

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PUBLIÉS PAR

**L'ASSOCIATION AMICALE**

DES ÉLÈVES ET ANCIENS ÉLÈVES

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS



**COURS**

DE

**THERMODYNAMIQUE**

PROFESSÉ PENDANT LE PREMIER SEMESTRE 1885-1886

PAR

**M. LIPPMANN**

Membre de l'Institut.



PARIS

AU SIÈGE SOCIAL DE L'ASSOCIATION, A LA SORBONNE

1886

Cours professé à la Faculté des Sciences de Paris.  
par M<sup>r</sup> Lippmann, Membre de l'Institut.  
1885 - 1886.

Thermodynamique.



Objet de la  
Thermodynamique

La thermodynamique est la science qui s'occupe des relations du travail mécanique et de la chaleur. Elle date du commencement de notre siècle. Son importance est considérable car elle a permis d'expliquer ou de prévoir un grand nombre de phénomènes. Elle s'applique à diverses parties de la physique, à diverses questions de chimie, d'astronomie, de physiologie, etc...; en résumé, elle constitue le lien le plus général entre les diverses sciences expérimentales.

Recherches anciennes  
sur la nature de  
la chaleur.

Les anciens voyant le feu détruire les corps avec production de flamme considéraient la chaleur comme un mouvement.

À l'époque de la Renaissance, Bacon appliquait à la chaleur les règles qu'il donnait pour l'étude expérimentale des phénomènes; il en concluait que la chaleur est un mouvement (*Novum organum*,...).

Les physiciens de la fin du 18<sup>e</sup> siècle se préoccupaient aussi de la nature de la chaleur, ils la considéraient comme un mouvement. Mais à cette époque survint la découverte des gaz et des propriétés générales des fluides. Les fluides hypothétiques devinrent à la mode et furent hardiment inscrits dans certains traités de chimie sur la même liste que les gaz nouvellement découverts. Stahl imagina la théorie du phlogistique; la chaleur qui accompagne les réactions chimiques fut assimilée à un fluide mis en liberté... La conception du fluide calorifique s'accordait bien d'ailleurs avec les résultats des expériences calorimétriques du physicien anglais Black... Dans les expériences de mélanges, le fluide calorifique s'écoulait d'un corps sur l'autre de façon que la quantité totale de calorique des divers corps mis en présence était constante.

Physique Math. N<sup>o</sup> 1.

Mais d'autre part on remarquait que le frottement dégageait de la chaleur. - Rumford, à la fonderie de canons de Munich parvint à produire et à entretenir indéfiniment l'ébullition de l'eau en utilisant le dégagement de chaleur qui accompagne le forage des canons. - Les partisans de l'hypothèse des fluides répliquèrent que le fluide calorifique était fourni par la limaille produite dont la capacité calorifique était moindre que celle du bronze du canon; mais on vérifia que la capacité de la limaille pour la chaleur était presque égale à celle du bronze, de plus en frottant indéfiniment on pouvait recueillir indéfiniment de la chaleur, et la quantité de limaille produite n'était pas proportionnelle à la chaleur recueillie.

D'ailleurs Davy transforma bientôt l'expérience de Rumford en une autre analogue, mais qu'il était complètement impossible d'expliquer par une diminution des capacités calorifiques. Il frotta l'un contre l'autre deux morceaux de glace; la chaleur dégagée par le frottement déterminait la fusion de la glace. Le corps produit, l'eau, a une capacité calorifique deux fois plus grande que celle de la glace; l'explication donnée pour l'expérience de Rumford est donc ici inacceptable. C'est à la suite de cette expérience que Davy revint à l'opinion que la chaleur était un mouvement.

Introduction de la notion du travail mécanique dans les sciences physiques.

On retombait toujours sur la même conclusion, mais sans aller plus loin. C'est qu'on n'avait pas alors l'idée du travail mécanique; on n'avait jamais eu l'occasion d'en tenir compte dans les expériences de physique.

Le point de vue changea lorsque la machine à vapeur commença à se développer; on vit alors le travail mécanique passer au rang de grandeur principale dans le nouveau problème qui se posa, celui de l'économie des machines à feu.

Sadi Carnot.

Sadi Carnot frappé de l'importance des machines à vapeur pose d'une manière méthodique et générale le problème des relations de la chaleur et du travail (1824). Il ne cherche plus, comme ses devanciers, ce qu'est la chaleur, mais il se demande quelles sont les conditions pour qu'on puisse obtenir un maximum de travail en dépensant une quantité donnée de chaleur.

Dans son mémoire «*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à la développer.*» Sadi Carnot.

résout le problème qu'il s'était posé par des méthodes originales. En cherchant alors à savoir si la puissance motrice du feu était limitée; on poursuivait ce but, de produire une quantité peut-être indéfinie de travail avec une quantité finie de combustible au moyen de machines convenablement disposées. Sadi Carnot montra l'impossibilité du problème ainsi conçu. La valeur de ses méthodes ne fut pas comprise. C'est à peine si, de nos jours, on rend à leur auteur la gloire qui lui est due. Et cependant, sir William Thomson écrit avec justice que dans toute l'étendue du domaine des sciences, il n'y a rien de plus grand, à son avis, que l'œuvre de Sadi Carnot. Il ne faut pas oublier que c'est un compatriote de Newton qui parle.

Il faut attribuer l'oubli partiel où est retombée pendant longtemps l'œuvre de Sadi Carnot, en partie aux erreurs de Clapeyron disciple de Carnot qui compromit son maître, en partie aux théories moléculaires qui vintrent par la suite encombrer le domaine de la thermodynamique et qui ramenaient la question dans le domaine des hypothèses, par ce qu'elles avaient de nouveau pour objet d'expliquer la chaleur et d'établir la nature de cet agent.

Méthode de la  
thermodynamique.

La thermodynamique doit d'abord observer les faits, les classer, on en déduira expérimentalement les lois qui les régissent et on épuisera les conséquences de ces lois. Une fois ce but atteint, il est permis de rapprocher les résultats obtenus de théories destinées à expliquer les propriétés générales des corps. Ici s'introduisent les hypothèses non vérifiées par l'expérience. L'ensemble de ces théories hypothétiques constitue la théorie mécanique de la chaleur qui se distingue ainsi de la thermodynamique.

