et $-K_a$ pour que $\delta_1 T + \delta_2 T$ devienne négatif.

Il pourrait même arriver (sans que cela ait lieu nécessairement) que, pour des valeurs de W'' beaucoup plus voisines de $-K_a$ que de $-K_m$, $\delta_1 T$ lui-même devienne négatif. On a d'ailleurs dans tous les cas

$$\delta_1 T + \delta_2 T < \delta_1 T$$

la variation δ_2 étant essentiellement négative, et pouvant tout au plus être nulle s'il se trouve qu'un équilibre isochimique se trouve réalisé à la fin du 1^{er} temps.

Tandis que l'opération n° 8 présente l'exception signalée, l'opération n° 7 (qui ne diffère de l'opération n° 8 qu'en ce qu'elle est effectuée à volume constant) rentre dans le cas général. Or, passer du cas « v donné » au cas « potentiel donné » revient à se donner une relation entre W et v , ou, ce qui revient au même, se donner entre la pression p , égale à W' et le volume une relation $f(v, p) = 0$. On conçoit que se donner une relation entre une variable d'extensité et la variable d'intensité correspondante ne soit pas équivalent au fait de se donner la valeur de l'une ou de l'autre variable. Telle est peut-être l'origine de l'exception constatée dans l'opération n° 8. Mais s'il en est ainsi, on peut se demander pour quelle raison les opérations n° 1 et 4 où l'on se donne le potentiel $W(v)$ (potentiel qui subit même une variation δW provoquant le déplacement de l'équilibre) ne font ni l'une ni l'autre exception à la règle générale.

36. La seconde exception (opération n° 10) concerne un déplacement d'équilibre par addition, à pression constante, d'une faible quantité d'un des constituants, la réaction ayant lieu adiabatiquement. Il est à remarquer qu'ici les conditions de stabilité sont exactement les mêmes que l'opération soit effectuée en présence d'une source ou d'une manière adiabatique, puisque la pression est constante, ce qui entraîne $W'' = 0$. Malgré cela, tandis que l'opération monothermique suit la règle générale indiquée ci-dessus (le potentiel chimique du constituant surajouté passe par un maximum à la fin du 1^{er} temps puis décroît sans redescendre à son taux primitif), l'opération adiabatique peut conduire à des résultats tout différents.

On entrevoit ici plusieurs causes d'exception possibles, mais sans que rien donne la certitude que les raisons envisagées sont bien celles qui interviennent effectivement.

Une première explication possible est que, si la phase primitive ne subit par adjonction d'une faible quantité d'un de ses constituants qu'une perturbation très faible, la masse ajoutée passe au contraire de l'état pur à un état

dilué très différent. Pour cette masse il y a une vraie rupture d'équilibre et l'on conçoit que cette circonstance entraîne des particularités exceptionnelles.

Mais si telle était la raison d'être de l'exception constatée, on ne voit pas pourquoi l'opération n° 9 (qui ne diffère de l'opération n° 10 que parce qu'elle est effectuée au contact d'une source) ne présente aucune particularité analogue.

J'avais pensé à une autre explication : aucune quantité supplémentaire du constituant m_1 n'est introduite dans le fluide pendant le second temps. Mais cela ne suffit pas pour que la masse de ce constituant conserve la valeur $m_1 + \delta m_1$ pendant ce second temps, car la réaction intervient et absorbe ou produit une nouvelle quantité du constituant (1). Au contraire, lorsqu'il s'agit des variables v, p, T, S , les variations existant à la fin du 1^{er} temps sont maintenues au cours du second temps malgré la réaction chimique tendant à leur faire subir une nouvelle modification. On peut donc se demander si, pour se mettre dans des conditions analogues lors d'un déplacement d'équilibre par variation de masse on ne devrait pas ajouter de nouvelles quantités du constituant m_1 pendant le cours de second temps de manière que la masse de ce constituant existant dans le fluide ait la même valeur $m_1 + \delta m_1$ à la fin du second temps qu'à son début. Mais, loin qu'un tel mode d'opération ait pour résultat de faire disparaître l'exception, il en résulterait que la démonstration établissant la normalité de l'opération n° 9 ne serait plus valable. On ne gagnerait donc rien.

37. Quelle conclusion générale donner à cette étude ?

Faute de mieux, je me bornerai à faire un rapprochement entre la loi statistique mise en évidence dans la présente étude et d'autres lois de la thermodynamique.

Dans la seconde note du mémoire de 1921, M. Jouguet arrive à cette conclusion que la loi de Berthollet, le principe du travail maximum et celui de l'augmentation de volume sont mieux que de simples règles car, bien que présentant le caractère commun de n'être pas absolues, elles ont une portée théorique (2). La loi de Berthollet est la loi des réactions irréversibles aux bas potentiels, le principe du travail maximum régit les réactions irréversibles aux basses températures et celui du volume maximum s'applique aux basses pressions.

(1). Cf. R. Étienne, C. R. A. juin 1933. M. Étienne montre sur des cas concrets que la masse finale du constituant m_1 peut être accrue ou réduite par la réaction qui se produit au cours du second temps.

(2). Jouguet : *loc. cit.* §§ 9 et 10, p. 193 et Mécanique des Explosifs, § 73 et 77, pages 77 et 85.