Ainsi donc c'est à Sadi Carnot qu'on doit d'avoir introduit dans les sciences physiques la considération du travail mécanique. Après lui, en 1842, Mayer étudia le problème inverse de celui de Carnot, et chercha ce que devenait le travail absorbé par l'acte du frottement. Il fut ainsi conduit à la notion de l'équivalence du travail mécanique et de la chaleur. Plus tard, en 1847, Helmholtz énonça le principe général de la conservation de l'énergie et étendit le principe de l'équivalence aux phénomènes électriques et chimiques.

Plan de la Thermodynamique.

Nous ne suivrons pas l'ordre historique des découvertes. Nous étudierons d'abord le principe de l'équivalence, puis le principe dit de Carnot.

Physique Math. N.º 1.

Nous chercherons de chaque principe une traduction analytique applicable aux propriétés thermiques d'un système quelconque. Chacun des principes est représenté analytiquement par une condition lorsque le problème ne comporte que deux variables indépendantes ; c'est le cas le plus fréquent ; par  $\frac{n(n-1)}{2}$  conditions, quand le nombre des variables indépendantes est égal à  $n$ .

## Principe de l'équivalence.

Dans l'étude de l'équivalence du travail mécanique et de la chaleur, deux cas peuvent se présenter

1° Du travail est détruit et transformé en chaleur (par le frottement, par le choc, etc).

2° De la chaleur est absorbée et un travail correspondant est produit (machines à vapeur).

### I Transformation du travail en chaleur

La transformation du travail en chaleur peut se faire de bien des manières.

1° Frottement. — L'agitation d'un liquide, son passage au travers de tubes capillaires sous l'influence d'une pression extérieure, le frottement d'un disque de fer sur un autre disque de fer, produisent de la chaleur (Expériences de Joule).

2° Travail employé pour vaincre une résistance électromagnétique. Un disque de cuivre tourne entre les pôles d'un aimant ; il se développe des courants d'induction qui tendent à s'opposer au mouvement, on a une résistance à vaincre ; on reconnaît que le disque s'échauffe (Expériences de Foucault, de M. Violle).

Principe de l'équivalence.

Principe. — Dans tous les cas, quel que soit le procédé employé pour transformer le travail en chaleur, une même quantité de travail produit toujours une même quantité de chaleur. Il y a un rapport constant entre la quantité de travail dépensée exprimée en kilogrammètres et la quantité de chaleur produite exprimée en calories.

Équivalents  
mécanique de la  
calorie ou de la  
chaleur.

On trouve par l'expérience que pour produire une calorie il faut dépenser un nombre de Kilogrammètres égal sensiblement à 425, sauf les erreurs de mesure.

Ce nombre s'appelle l'équivalent mécanique de la calorie, ou plus improprement de la chaleur.

En désignant par  $E$  le travail dépensé, par  $Q$  la quantité de chaleur produite :

$$\frac{E}{Q} = 425 = E.$$

Détermination  
de  $E$ .

Détermination de l'équivalent mécanique de la Calorie  $E$ .  
Les expériences qui ont donné le nombre 425 ont été faites au moyen des procédés cités précédemment.

Expériences  
de Joule

Expériences de Joule par le frottement.

Joule a utilisé pour déterminer  $E$

1° Le frottement d'un liquide contre un liquide (un axe muni de palettes tournait rapidement au sein d'un calorimètre à eau, il y avait frottement des disques d'eau mobiles sur les disques d'eau fixes).

2° Le frottement d'un solide contre un solide. Deux meules de fonte frottaient l'une contre l'autre dans un calorimètre à mercure.

Nous n'entrerons pas dans le détail de ces expériences que l'on trouvera décrites dans les principaux traités de physique.

Nous remarquerons seulement qu'elles sont pratiquement les meilleures, car pour produire une calorie il faut dépenser beaucoup de travail. Or si on veut obtenir un nombre convenable de calories, le travail à dépenser est considérable; on ne produit facilement une grande quantité de travail mesurable que par le frottement. Toutefois, dans ces expériences de Joule, le travail se développait encore trop lentement. On n'arrivait à une variation sensible de la température du calorimètre qu'au bout d'une demi heure environ; dans ces conditions la déperdition calorimétrique était difficile à calculer.

Expériences de  
Puluj et Rowland

Les expériences de Joule ont été reprises et modifiées par M. M. Puluj en Autriche et Rowland en Amérique.

Le principe de la méthode de Puluj est le suivant. Le calorimètre  $C$  est solidaire de deux frottoirs en cuir  $MN$  qui s'appuient sur un arbre vertical en acier  $A$  auquel est imprimé un mouvement rapide

de rotation. Le calorimètre tend à être entraîné ; on empêche son mouvement en lui appliquant, par l'intermédiaire de poulies projetées en H et K des forces résistantes mesurées par des poids P.

Soit PL le moment du couple résistant qu'il faut appliquer au calorimètre pour l'empêcher de tourner, si l'arbre fait  $n$  tours par seconde, le travail absorbé par seconde sera

$$E = 2\pi n PL$$

en supposant le rayon de l'arbre = 1.

Grâce à ces artifices on obtient des travaux considérables, en même temps que des échauffements notables, dans un temps très-court.

M. Puluj a encore indiqué une méthode où il utilise le frottement des solides sur les solides <sup>(1)</sup> voici une description succincte de son appareil deux troncs de cônes en fonte s'emboîtent l'un dans l'autre, en ne frottant que sur leurs parois latérales. Le cône extérieur axe sur un arbre vertical reçoit ainsi un mouvement de rotation. Le cône intérieur rempli de mercure, sert de calorimètre ; on y adapte un frein de Prony et on mesure l'élévation de température par un thermomètre dont le réservoir plonge dans le mercure.

<sup>(2)</sup> M. Rowland a employé le dispositif de Joule mais en rendant le calorimètre mobile autour d'un axe vertical. Un arbre muni de palettes tourne avec vitesse dans l'intérieur du calorimètre ; celui-ci tend à être entraîné ; on empêche son mouvement par un frein de Prony. Ces expériences de Rowland prêtent à quelques critiques relativement à l'évaluation du travail transformé en chaleur. Les disques d'eau mobiles, entraînés par les palettes frottent sur les disques d'eau fixes, en tournant autour de l'axe du calorimètre ; mais en outre, il se développe dans le liquide des mouvements tourbillonnants qui pour prendre naissance absorbent du travail. Ces tourbillons vont s'éteindre contre les parois. Le

<sup>(1)</sup> Journal de Physique théorique et appliquée - Année 1876, p. 35, d'après les mémoires de l'Académie des Sciences de Vienne.