Il me semble que quelque chose d'analogue se produit ici : les règles ressortant du tableau de la page 56 ne sont pas de simples règles empiriques puisqu'elles résultent pour la grande majorité des cas examinés des deux principes de la thermodynamique et de l'hypothèse que l'on se trouve en présence d'un équilibre stable. Mais le fait que les règles tombent en défaut dans quelques cas présentant une complication plus grande montre que des conditions accessoires (que je n'ai pas réussi à préciser) interviennent et peuvent entraîner un renversement des résultats.

Pour ne pas allonger démesurément ce travail, je n'ai, reproduit aux paragraphes 38 à 40, ci-après, que les calculs concernant trois opérations sur dix. La méthode générale employée étant la même pour toutes, le lecteur n'aura pas de peine, après avoir vu les § 38 à 40 ainsi que le chapitre préliminaire, à rétablir les démonstrations manquantes.

**TABEAU INDIQUANT LE SENS DE VARIATION DANS
UN DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE**

I. — La variation imposée concerne une intensité.			
NUMÉRO d'ordre	Variation imposée (supposée positive)	VARIANTE a) Signes et variations de la variable conjuguée	VARIATION b) Comparaison des variations imposée et finale
1	Transformation monothermique } à $W(v)$ donné	$0 > \delta_1 v > \delta_1 v + \delta_2 v.$	Transformation adiabatique } $0 < \delta p + \delta_2 p < \delta p.$
2		$0 < \delta_1 S < \delta_1 S + \delta_2 S.$	
3		$0 < \delta_1 S < \delta_1 S + \delta_2 S.$	
4	Transformation adiabatique } à $W(v)$ donné	$0 > \delta_1 v > \delta_1 v + \delta_2 v.$	$0 < \delta p + \delta_2 p < \delta p.$
II. — La variation imposée concerne une extensité.			
5	Transformation monothermique } à v constant	$0 > \delta_1 p + \delta_2 p > \delta_1 p.$	Transformation monothermique } à $W(v)$ donné
6	Transformation adiabatique } à v constant	$0 > \delta_1 p + \delta_2 p > \delta_1 p.$	
7		$0 < \delta_1 T + \delta_2 T < \delta_1 T.$	
8	Transformation adiabatique } à $W(v)$ donné	$0 > \delta_2 T.$ $\delta_1 T$ et $\delta_1 T + \delta_2 T$ de signes variables	»
9	Transformation monothermique } à m à pression constante	$0 < \delta_1 \frac{\partial H}{\partial m} + \delta_2 \frac{\partial H}{\partial m} < \delta_1 \frac{\partial H}{\partial m}.$	La variante b n'est pas pratiquement réalisable
10	Transformation adiabatique } à m à pression constante	Aucune règle	

NOTA. — Les conditions de stabilité réalisées dans les variantes b) sont toujours supposées être les mêmes que dans la variante a) correspondante.

Pour les opérations n° 2, 5, 6, 7, 9 et 10, les conditions assurant la stabilité de l'état homogène suffisent à assurer la stabilité totale.

Calculs annexés au chapitre II.

Opération n° 3.

38. Système homogène en équilibre monothermique sous l'action de forces extérieures admettant le potentiel $W(v)$. On fait varier la température de la source.

Soit $\mathcal{F}(T, v, \alpha_h)$ le potentiel thermodynamique du système.

Les paramètres α_h sont en nombre quelconque égal au nombre de réactions chimiques distinctes susceptibles de se produire dans le système.

Soit T la température de la source dans l'équilibre primitif. Les conditions d'équilibre sont

$$(65) \quad \frac{\partial \mathcal{F}(T, v, \alpha_h)}{\partial v} + W' = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha_h} = 0.$$

On modifie de δT la température de la source.

1^{er} temps. — v varie seul à l'exclusion des α_h . La nouvelle condition d'équilibre déterminant $\delta_1 v$ est

$$\frac{\partial}{\partial v} \mathcal{F}(T + \delta T, v + \delta_1 v, \alpha_h) + W'(v + \delta_1 v) = 0.$$

d'où

$$(66) \quad \mathcal{F}''_{vT} \delta T + (\mathcal{F}''_{v^2} + W'') \delta_1 v = 0.$$

La variation d'entropie est donnée par

$$(67) \quad -\delta_1 S = \delta \mathcal{F}'_T = \mathcal{F}''_{T^2} \delta T + \mathcal{F}''_{Tv} \delta_1 v.$$

L'élimination de $\delta_1 v$ donne

$$(68) \quad (\mathcal{F}''_{v^2} + W'') \delta_1 S = - \begin{vmatrix} \mathcal{F}''_{T^2} & \mathcal{F}''_{Tv} \\ \mathcal{F}''_{vT} & \mathcal{F}''_{v^2} + W'' \end{vmatrix} \delta T.$$

Les facteurs de $\delta_1 S$ et de δT sont l'un et l'autre positifs, d'après les conditions de stabilité⁽¹⁾.

2^{me} temps. — Distinguons suivant qu'il s'agit de la variante $a)$ ou de la variante $b)$.

(1). Le coefficient de δT peut s'écrire $(-\mathcal{F}''_{T^2})(\mathcal{F}''_{v^2} + W'') + (\mathcal{F}''_{vT})^2$. Tous ses termes sont positifs. $\mathcal{F}$ représente ici le potentiel de la masse totale et non celle de l'unité de masse comme dans la relation (29).

Variante a). — La température reste à $T + \delta T$. Le volume et l'entropie subissent de nouvelles variations pendant que se produisent les réactions α_h . Finalement

$$(69) \quad -\delta_1 S - \delta_2 S = \mathcal{F}''_{T^2} \delta T + \mathcal{F}''_{T v} (\delta_1 v + \delta_2 v) + \mathcal{F}''_{T \alpha_l} \delta \alpha_l$$

$$(70) \quad 0 = \mathcal{F}''_{T v} \delta T + (\mathcal{F}''_{v^2} + W'') (\delta_1 v + \delta_2 v) + \mathcal{F}''_{v \alpha_l} \delta \alpha_l$$

$$(71) \quad 0 = \mathcal{F}''_{\alpha_h T} \delta T + \mathcal{F}''_{\alpha_h v} (\delta_1 v + \delta_2 v) + \mathcal{F}''_{\alpha_h \alpha_l} \delta \alpha_l$$

Variante b). — On isole thermiquement le système de sorte que la seconde modification s'effectue adiabatiquement. La température finale sera $T + \delta T + \delta_2 T$. La somme $U + W$ (c'est-à-dire $\mathcal{F} + W + TS$) reste constante au cours du second temps, ce qui, compte tenu de (65), entraîne $\delta_2 S = 0$, c'est-à-dire

$$(69') \quad \mathcal{F}''_{T^2} \delta_2 T + \mathcal{F}''_{T v} \delta_2 v + \mathcal{F}''_{T \alpha_l} \delta \alpha_l = 0$$

En outre, puisque l'équilibre est rétabli à la fin du second temps

$$(70') \quad \mathcal{F}''_{v T} (\delta T + \delta_2 T) + (\mathcal{F}''_{v^2} + W'') (\delta_1 v + \delta_2 v) + \mathcal{F}''_{v \alpha_l} \delta \alpha_l = 0$$

$$(71') \quad \mathcal{F}''_{\alpha_h T} (\delta T + \delta_2 T) + \mathcal{F}''_{\alpha_h v} (\delta_1 v + \delta_2 v) + \mathcal{F}''_{\alpha_h \alpha_l} \delta \alpha_l = 0$$

Les termes entourés d'un trait se détruisent en vertu des relations (66) et (67).

Soient Δ le discriminant de la forme quadratique $\delta^2 \mathcal{F} + \delta^2 W$ et Δ_T le mineur de Δ obtenu par suppression de la première ligne et de la première colonne, c'est-à-dire des éléments contenant une dérivée par rapport à T .

Soit enfin Δ' ce que devient Δ en remplaçant par zéro le premier élément $\mathcal{F}''_{T^2}$.

Avec des notations analogues, les coefficients de $\delta_1 S$ et de δT dans (68) s'écriraient

$$\Delta_{T \alpha_h} \text{ et } -\Delta_{\alpha_h}.$$

Éliminons $\delta_2 v$ et $\delta \alpha_l$ entre les relations (69), (70), et (71). Suivant que l'on conserve ou non dans ces relations les termes entourés du trait on obtient

$$(72) \quad \Delta_T (\delta_1 S + \delta_2 S) = -\Delta \delta T$$

$$(73) \quad \Delta_T \delta_1 S = -\frac{\partial \Delta}{\partial \mathcal{F}''_{T \alpha_h}} (\mathcal{F}''_{T \alpha_h} \delta T + \mathcal{F}''_{v \alpha_h} \delta_1 v)$$

avec convention de sommation par rapport à l'indice h dans la dernière relation.

La stabilité sous l'influence des forces dérivant du potentiel exige $\Delta_T > 0$. On a en outre

$$-\Delta = -\mathcal{F}''_{T^2} \Delta_T - \Delta'$$

les deux termes du second membre sont positifs, car $\mathcal{F}''_{T^2}$

Ajoutant membre à membre la relation (67) à l'équation (69'), celle-ci devient

$$-\delta_1 S = \mathcal{F}''_{T^2} (\delta T + \delta_2 T) + \mathcal{F}''_{T v} (\delta_1 v + \delta_2 v) + \mathcal{F}''_{T \alpha_l} \delta \alpha_l$$

Éliminant $\delta_1 v + \delta_2 v$ et $\delta \alpha_l$ entre cette relation et les relations (70') et (71') nous obtenons :

$$(72') \quad \Delta_T \delta_1 S = -\Delta (\delta T + \delta_2 T)$$

relation qui montre que $\delta T + \delta_2 T$ est du signe de $\delta_1 S$ et par suite du signe de δT . Reste à savoir si $\delta_2 T$ est positif ou négatif.

Pour le voir, éliminons $\delta_2 v$ et les $\delta \alpha_l$ entre les relations (69'), (70') et (71') après avoir supprimé de (70') les termes entourés du trait dont la somme est nulle. Nous

est négatif tandis que $-\Delta'$, qui se déduirait de Δ_T , discriminant de la forme définie positive $d^2_T(\mathcal{F} + W)$ en la bordant d'une ligne et d'une colonne en $\mathcal{F}''_{Tv}$ et $\mathcal{F}''_{T\alpha_h}$ et changeant le signe, est positif (§ 4).

La relation (72) indique donc que $(\delta_i S + \delta_s S)$ est du signe de $\delta_i T$ tout comme $\delta_i S$. Reste à connaître le signe de $\delta_s S$. Nous l'obtiendrons en discutant la relation (73).