<sup>(2)</sup> Journal de Physique - Année 1881, p. 82 et Rowland = Proceedings of the American Academy of Arts and Science - Juin 1879.

frottement qu'ils produisent se transforme en chaleur, sans que le travail correspondant intervienne dans la mesure donnée par le frein dynamométrique; en effet, les axes des tourbillons ne peuvent être équilibrés par le couple résistant dont l'axe est vertical. En résumé, le thermomètre donne l'élévation de température correspondant à tout le travail de frottement produit dans le calorimètre, tandis que le frein ne mesure qu'une partie de ce travail.

Expériences  
diverses.

D'autres expériences faites dans le but de déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur sont moins satisfaisantes; mais elles ont surtout un intérêt théorique, elles montrent que quel que soit le mode de transformation employé, la valeur de  $E$  reste la même, ici la précision importe moins que la variété des vérifications.

Joule a tenté de mesurer  $E$  en utilisant le frottement de l'eau dans les tubes capillaires - soit, par exemple, un corps de pompe, plein d'eau, et fermé à sa partie supérieure par un piston que l'on peut charger de poids et qui est formé d'une matière poreuse. L'eau comprimée traverse les pores du piston; celui-ci descend en effectuant un travail facile à évaluer. L'eau qui a traversé le piston s'est échauffée; on mesure son élévation de température. On en déduit l'équivalent mécanique. L'inconvénient de ce procédé, c'est qu'il est difficile de dépenser beaucoup de travail.

Nous n'insisteront pas sur les diverses autres expériences qui ont été tentées. Toutes conduisent à la vérification de cette loi déjà citée: il y a un rapport constant entre le travail dépensé et la quantité de chaleur produite ou plus simplement, la quantité de chaleur produite est l'équivalent du travail dépensé.

Condition à satisfaire pour que la relation  $\mathcal{C} = E Q$  soit vérifiée.

Mais il faut ici faire une remarque de la plus grande importance. Nous avons supposé dans ce qui précède qu'il n'y avait pas d'autres phénomènes, que ceux-ci - 1° Dépense de travail. — 2° Dégagement de chaleur; s'il y avait un troisième phénomène, l'équation  $\mathcal{C} = E$  ou  $\mathcal{C} = E Q$  ne serait plus vérifiée.

Un exemple fera comprendre cette restriction. Supposons qu'on place sous un piston un corps compressible, on charge le piston de poids, on dépense un travail  $\mathcal{C}$ ; on constate un dégagement de

chaleur  $Q'$ . - Ici on n'a plus l'égalité  $\mathcal{E} = E Q'$ , car il intervient un troisième phénomène dont l'effet subsiste après l'expérience; le corps qui n'était pas comprimé se trouve comprimé à la fin; il faut, dans l'équation d'équivalence, introduire un terme de correction  $\alpha$ , et écrire

$$\mathcal{E} = E Q' + \alpha.$$

### Cycles fermés

On exprime ce fait en disant que le principe de l'équivalence ne s'applique qu'aux cycles fermés.

On dit qu'un système de corps a parcouru un cycle fermé lorsqu'il a subi une série de transformations telles qu'à la fin de la série il se trouve dans le même état qu'au commencement. - Ainsi l'eau qui a filtré à travers une paroi poreuse a parcouru un cycle fermé car elle n'est pas restée comprimée.

On peut vérifier expérimentalement que dans le cas des cycles ouverts on n'a pas  $\mathcal{E} = E Q'$ ; on peut même réaliser des dispositions où  $Q'$  est de signe contraire à  $\mathcal{E}$ .

### Expériences d'Edlund.

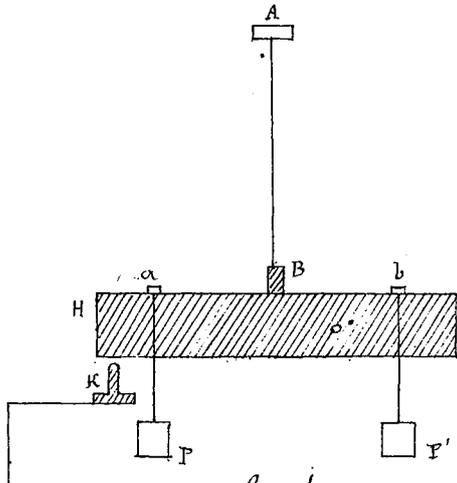
<sup>(1)</sup> C'est précisément le cas d'une expérience imaginée par Edlund en 1865; un fil métallique fixé en A est tendu verticalement par un poids attaché en B; si on augmente le poids, le fil s'allonge, il y a un travail dépensé  $\mathcal{E}$ . On devrait donc constater une élévation de température, en réalité le fil se refroidit. L'équation  $\mathcal{E} = E Q$  n'est pas vérifiée puisque  $\mathcal{E}$  et  $Q$  sont de signes contraires. Cela tient à ce que le cycle n'est pas fermé; l'état final du fil n'est pas identique à son état initial, puisqu'il s'est allongé. Si l'on veut fermer le cycle, il faut décrocher les poids et laisser le fil revenir à son état primitif.

Dans la réalisation expérimentale de cette méthode il y avait quelques précautions à prendre. Il fallait 1° qu'au commencement de l'expérience la traction fût nulle afin de partir d'un état initial bien déterminé. 2° que la limite d'élasticité du fil ne fût pas dépassée, afin de permettre au fil de revenir à son état primitif.

---

<sup>(1)</sup> Edlund. - Recherches sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent les changements de volume des corps solides en sur le travail mécanique correspondants (Poggendorff's Annalen t. CXIV p 1. - Verdet. Œuvres complètes t VII, Théorie de la chaleur I p. 68.).

Pour cela, le fil était attaché en B à un levier mobile autour d'un point fixe O. Sur les bras du levier pouvaiens se déplacer de a en b des poids P et P'. On commençait par régler la position de ces poids de façon qu'il y eut équilibre. On attachait ensuite le fil qui ainsi n'était soumis à aucune traction. - Pour produire la traction on déplace le poids P le long du bras



de levier OH. Afin de ne pas dépasser la limite d'élasticité du fil, la course du poids P était limitée par un buttoir K.

Lorsque P était arrivé à l'extrémité de sa course, on l'enlevait en détachant une clavette, le fil revenait peu à peu à son état initial.