La relation (73) montre que $\Delta_T \delta_s S$ est égal au déterminant

obtenons ainsi

$$(73') \quad \frac{\partial \Delta}{\partial \mathcal{F}''_{\alpha_h T}} (\mathcal{F}''_{\alpha_h T} \delta T + \mathcal{F}''_{\alpha_h v} \delta_i v) + \Delta \delta_s T = 0$$

La relation (73') montre que le produit $\Delta \delta_s T$ est égal au déterminant

$$(74) \quad \begin{vmatrix} 0 & \mathcal{F}''_{Tv} & \mathcal{F}''_{T\alpha_i} & \mathcal{F}''_{T\alpha_l} \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots \\ -\mathcal{F}''_{T\alpha_i} \delta T - \mathcal{F}''_{v\alpha_i} \delta_i v & \cdots & \cdots & \cdots \\ -\mathcal{F}''_{T\alpha_h} \delta T - \mathcal{F}''_{v\alpha_h} \delta_i v & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} \quad \Delta_T$$

Remplaçons à la 1^{re} colonne $\delta_i v$ par sa valeur tirée de (66).

L'expression du terme général de la première colonne devient

$$\frac{1}{\mathcal{F}''_{v^2} + W''} \left[\mathcal{F}''_{v\alpha_h} \mathcal{F}''_{Tv} - \mathcal{F}''_{T\alpha_h} (\mathcal{F}''_{v^2} + W'') \right] \delta T, \text{ de la forme } \frac{K_h \delta T}{\mathcal{F}''_{v^2} + W''}.$$

La fraction $\frac{\delta T}{\mathcal{F}''_{v^2} + W''}$ peut être mise en facteur du déterminant. D'ailleurs,

- en vertu de la stabilité, le dénominateur $\mathcal{F}''_{v^2} + W''$ est essentiellement positif et non nul.

Multiplions les termes de la 1^{re} ligne du déterminant par $\mathcal{F}''_{v^2} + W''$ et, pour ne pas modifier la valeur de (74), introduisons en dehors du déterminant un second facteur $1/(\mathcal{F}''_{v^2} + W'')$. Ensuite ajoutons aux éléments de la première ligne les éléments de la seconde ligne multipliés par $-\mathcal{F}''_{Tv}$. Nous voyons apparaître à la première ligne des termes précisément égaux à $-K_i$ de sorte que nous obtenons comme nouvelle expression du déterminant (74)

$$-\frac{\delta T}{(\mathcal{F}''_{v^2} + W'')^2} \begin{vmatrix} 0 & 0 & K_i & K_s \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots \\ K_i & \cdots & \cdots & \cdots \\ K_h & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} \quad \Delta_T$$

Une fois le déterminant mis sous cette forme, on se rend compte immédiatement (cf. § 4 et 6) que

$\delta_1 S$ et δT sont de même signe, d'où l'ordre de grandeur

$$0 \quad \delta_1 S \quad \delta_1 S + \delta_2 S.$$

Exceptionnellement, $\delta_1 S$ pourrait être nul si toutes les quantités K_h étaient nulles, c'est-à-dire si l'on avait les relations

$\delta_1 T$ est de signe contraire à δT , d'où l'ordre de grandeur

$$0 \quad \delta T + \delta_1 T \quad \delta T.$$

Exceptionnellement, $\delta_1 T$ pourrait

$$(75) \quad \frac{\mathcal{F}''_{v^2} + W''}{\mathcal{F}''_{Tv}} = \frac{\mathcal{F}''_{v\alpha_1}}{\mathcal{F}''_{T\alpha_1}} = \dots = \frac{\mathcal{F}''_{v\alpha_h}}{\mathcal{F}''_{T\alpha_h}} = \dots$$

Ces relations expriment que les valeurs de $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha_h}$, nulles dans l'équilibre primitif, sont encore nulles à la fin du 1^{er} temps. En effet, l'accroissement pris par $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha_h}$ à la fin du premier temps est

$$\delta \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha_h} = \mathcal{F}''_{\alpha_h T} \delta T + \mathcal{F}''_{\alpha_h v} \delta_1 v$$

ou, en remplaçant $\delta_1 v$ par sa valeur tirée de (66)

$$\delta \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha_h} = \left\{ \mathcal{F}''_{\alpha_h T} (\mathcal{F}''_{v^2} + W'') - \mathcal{F}''_{\alpha_h v} \mathcal{F}''_{Tv} \right\} \frac{\delta T}{\mathcal{F}''_{v^2} + W''}.$$

Ces quantités sont nulles si les proportions (75) sont satisfaites.

Il est bon de remarquer que les conditions de stabilité, qu'il s'agisse des conditions concernant l'état homogène — $\mathcal{F}''_{T^2} \delta T^2 + \delta^2 T \mathcal{F} > 0$ ou de celles concernant l'influence des forces extérieures ($\delta^2 T \mathcal{F} + \delta^2 W > 0$) n'imposent ni les unes ni les autres aucune condition pour les dérivées $\mathcal{F}''_{vT}$ et $\mathcal{F}''_{\alpha_h T}$. Il n'y a donc, à priori, aucun empêchement à ce que les proportions (75) se trouvent satisfaites pour certains systèmes.

Autre remarque intéressante : Les équations (70) et (71) concernant la variante α) suffisent à déterminer les rapports entre eux des accroissements

$$\delta T, (\delta_1 v + \delta_2 v), \delta \alpha_1, \delta \alpha_2, \dots, \delta \alpha_p. \quad (p = \text{nombre de réactions possibles}).$$

De même, les équations (70') et (71') relatives à la variante b) font connaître les rapports entre eux des accroissements

$$\delta_1 T + \delta_2 T, (\delta_1 v + \delta_2 v), \delta \alpha_1, \dots, \delta \alpha_p.$$

Or, les relations (70') et (71') ne diffèrent de (70) et (71) que par le remplacement de δT par $(\delta_1 T + \delta_2 T)$, quantités qui représentent dans un cas comme dans l'autre l'accroissement total de T à la fin du 2^{me} temps. Ceci montre que

les diverses réactions dans les deux variantes ainsi que les accroissements finaux de T et de v se produisent dans les mêmes proportions qu'il s'agisse de la variante a) ou de la variante b). Elles se produisent également dans le même sens, puisque $\delta_1 T + \delta_2 T$ est positif comme δT , mais moindre que lui. Ainsi est justifiée la propriété énoncée au § 35.

Opération n° 8.

39. Système homogène en équilibre adiabatique sous l'action de forces extérieures admettant le potentiel $W(v)$.

La perturbation imposée consiste à fournir une certaine quantité de chaleur δQ , par exemple par effet Joule au moyen d'un fil conducteur de masse négligeable.

Si $Y(S, v, \alpha_h)$ est l'énergie interne exprimée au moyen de l'entropie, du volume et des variables chimiques α_h , les conditions de l'équilibre primitif et de la stabilité de cet équilibre adiabatique sont (§§ 12, in fine et 20).

$$\text{Équilibre :} \quad (76) \quad \frac{\partial(Y+W)}{\partial v} = 0 \quad (77) \quad \frac{\partial Y}{\partial \alpha_h} = 0$$

$$\text{Stabilité :} \quad (78) \quad d^2 Y > 0 \quad (79) \quad d^2_s(Y+W) > 0$$

Premier temps : Lors de l'envoi de la quantité de chaleur δQ , la somme $Y+W$ s'accroît de δQ . En même temps, S et v subissent des variations δS et δv , sans variation des α_h .

On a donc à la fin du premier temps :

$$\delta Q = Y'_s \delta S + (Y'_v + W') \delta_1 v$$

soit, en vertu de (76) et de $\delta'_1 = T$

$$\delta Q = T \delta S.$$

On peut donc considérer la perturbation imposée comme consistant en une modification δS de l'entropie égale à $\frac{\delta Q}{T}$.

L'équation (76) est à nouveau satisfaite à la fin du 1^{er} temps, ce qui entraîne la relation

$$(80) \quad Y''_{vs} \delta S + (Y''_{vv} + W'') \delta_1 v = 0$$

Les variations de S et v entraînent pour la température une variation

$$(81) \quad \delta_1 T = Y''_{ss} \delta S + Y''_{sv} \delta_1 v.$$

Appelant Δ le discriminant de $d^2(Y + W)$, les deux dernières relations donnent

$$(82) \quad \Delta_{S, \alpha} \times \delta_1 v = -Y''_{Sv} \delta S$$

$$(83) \quad \Delta_{S, \alpha} \delta_1 T = \Delta_{\alpha} \delta S$$

$\Delta_{S, \alpha}$ est positif en vertu de (79), mais Δ_{α} peut avoir un signe quelconque.

2^{me} temps. — La variante a) est ici la seule intéressante à considérer. Car il faudrait, dans la variante b), maintenir invariable au second temps la température à $T + \delta_1 T$ et réaliser ainsi un équilibre à température constante dont les conditions de stabilité seraient autres et plus dures à réaliser que celles imposées par (79). Avec les nouvelles conditions de stabilité nécessaires, toute particularité disparaîtrait du résultat final. C'est pourquoi nous nous limitons à la variante a).

Tout apport de chaleur étant interrompu, on laisse le système prendre son équilibre chimique aussi bien que mécanique. L'entropie ne varie plus (ou du moins ne varie plus que de quantités du second ordre, sans intérêt) et l'état final est caractérisé par $S + \delta S$, $v + \delta_1 v + \delta_2 v$, $T + \delta_1 T + \delta_2 T$. Les équations déterminant ces quantités ainsi que les $\delta \alpha_i$ à la fin du second temps sont

$$(84) \quad \left\{ \begin{array}{l} \boxed{\delta_1 T} + \delta_2 T = \boxed{Y''_{Ss} \delta S + Y''_{Sv} (\delta_1 v + \delta_2 v) + Y''_{S\alpha_i} \delta \alpha_i} \\ 0 = \boxed{Y''_{vs} \delta S + (Y''_{v^*} + W'') (\delta_1 v + \delta_2 v) + Y''_{v\alpha_i} \delta \alpha_i} \\ 0 = Y''_{\alpha_h s} \delta S + Y''_{\alpha_h v} (\delta_1 v + \delta_2 v) + Y''_{\alpha_h \alpha_i} \delta \alpha_i. \end{array} \right.$$

Retranchant (81) de la première équation (84) et (80) de la seconde, nous obtenons un système équivalent qui diffère du premier par suppression des termes entourés d'un trait.