Dans la première partie de l'expérience, le fil s'allonge en effectuant un travail  $\mathcal{E}$ . - On constate un refroidissement, correspondant à un dégagement de chaleur négatif  $-q$ .

Dans la seconde partie, il n'y a aucun travail effectué, on constate un échauffement correspondant à un dégagement de chaleur  $+q'$ .

La somme des chaleurs dégagées est  $Q = q' - q$ .

Le fil se servait à lui-même de calorimètre. Connaissant sa chaleur spécifique, son poids et ses variations de température, on pouvait calculer  $q$  et  $q'$ . - Edlund mesurait les variations de température à l'aide d'une pince thermoélectrique.

### Résultats.

Le quotient  $\frac{\mathcal{E}}{Q}$  fut trouvé peu différent de 425. Les nombres obtenus sont :

|                |        |
|----------------|--------|
| pour le laiton | 428, 3 |
| pour le cuivre | 430, „ |
| pour l'argent  | 433, „ |

Les résultats pour le laiton sont meilleurs, probablement parce que c'est un alliage plus élastique.

Le cuivre et l'argent étant relativement mous peuvent ne pas revenir à leur état primitif.

Expériences de M. Hirn sur le dégagement de chaleur produit dans le choc de deux corps <sup>(1)</sup>

Expériences de  
Hirn sur le choc

Nous rappellerons les expériences de M. Hirn sur l'écrasement du plomb. - Un gros cylindre de fonte soutenu par des cordes verticales peut se mouvoir parallèlement à lui-même dans un plan vertical. Dans le même plan vertical est suspendue de la même manière une enclume de grès dont la tête est recouverte d'une plaque épaisse de fer forgé. Entre ces deux pièces on place le morceau de plomb qui doit être soumis à l'écrasement et donc on détermine à l'avance le poids et la chaleur spécifique.

Connaissant le poids du bélier et la hauteur à laquelle on le soulève, connaissant aussi le poids de l'enclume et la hauteur à laquelle elle s'élève après le choc on en conclut aisément l'expression de la quantité de travail qui a été transformée en chaleur. Le plomb s'est échauffé par le choc, on mesure son échauffement en le laissant tomber dans un calorimètre. On a ainsi les données nécessaires pour calculer  $E$ .

Cette méthode est curieuse, mais sujette à quelques critiques. Une portion de la chaleur produite est retenue par le bélier pendant son contact avec le plomb et échappe ainsi à la mesure. De plus le cycle n'est pas fermé; le plomb soumis à l'expérience subit une déformation et s'écroute un peu. Les corrections qu'il faudrait introduire sont probablement faibles, mais ne peuvent être calculées.

Les résultats obtenus par M. Hirn sont néanmoins remarquables; le nombre obtenu pour  $E$  est très-voisin de 425.

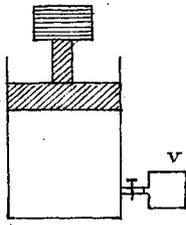
Nécessité de ne

mesurer  $E$  qu'avec des cycles fermés. L'équation  $\frac{Q}{Q} = E$  ou  $\mathcal{C} = E Q$  n'est vérifiée que dans ce cas. - Nous allons encore en citer quelques exemples.

Considérons un corps qui se contracte quand on l'échauffe, par exemple de l'eau entre  $0^\circ$  et  $4^\circ$ . - Un tel corps se refroidit lorsqu'on le comprime. On a donc une dépense de travail accompagnée de la production de froid.

<sup>(1)</sup> Hirn .. Théorie mécanique de la chaleur .. 2<sup>e</sup> édition .. 1<sup>ère</sup> Partie, page 38.

L'équation  $\mathcal{E} = E Q$  n'est pas vérifiée car le cycle n'est pas fermé. — Si on veut fermer le cycle, il faut permettre au corps de se décompresser.



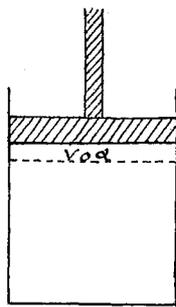
Supposons qu'on opère sur un liquide contenu dans un corps de pompe. La compression sera obtenue en chargeant le piston de poids, en descendant le piston comprimera le liquide en exécutant un travail. — Pour fermer le cycle il faudra laisser le liquide se décompresser sans pour cela permettre aux poids de remonter, sans quoi on ne ferait que revenir sur ses pas, en produisant dans la seconde partie de l'expérience un travail égal et contraire à celui qui intervient dans la première partie. On pourra ramener le liquide à son volume primitif en ouvrant dans le corps de pompe un robinet R en communication avec un espace V de grandeur convenable. — si alors  $-q$  désigne la chaleur dégagée pendant la compression,  $+q'$  la chaleur dégagée pendant la décompression, on a

$$\frac{\mathcal{E}}{-q + q'} = 425$$

### Détermination de E à l'aide de la considération des gaz

Détermination de E par la considération des gaz.

La considération des gaz va nous permettre de trouver E sans nouvelles expériences, en profitant simplement des données numériques fournies par un certain nombre d'expériences connues.



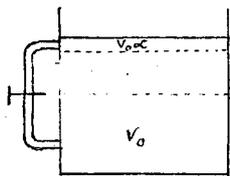
Supposons que nous enfermons 1 Kilogramme d'air dans un corps de pompe, sous la pression  $p_0$ ; soit  $v_0 + v_0 \alpha$  le volume du gaz à la température initiale de  $1^\circ$  centigrade. Laissons la pression  $p_0$  constante et abaissons la température, la diminution de volume est  $v_0 \alpha$ , la pression est  $p_0$  donc le travail accompli par le piston est  $p_0 v_0 \alpha$ .

Cherchons maintenant la quantité de chaleur dégagée. On a refroidi 1 Kilogramme d'air à pression constante de  $1^\circ$  centigrade, c'est la chaleur spécifique de l'air à pression constante, pour un travail  $p_0 v_0 \alpha$  dépensé, on a dégagé  $E$

La masse d'air occupe actuellement le volume  $v_0$  sous la pression  $p_0$  et à la température de  $0^\circ$ . Pour fermer le cycle il faut revenir à l'état initial.

Maintenons d'abord le volume constant et échauffons le gaz à  $1^\circ$ . Il faut fournir au gaz sa chaleur spécifique à volume constant  $c$ , la chaleur dégagée dans la transformation est donc  $-c$ . Le volume étant resté constant, le travail dépensé est nul.