Considérons d'abord le système (84). L'élimination de $\delta_1 v + \delta_2 v$ et des $\delta \alpha_i$ entre ce système d'équations linéaires fournit la relation

$$(85) \quad \Delta_S (\delta_1 T + \delta_2 T) = \Delta \delta S.$$

Si nous passons au système équivalent, on peut éliminer de même $\delta_1 v$ et les $\delta \alpha_i$ entre les équations de ce système, mais $\delta_2 v$ subsiste et l'on obtient un résultat de forme plus compliquée :

$$\Delta_S \delta_2 T = \begin{vmatrix} 0 & Y''_{vs} & Y''_{\alpha_s s} & Y''_{\alpha_i s} \\ 0 & \dots & \dots & \dots \\ Y''_{\alpha_s s} \delta S + Y''_{\alpha_s v} \delta_1 v & \dots & \dots & \dots \\ Y''_{\alpha_h s} \delta S + Y''_{\alpha_h v} \delta_1 v & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Le remplacement de $\delta_1 v$ par sa valeur tirée de (80), suivi d'opérations analogues à celles effectuées au § 38 pour l'opération 3, permettent de mettre la relation sous la forme

$$(86) \quad \Delta_S \delta_2 T = \frac{\delta S}{(\Upsilon''_{v^2} + W'')} \begin{vmatrix} 0 & 0 & G_l \\ 0 & \Delta_S & \\ G_h & & \end{vmatrix}$$

avec

$$G_h = (\Upsilon''_{v^2} + W'') \Upsilon''_{\alpha_h S} - \Upsilon''_{\alpha_h v} \Upsilon''_{vS}.$$

Comme la forme $d^2s(\Upsilon + W)$ est définie positive en vertu des conditions de stabilité, le déterminant Δ_S est essentiellement positif, tandis que le déterminant du second membre, obtenu en bordant Δ_S par une première ligne et une première colonne dont l'élément commun est nul, est essentiellement négatif, pouvant toutefois s'annuler si tous les G_h se trouvent être nuls. $\delta_2 T$ est ainsi de signe contraire à δS , pouvant seulement s'annuler, mais non pas changer de signe, si les coefficients G sont nuls, c'est-à-dire si l'on a les proportions

$$\frac{\Upsilon''_{v^2} + W''}{\Upsilon''_{vS}} = \frac{\Upsilon''_{\alpha_1 v}}{\Upsilon''_{\alpha_1 S}} = \dots = \frac{\Upsilon''_{\alpha_h v}}{\Upsilon''_{\alpha_h S}} = \dots$$

L'existence de ces proportions ferait que l'équilibre chimique se trouverait établi à la fin du premier temps sans que les α_h aient eu besoin de changer de valeur.

Si le résultat obtenu pour $\delta_2 T$ est tout à fait normal, il n'en est pas de même en ce qui concerne $\delta_1 T$ et $\delta_1 T + \delta_2 T$. Les relations (83) et (85) montrent que ces quantités peuvent l'une et l'autre devenir de signe contraire à δS , car les déterminants Δ_α et Δ n'ont, ni l'un ni l'autre, de signe imposé par la stabilité.

Mais si le potentiel W était de la forme $W = P v$, d'où $W'' = 0$, les déterminants Δ et Δ_α deviendraient nécessairement positifs et toute dérogation à la règle générale disparaîtrait.

Opération n° 10 (*).

40. Un fluide homogène A comprenant divers constituants de masses $m_1, m_2, \dots, m_i, \dots$, susceptibles de réagir entre eux suivant une réaction unique, est en équilibre *adiabatique* (*) stable à pression constante p . Une paroi le

(1). Cf. Étienne. *Sur le déplacement de l'équilibre par variation de masse* C. R. A., t. 196 et 197, juin et juillet 1933.

(2). Au contraire l'opération n° 9 est effectuée au contact d'une source. A part cela les opérations sont les mêmes.

sépare d'une masse très petite δm_i du constituant m_i , également en équilibre adiabatique à la même pression et à la même température.

On retire la paroi séparatrice de manière à permettre le mélange des deux corps d'où résulte pour le fluide A un accroissement δm_i de la seule masse du constituant m_i . L'équilibre est rompu et un déplacement d'équilibre se produit. Dans un premier temps, le volume et la température varient seuls, tandis que dans le deuxième temps la réaction chimique possible joue

L'unique réaction possible peut être représentée par des relations de la forme

$$(87) \quad \delta m_i = C_i \delta \alpha \quad (i = 1, 2, \dots)$$

avec la condition

$$(88) \quad \sum_i C_i = 0$$

exprimant que la réaction ne modifie pas la masse totale.

Soit

$$(89) \quad H = H(T, p, m_1, \dots, m_i, \dots)$$

le potentiel à pression constante du fluide.

Les conditions d'équilibre sont :

$$(90) \quad \frac{dH}{d\alpha} = C_i \frac{\partial H}{\partial m_i} = 0$$

Comme la pression est constante (c'est-à-dire indépendante du volume), W'' est nul et les conditions de stabilité du début se réduisent à

$$(91) \quad -d^2_{\alpha} H = -H''_{T^2} \delta T^2 - 2H''_{Tp} \delta T \delta p - H''_{p^2} \delta p^2 > 0$$

$$(92) \quad d^2_{T,p} H = H''_{\alpha^2} \delta \alpha^2 = C_i C_k H''_{m_i m_k} \delta \alpha^2 > 0.$$

Pour la masse δm_i , dont le potentiel à pression constante peut s'écrire $\mathcal{H}(T, p) \times \delta m_i$, la seule condition de stabilité est

$$(93) \quad -d^2 \mathcal{H} = -\mathcal{H}''_{T^2} \delta T^2 - 2\mathcal{H}''_{Tp} \delta T \delta p - \mathcal{H}''_{p^2} \delta p^2 > 0$$

Il y a lieu de remarquer que le potentiel $\mathcal{H}$, potentiel de l'unité de masse m_i , n'est pas homogène au potentiel H mais à ses dérivées H'_{m_i} . On a d'ailleurs

$$\mathcal{H}(T, p) = \frac{\partial}{\partial m_i} H(T, p, m_i, 0, 0, \dots).$$

Je supposerai le zéro du paramètre α choisi de telle manière que l'équation (90) soit satisfaite pour le fluide A pour $\alpha = 0$. Je désignerai alors par m_o

les valeurs des masses des constituants de A dans l'état primitif d'équilibre, de sorte que (90) devra s'écrire

$$C_i H'_{m_{oi}} = 0.$$

1^{er} temps : Après diffusion, on a affaire à un fluide unique dont la constitution diffère très peu de celle de A et dont le potentiel est de même forme. Pendant ce premier temps α ne varie pas, non plus que la somme $U + pv$ de l'énergie interne et du potentiel pv à pression constante. Comme d'une manière générale

$$U + pv = H - T \frac{\partial H}{\partial T}$$

la condition d'adiabaticité à pression constante donne pour l'état du système à la fin du 1^{er} temps

$$\begin{aligned} & H(T, p, m_{oi}) - T \frac{\partial H}{\partial T} + \left(\mathcal{H} - T \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right) \delta m_i \\ &= H[T + \delta_i T, p, m_{oi} + \delta m_i, m_{o2}, \dots, m_{oi}, \dots] - (T + \delta_i T) \frac{\partial}{\partial T} H(T + \delta_i T, \dots) \end{aligned}$$

Le premier membre représente la somme des termes $U + pv$ pour les deux corps primitifs et le second membre la quantité correspondante dans l'état final.

Si l'on développe en ne conservant que les termes du premier ordre, il vient

$$\left(\mathcal{H} - T \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right) \delta m_i = H'_{m_{oi}} \delta m_i - T H''_{T^2} \delta_i T - T H''_{Tm_{oi}} \delta m_i,$$

ce qui peut s'écrire, en désignant par $\delta(U + W)$ la variation de $U + W$ pour le système entier pendant le premier temps :

$$(94) \quad \delta(U + W) = -T H''_{T^2} \delta_i T + [H'_{m_{oi}} - T H''_{Tm_{oi}} - \mathcal{H} + T \mathcal{H}'_T] \delta m_i = 0.$$

On aura, d'autre part, au même degré d'approximation,

$$\begin{aligned} \delta S &= H'_T(T, p, m_{oi}) + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \delta m_i - \frac{\partial}{\partial T} H(T + \delta_i T, m_{oi} + \delta m_i, m_{o2}, \dots) \\ &= -H''_{T^2} \delta_i T + \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} - H''_{Tm_{oi}} \right) \delta m_i, \end{aligned}$$

ou, par comparaison avec (94)

$$(95) \quad T \delta S = (\mathcal{H} - H'_{m_{oi}}) \delta m_i.$$

La relation (94) donne la nouvelle température d'équilibre à la fin du 1^{er} temps, mais il ne peut s'établir d'équilibre que si la modification nécessaire

se produit dans un sens tel que l'entropie croisse. La production du nouvel état exige donc, d'après (95) que l'on ait l'inégalité

$$(96) \quad \mathcal{H} > H'_{m_{oi}} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial}{\partial m_{oi}} \left\{ H(T, p, m_{oi}, 0, 0, \dots) - H(T, p, m_{oi}, \dots, m_{oi}, \dots) \right\} > 0$$

Les conditions (91), (92), (93) écrites ci-dessus, assurent la stabilité du fluide et celle du corps pur A, mais seulement contre des modifications infiniment petites. Elles ne suffisent pas à assurer que la masse A n'ait pas tendance à se séparer en plusieurs autres formées, soit de constituants purs de A, soit de mélanges de ces constituants en proportions diverses. Ainsi, si la relation (96) n'était pas satisfaite, cela indiquerait que le fluide A aurait tendance à se séparer en deux (ou plusieurs) masses dont l'une serait formée du corps m_i pur.

L'inégalité (96) exprime que le potentiel chimique du corps surajouté doit être supérieur au potentiel chimique que ce même corps possède dans le fluide primitif, propriété connue.

Second temps. — Pendant le second temps, la réaction chimique joue et la température subit une nouvelle modification $\delta_2 T$. La modification adiabatique se fait à $U + W$ constant. Mais il est plus simple d'écrire la constance de l'entropie pendant le second temps. Cela donne la relation

$$(97) \quad H''_T \delta_2 T + H''_{T_{m_{oi}}} C_i \alpha = 0.$$

L'opération du second temps est d'importance très petite et n'entraîne aucune modification irréversible du 1^{er} ordre contrairement à ce que fait la diffusion du 1^{er} temps. C'est pourquoi il revient au même d'écrire la constance de S ou celle de $U + W$. On vérifie d'ailleurs facilement que, compte tenu de (90), les deux procédés conduisent à la même relation (97).