Le gaz occupe maintenant  $v_0$  sous la pression  $p_0$  à  $1^\circ$ ; il faut le ramener à occuper son volume primitif  $v_0 + v_0 \alpha$ ; mais pour cela, il faut se garder de faire remonter le piston; on dépenserait ainsi dans la seconde partie de l'expérience un travail égal et contraire à celui qui a été dépensé dans la première partie. — Pour résoudre le problème,



nous supposons que le volume  $v_0$  est mis en communication avec l'espace vide  $v_0 \alpha$  par un conduit de volume négligeable.

Dans cette dernière opération le gaz se détend sans produire de travail, mais en dégageant une quantité de chaleur  $x$ .

La quantité de chaleur dégagée est donc

$$Q = C - c + x$$

et par suite le rapport

$$\frac{x}{C - c + x}, \text{ doit être égal à } E$$

Ici l'embaras est de connaître  $x$ , l'expérience seule peut le donner. Des expériences sur lesquelles nous reviendrons plus tard, ont montré que  $x$  était très petit et qu'on pouvait le négliger; l'erreur qui en résulte n'est pour l'air que de  $\frac{1}{500}$  environ, pour l'hydrogène de  $\frac{1}{1200}$  de la valeur à calculer. On peut d'autant mieux admettre cette approximation que l'incertitude est beaucoup plus grande sur les valeurs de  $C$  et de  $c$ .

On obtient ainsi une valeur approchée de  $E$

$$E = \frac{p_0 v_0 \alpha}{C - c}$$

Calcul de  $E$  par la considération des gaz.

Le calcul de  $E$  par cette méthode est facile.  $v_0$  est le volume occupé par un kilogramme de gaz sous la pression  $p_0$  prise arbitrairement. Regnault a mesuré directement  $c$ ;  $c$  se déduit de la valeur de  $\frac{C}{c}$ , rapport déterminé, soit par la méthode de Clément et Desormes, soit par la mesure de la vitesse du son.

La valeur trouvée pour le rapport  $\frac{p_0 v_0 \alpha}{C - c}$  en opérant sur différents gaz a été trouvée sensiblement égale à 425, quoique  $v_0$  est  $\frac{C}{c}$

varient beaucoup d'un gaz à l'autre.

Voici ces résultats

Air \_\_\_\_\_ 426

Oxygène \_\_\_\_\_ 425.7

Azote \_\_\_\_\_ 421.3

Hydrogène \_\_\_\_\_ 425.3

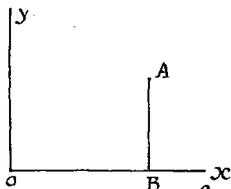
Il faut remarquer que l'erreur commise en négligeant  $\alpha$  a la plus faible valeur pour l'hydrogène ; or les nombres obtenus pour ce gaz donnent des résultats presque identiques à ceux des meilleures expériences de Joule. On est donc conduit à adopter le nombre 425 pour valeur de  $E$ .

Représentation graphique des cycles.

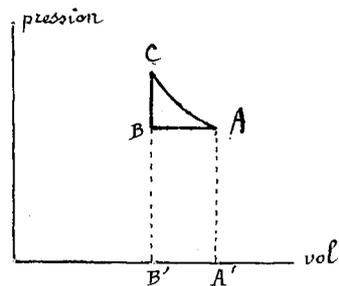
Représentation  
graphique des  
cycles  
d'après Clapeyron

Il est souvent commode de représenter graphiquement le cycle des transformations que l'on fait subir aux corps sur lesquels on opère. Cette représentation est due à Clapeyron.

Prenez deux axes de coordonnées  $ox, oy$  ; nous prendrons comme abscisses sur  $ox$  des longueurs proportionnelles aux volumes, comme ordonnées sur  $oy$  des longueurs proportionnelles aux pressions. A un instant quelconque de la transformation le volume  $v$ , la pression  $p$ . L'état du corps à cet instant est représenté par un point  $A$ , déterminé en prenant sur  $ox$  une longueur  $OB = v$  et sur la perpendiculaire à  $ox$  en  $B$  une longueur  $BA = p$ .



Comme exemple de cette représentation graphique, nous figurerons le cycle parcouru par le gaz dans le chapitre précédent.



Le gaz occupait primitivement un volume  $v_0 + v_0\alpha$  sous la pression  $p_0$  et à  $1^\circ$ . Le point représentatif est  $A$ .

Le gaz est refroidi de  $1^\circ$  à  $0^\circ$ , à pression constante le volume s'abaisse à  $v_0$  ; le point représentatif suit la parallèle  $AB$  à l'axe des volumes

On réchauffe ensuite le gaz à volume constant de  $0^\circ$  à  $1^\circ$  ; la pression augmente ; le point figuratif se déplace de  $B$  en  $C$  sur une parallèle à l'axe des pressions.

Enfin on ramène le gaz à son volume et à sa pression initiale

Physique Math. n° 2.

à température constante ; le point figuratif se déplace de C en A.

Il faut remarquer que  $BA = v_0 \alpha$  et  $BB' = AA' = p_0$ . Le travail dépensé  $p_0 v_0 \alpha$  est donc équivalent à l'aire du rectangle  $AA'BB'$ .

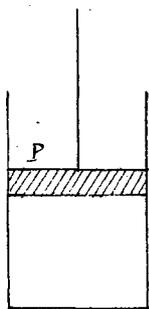
## II Transformation de la chaleur en travail.

L'étude de la transformation de la chaleur en travail est en général moins simple que l'étude de la transformation inverse que nous venons de faire. Les appareils où l'on produit du travail en dépensant de la chaleur sont les machines thermiques.

Transformation  
de la chaleur  
en travail à l'aide  
des machines  
à vapeur.

Les machines thermiques ordinaires en usage sont constituées par un corps dont on peut faire varier à volonté la température et le volume.

Prenez, par exemple, de l'eau à une température initiale  $t$  ; si on l'échauffe à la température  $T$ , elle se réduira en vapeur ; cette vapeur aura la force élastique  $F$  maxima correspondant à la température  $T$ . Cette force élastique peut être utilisée pour pousser un piston  $P$ .



Il y a une certaine quantité de chaleur absorbée par la volatilisation de l'eau ; une quantité correspondante de travail est produite par le déplacement du piston.

Si l'on veut appliquer à cet exemple le principe de l'équivalence il faut fermer le cycle, c'est-à-dire revenir à l'état initial. Pour cela nous refroidirons la vapeur d'eau produite à volume constant. Sa force élastique maxima diminuera et prendra la valeur  $f$  correspondant à la température  $t < T$  ; alors  $f < F$ . Une certaine quantité de vapeur se condensera et dégagera ainsi de la chaleur. Pour revenir au volume initial, nous compresserons la vapeur restante ; il faudra pour cela dépenser une quantité de travail plus faible que celle qui avait été produite dans la première partie car la force élastique  $f$  à vaincre est moindre que la force élastique motrice  $F$ .

Le travail recueilli est donc une somme algébrique  $\mathcal{C}$ . La quantité de chaleur mise en jeu est de même une somme algébrique de plusieurs termes ; on fournit une quantité  $q$  de chaleur pour la volatilisation de l'eau, on recueille une quantité  $q'$  par la condensation de la

vapeur ; la chaleur dépensée est  $q - q'$  ou dans le cas général  $\Sigma q = Q$ .

Si le cycle est fermé, on doit avoir

$$\frac{Q}{Q'} = E = 425 \text{ Kilog.}$$

Vérification  
expérimentale

Vérification expérimentale. <sup>(1)</sup> M. Hirn a vérifié ce résultat par une série d'expériences sur les machines à vapeur, il employa des machines à vapeur de puissances différentes, dont la force pouvait aller jusqu'à 200 chevaux.

Il s'est appliqué à mesurer avec autant de précision que possible, d'une part la chaleur mise en jeu, d'autre part le travail produit.

1<sup>o</sup> Mesure des quantités de chaleur mise en jeu. La chaleur absorbée a été employée à vaporiser de l'eau.

Soit de l'eau à la température  $t$ . On la porte à la température de la chaudière  $T$ , et on la convertit en vapeur saturée à  $T^\circ$ . La quantité de chaleur à fournir au poids  $p$  d'eau soumis à cette transformation est donnée par la formule de Regnault

$$^{(2)} q = p [(606.5 + 0.305T) - t]$$

La détermination de  $q$  exige donc 1<sup>o</sup> la connaissance de  $T$  et de  $t$  qui sont faciles à déterminer. 2<sup>o</sup> celle de  $p$ ; on y arrive en surveillant l'alimentation de la chaudière. Il y a des précautions accessoires à prendre, en même temps que la vapeur est entraînée dans le piston, on a aussi un entraînement de gouttelettes d'eau; il faut avoir soin de n'opérer que sur de la vapeur sèche.

La chaleur dégagée est restituée au condenseur. — La vapeur arrive dans ce condenseur avec une pression variable, ce qui fait qu'on ne peut trouver la chaleur restituée par l'application des formules

<sup>1)</sup> Hirn. — Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur.

<sup>2)</sup> On trouve dans Verdet (Théorie mécanique de la Chaleur tome I p. 51) la formule  $q = p (606.5 + 0.305(T-t))$

Cette formule est en contradiction avec l'expérience; si l'on y fait  $t = T$ , on trouve pour la chaleur latente de vaporisation à la température  $T$  une quantité constante et indépendante de la température; les expériences de Regnault ont appris au contraire que cette chaleur latente allait en décroissant à mesure que la température s'élevait.

M. et C.

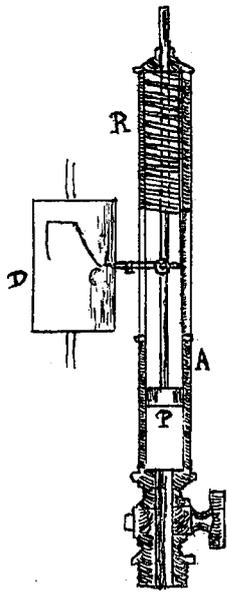
Physique Math. N<sup>o</sup> 2.

empiriques. — La quantité  $q$  qu'on ne peut se déduire que de l'expérience, on maintient le condenseur à une température constante en lui fournissant de l'eau froide en quantité convenable. Cette eau entre à une température connue, et sort à une autre température connue. La chaleur emportée par l'eau, qu'on en déduit facilement, est précisément la chaleur cédée au condenseur.

Il y a toutefois d'autres causes d'erreur dont il est plus difficile de tenir compte; entre la chaudière et le condenseur, il se perd une quantité  $R$  de chaleur, perte due à l'imperfection des organes de la machine. M. Hirn s'est attaché à rendre  $R$  aussi faible que possible. On a alors pour la chaleur mise en jeu  $Q = q + (q' + R)$

2.° Mesure du travail. Le travail produit a été mesuré par M. Hirn à l'aide de l'indicateur Watt <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Note. Indicateur de Watt. — Cet appareil se compose d'un petit corps de pompe  $A$  que l'on dispose sur le couvercle du cylindre de la machine à vapeur. Dans l'intérieur se meut un piston  $P$  dont la tige porte un crayon  $C$ .



Indicateur  
de Watt.

Un cylindre  $D$  à axe vertical est animé d'un mouvement de rotation alternativement dans les deux sens contraires, correspondant exactement au mouvement de va et vient du piston. Ce cylindre dont la vitesse de rotation est à chaque instant proportionnelle à la vitesse du piston est muni d'une feuille de papier sur laquelle s'appuie le crayon  $C$ .

L'action de la vapeur qui s'exerce au-dessous du petit piston est contrebalancée par l'action d'un ressort en hélice disposé au-dessous de  $P$ . Dans ces conditions les abscisses de la courbe tracée sur le papier par le crayon  $C$  (cette courbe a reçu le nom de Diagramme de la machine) sont proportionnelles aux variations de volume de la vapeur dans le cylindre. Quant aux ordonnées, elles sont proportionnelles aux déplacements de  $P$ , c'est-à-dire aux pressions de la vapeur.

Si l'on suppose que la pression de la vapeur fournie par la chaudière est constante après chaque course du piston de la machine

le diagramme devra être une courbe fermée. L'aire de cette courbe sera proportionnelle à  $\int p \, dv$ , c'est-à-dire au travail extérieur effectué par la machine.

Cet appareil très simple n'est malheureusement pas très précis; le piston  $P$  n'obtient jamais parfaitement et on néglige le frottement qu'il exerce sur les parois du corps de pompe.

## Résultats.

17

Résultats. — M<sup>r</sup> Hirn a fait un grand nombre d'expériences par cette méthode ; il a obtenu pour  $\frac{E}{Q}$  des nombres très variables oscillant entre 300 et 400.