Il faut encore écrire que l'équilibre chimique est à nouveau réalisé à la fin du second temps, c'est-à-dire que l'on a

$$\frac{d}{d\alpha} H[T + \delta_1 T + \delta_2 T, p, m_{oi} + \delta m_i + C_i \alpha, \dots, m_{ok} + C_k \alpha, \dots] = 0$$

soit, tous calculs faits,

$$(98) \quad C_k H''_{T_{m_{ok}}} (\delta_1 T + \delta_2 T) + C_k H''_{m_{oi} m_{ok}} \delta m_i + C_i C_k H''_{m_{oi} m_{ok}} \alpha = 0 \quad (i, k = 1, 2, \dots)$$

Le potentiel chimique $\frac{\partial H}{\partial m_i}$ du constituant m_i dans le corps A subit pendant le premier temps une variation

$$\delta_i \left(\frac{\partial H}{\partial m_i} \right) = H''_{m_{oi} T} \delta_1 T + H''_{(m_{oi})} \delta m_i$$

et pendant le second temps une nouvelle variation

$$\delta_2 \left(\frac{\partial H}{\partial m_i} \right) = H''_{m_{0i} T} \delta_2 T + C_k H''_{m_{0i} m_{0k}} \alpha. \quad (k = 1, 2, \dots)$$

Si l'on remplace dans ces expressions $\delta_1 T$, $\delta_2 T$ et α par leurs expressions tirées de (94), (97) et (98), on obtient finalement en posant pour simplifier

$$\frac{\mathcal{H} - H'_{m_{0i}}}{T} - \mathcal{H}'_T = F$$

$$\delta_1 \frac{\partial H}{\partial m_i} = \frac{\delta m_i}{-H''_{T^2}} \left\{ -H''_{T^2} H''_{m_{0i}^2} + (H''_{T m_{0i}})^2 + F H''_{T m_{0i}} \right\}$$

$$\delta_2 \frac{\partial H}{\partial m_i} = \frac{\delta m_i}{H''_{T^2}} \frac{C_i (H''_{T m_{0i}} H''_{T m_{0i}} - H''_{T^2} H''_{m_{0i} m_{0i}})}{C_i C_k [H''_{T m_{0i}} H''_{T m_{0k}} - H''_{T^2} H''_{m_{0i} m_{0k}}]} \\ \times \left\{ C_i (H''_{T m_{0i}} H''_{T m_{0i}} - H''_{T^2} H''_{m_{0i} m_{0i}}) + F C_k H''_{T m_{0k}} \right\}$$

et

$$(\delta_1 + \delta_2) \frac{\partial H}{\partial m_i} = \frac{-\Delta + F C_i C_k [H''_{T m_{0i}} H''_{m_{0i} m_{0k}} - H''_{T m_{0i}} H''_{m_{0i} m_{0k}}]}{C_i C_k [H''_{T m_{0i}} H''_{T m_{0k}} - H''_{T^2} H''_{m_{0i} m_{0k}}]} \delta m_i.$$

Dans cette dernière expression, Δ représente le discriminant du 3^{me} ordre (convention de sommation pour les indices muets i et k).

$$\Delta = \begin{vmatrix} H''_{T^2} & H''_{T m_{0i}} & C_k H''_{T m_{0k}} \\ H''_{T m_{0i}} & H''_{m_{0i}^2} & C_k H''_{m_{0i} m_{0k}} \\ C_i H''_{T m_{0i}} & C_i H''_{m_{0i} m_{0i}} & C_i C_k H''_{m_{0i} m_{0k}} \end{vmatrix}. \quad (i, k = 1, 2, \dots)^4$$

Le facteur H''_{T^2} existant au dénominateur dans l'expression de $\delta_1 H_{m_i}$ est négatif tandis que l'autre facteur du dénominateur est positif, car on peut l'écrire

$$(C_i H''_{T m_{0i}})^2 - H''_{T^2} \times C_i C_k H''_{m_{0i} m_{0k}}$$

et la forme quadratique $C_i C_k H''_{m_{0i} m_{0k}}$ est positive ⁽²⁾ en vertu de la stabilité supposée.

Si l'n'y avait pas de termes en F , la variation $\delta_1 \frac{\partial H}{\partial m_i}$ serait essentiellement positive, tandis que $\delta_2 H'_{m_i}$ serait essentiellement négatif et non nul.

(1). Il reviendrait exactement au même de ne donner à i, k que les valeurs 2, 3, ..., car les termes contenant un facteur C_i se détruisent entre eux.

(2). Comme, en vertu de la relation $\Sigma C_i = 0$, certains coefficients C_i sont négatifs, il est impossible qu'il y ait proportionnalité entre les C_i et les m_i . C'est grâce à cela que la forme $C_i C_k H''_{m_{0i} m_{0k}}$ est essentiellement positive.

Quant à $(\delta_1 + \delta_2) H'_m$, il serait positif⁽¹⁾, de telle sorte que l'on aurait l'ordre de grandeur habituel

$$0 \quad (\delta_1 + \delta_2) H'_m \quad \delta_1 H'_m$$

Mais la présence des termes en F , sans signe défini, peut changer complètement le résultat.

(1). Cela résulte de l'inégalité $\Delta < 0$ que je laisse au lecteur le soin de vérifier. [Écrire $\Delta = H''_T \Delta_T + \Delta'$, Δ' étant ce que devient Δ quand on y remplace H''_T par zéro. Montrer ensuite que Δ_T est essentiellement positif, compte tenu de la note (2) de la page précédente].

TABLE DES MATIÈRES DE CE MÉMOIRE

	pages
Introduction	1
Chapitre préliminaire (formes quadratiques)	4
Chapitre I : Stabilité	11
Chapitre II	38
Calculs annexés au Chapitre II	46