Les conditions de l'expérience expliquent cette différence avec les résultats précédents. On a négligé au dénominateur le terme soustractif  $R$  ; le dénominateur  $Q$  était donc trop grand, par suite la valeur du rapport  $\frac{E}{Q}$  trop faible.

D'ailleurs l'objet de Hirn dans ces recherches n'était pas de calculer  $E$ , mais bien de montrer qu'il y avait de la chaleur absorbée dans le jeu des machines à vapeur, ce qui était encore contesté à l'époque où les expériences furent entreprises. — A ce point de vue le but du savant ingénieur fut atteint puisqu'il démontra que  $Q$  n'était pas nul.

### Réversibilité des machines thermiques.

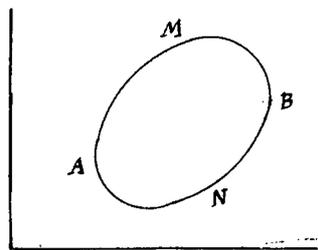
Les machines thermiques jouissent d'une propriété remarquable. Étant donnée une machine thermique qui transforme la chaleur en travail, on peut renverser le jeu de cette machine de manière à lui fournir du travail et à en tirer de la chaleur.

Soit par exemple une machine à vapeur en relation avec une chaudière et un condenseur. Si avec un moteur extérieur on la force à se mouvoir à l'envers, c'est-à-dire à marcher à contre vapeur, on aura une pompe aspirante et foulante ; la vapeur sera aspirée dans le condenseur et refoulée dans la chaudière.

Si  $E$  est le travail fourni,  $q$  la chaleur dégagée par la compression de la vapeur,  $q'$  la chaleur absorbée prise au condenseur, on a encore

$$E = E (q - q')$$

On conçoit facilement comment se traduit graphiquement la réversibilité du cycle parcouru par un corps. Soit ANBM ce cycle.



Quand le cycle est parcouru dans le sens normal, en absorbant de la chaleur et produisant du travail le point figuratif parcourt la courbe dans un certain sens ; lorsque le cycle est parcouru en sens inverse en absorbant du travail et produisant de la chaleur le point figuratif décrit la courbe en sens inverse.

Physique Math. N. 3.

## Corollaire du principe de l'équivalence

Corollaire de  
l'état initial  
et de l'état  
final.

On après ce qui précède, pour toute machine thermique, produisant du travail, et revenant à son état initial après différentes transformations on a la relation

$$\mathcal{E} - EQ = 0.$$

Soit AMBN le cycle parcouru. On peut supposer que la machine a d'abord fonctionné de A en B suivant AMB, en dépensant  $Q_1$ , et produisant  $\mathcal{E}_1$ ; puis de B en A suivant BNA en dépensant  $Q_2$  et produisant  $\mathcal{E}_2$ .

$$\text{alors } \mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2.$$

$$\text{De même } Q = Q_1 + Q_2.$$

On en tire en remplaçant dans  $\mathcal{E} - EQ = 0$

$$\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 - E(Q_1 + Q_2) = 0$$

$$\text{ou } \mathcal{E}_1 - EQ_1 = -(\mathcal{E}_2 - EQ_2)$$

$\mathcal{E}_1 - EQ_1$  est la partie de la quantité  $\mathcal{E} - EQ$  qui correspond au passage de A à B par l'arc AMB.

$\mathcal{E}_2 - EQ_2$  est la partie de  $\mathcal{E} - EQ$  qui correspond au passage de B à A par l'arc BNA. Si au lieu de suivre la série des transformations BNA, on suivait la série ANB, les phénomènes seraient renversés. En vertu de la réversibilité  $\mathcal{E}_2$  et  $Q_2$  changeront de signe. Si donc on désigne maintenant par  $\mathcal{E}_2$  et  $Q_2$  le travail produit et la chaleur absorbée en passant de A à B suivant ANB on aura

$$\mathcal{E}_1 - EQ_1 = \mathcal{E}_2 - EQ_2$$

d'où l'on peut déduire le théorème suivant:

« La valeur de  $\mathcal{E} - EQ$  pour passer d'un même état initial à un même état final est constante et indépendante de la série des transformations que l'on a fait subir au corps entre ces états initial et ces états final.

Ce théorème n'a été établi que dans le cas des transformations réversibles, c'est-à-dire telles, qu'il suffise de faire varier, infiniment peu, les conditions de l'expérience pour que la transformation ait lieu dans un sens ou en sens inverse.

Extension des

principes aux phénomènes de dégage de la chaleur, mais il est impossible en dépensant de la chaleur non réversibles de reproduire le frottement. De même lorsqu'on enflamme un mélange

détendant, la réaction inverse est impossible.

On admet, parce que l'expérience le prouve, que le principe de l'équivalence, et le corollaire de l'état initial et de l'état final (qui n'a été démontré que dans le cas des phénomènes réversibles) sont toujours applicables, même aux phénomènes irréversibles.

Expression analytique du principe de l'équivalence.

Conditions nécessaires pour déterminer l'état d'un corps.

L'état d'un corps ou d'un système de corps est déterminé lorsque l'on connaît un certain nombre de paramètres variables; volume, pression, etc... Pour fixer les idées, considérons un corps dont l'état est déterminé lorsque l'on connaît son volume, la pression à laquelle il est soumis et la relation qui lie la température à ces deux quantités.

$\mathcal{E} - E Q$  est une fonction des variables indépendantes.

Supposons que l'état initial A soit caractérisé par les valeurs  $p_0, v_0$  des variables  $p$  et  $v$ ; que l'état final B soit caractérisé par  $p, v$ . La valeur de  $\mathcal{E} - E Q$  quand le corps passe de l'état A à l'état B ne dépend que de  $p_0, v_0$ . Si le corps part d'un même état initial A pour aboutir à des états B différents la valeur de  $\mathcal{E} - E Q$  ne dépend que des coordonnées du point représentatif de B. Dans tous les cas, la valeur de  $\mathcal{E} - E Q$  est la même, quelle que soit la courbe parcourue par le corps entre A et B. Il en résulte que la quantité  $\mathcal{E} - E Q$  est une véritable fonction de  $p$ , et  $v$ , puis qu'elle est déterminée quand on se donne  $p$ , et  $v$ .

De même  $\mathcal{E} - E Q$  est une fonction de  $p_0$  et  $v_0$ .

Utilité de la notation différentielle.

Arrivés à ce résultat, nous introduirons dans notre analyse la notation différentielle. L'utilité de cette introduction sera comprise par la suite; remarquons seulement que tous les coefficients, toutes les constantes de la physique ne sont que des coefficients différentiels ou des dérivées partielles.

Par exemple, la chaleur spécifique d'un corps est un coefficient différentiel. Soit un corps dont on fait varier la température  $t$  de  $dt$ . Supposons qu'il se dilate à pression constante, son volume s'accroît de  $dv$  la chaleur à lui fournir est  $C dt$ , donc  $dQ = C dt$  d'où  $C = \frac{\partial Q}{\partial t}$  C est la chaleur spécifique à pression constante.

De même si la température du corps reste constante, mais qu'on fasse varier son volume ou sa pression, la quantité de chaleur mise en jeu est proportionnelle à la variation infiniment petite de volume  $dv$ ,

donc  $dQ = l dv$  ou  $l = \frac{\partial Q}{\partial v}$ ,  $l$  = chaleur latente de dilatation.

Ainsi on admet qu'il y a proportionnalité entre les quantités de chaleur absorbées et les variations de température et de volume. Lorsque l'intervalle est infiniment petit, cette approximation est légitime, car les densités et autres propriétés des corps restent constantes dans tout l'intervalle, à des infiniment petits près d'ordres supérieurs. L'avantage essentiel des transformations infiniment petites est de pouvoir considérer les quantités de chaleur mise en jeu comme proportionnelles aux variations des variables indépendantes.

Si pour un corps soumis à une transformation, il y a à la fois échauffement et décompression, il faut en tenir compte; car en réalité la décompression ne se fait plus sur un corps à température  $t$  mais sur un corps dont la température varie de  $dt$ ; donc pour la chaleur absorbée pendant la dilatation à température constante, la variation de température  $dt$  devrait intervenir; mais les termes de correction que l'on introduirait ainsi étant de deuxième ordre, on peut les négliger et écrire:

$$dQ = c dt + l dv$$

les coefficients  $c$  et  $l$  étant des coefficients différentiels définis comme on l'a fait précédemment

$$c = \frac{\partial Q}{\partial t} \quad l = \frac{\partial Q}{\partial v}$$

De même en prenant comme variables indépendantes la température et la pression, on a

$$dQ = C dt + h dp$$

$$\text{avec } C = \frac{\partial Q}{\partial t} \quad h = \frac{\partial Q}{\partial p}$$

La pression elle-même peut être considérée comme un coefficient différentiel; soit un corps qui travaille en surmontant une pression extérieure. Pour une augmentation de volume égale à 1 le travail dépensé est  $p$ , pour une augmentation  $dv$  le travail sera  $d\mathcal{E} = p dv$ .

Si le travail dépend non seulement de la dilatation, mais d'une autre variable  $z$ , on a:

$$d\mathcal{E} = p dv + k dz \quad \text{d'où } p = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v}$$

$d\mathcal{E} - E dQ$  est une différentielle exacte

La nécessité de traduire nos principes par des équations différentielles étant établie, nous chercherons l'expression analytique de ce fait

que  $\mathcal{E} - E Q$  est une fonction de  $p_0$  et de  $v_0$ .

Or pour chaque transformation infiniment petite entre A et B on a une variation infiniment petite de  $\mathcal{E} - E Q$  qui est :  $d\mathcal{E} - E dQ$ .

La somme de toutes ces variations infiniment petites entre  $p_0, v_0$  et  $p, v$ , est

$$\int_{p_0, v_0}^{p, v} (d\mathcal{E} - E dQ) = (\mathcal{E} - E Q)_{p, v}^{p_0, v_0}$$

or  $(\mathcal{E} - E Q)_{p_0, v_0}^{p, v}$  est une véritable fonction des limites  $p_0, v_0$  et  $p, v$  ; donc l'intégrale du premier membre est aussi une fonction de ces limites  $p_0, v_0$  et  $p, v$  ; donc l'intégrale du premier membre est aussi une fonction de ces limites, ce qui exige que la quantité sous le signe  $\int$  soit la différentielle de cette fonction.

Si on prend pour variables indépendantes  $t$  et  $v$ , la quantité sous le signe  $\int$  sera :

$$A dt + B dv,$$

qui devra être une différentielle exacte.

En général si l'état du corps soumis à la transformation est déterminé par les deux variables indépendantes  $x$  et  $y$ , la quantité sous le signe  $\int$  sera

$$P dx + Q dy$$

$$\text{on aura } \int_{x_0, y_0}^{x, y} (P dx + Q dy) = f(x, y)$$

Donc  $P dx + Q dy$  est une différentielle exacte

La condition nécessaire pour que

$$P dx + Q dy = df(x, y)$$

$$\text{est que } \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

$$\text{En effet on a } df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

$$\text{d'où } P = \frac{\partial f}{\partial x} \quad Q = \frac{\partial f}{\partial y}$$

Différentions une seconde fois

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \quad \text{et} \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

$$\text{donc } \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

Cette condition pourrait n'être pas suffisante pour représenter le principe de l'équivalence mais comme elle est nécessaire on aura le droit de l'écrire dans tous les problèmes de thermodynamique <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Dans l'analyse qui précède, nous avons vu que lorsqu'une intégrale  
Physique Math. 3.

## Travail intérieur.

D'après le principe de l'équivalence la quantité  $E dQ - d\mathcal{E}$  est une différentielle exacte. Mais les deux parties de cette somme peuvent n'être pas des différentielles exactes;  $d\mathcal{E}$  ne dépend pas uniquement de l'état initial et de l'état final, mais aussi des états intermédiaires. De même  $dQ$  n'est pas une différentielle exacte.

Posons  $dU = E dQ - d\mathcal{E}$ .

La différentielle  $dU$  est ordinairement appelée travail intérieur; cette dénomination se rapporte à des hypothèses dont il sera question plus tard.

On a donc  $E dQ - d\mathcal{E} = dU$

Donc  $E dQ = d\mathcal{E} + dU$ .

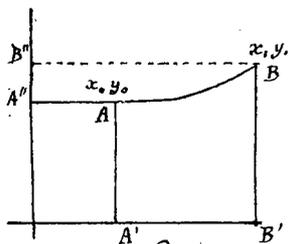
Le corps absorbe une quantité de <sup>chaleur</sup> travail correspondant à  $E dQ$  on recueille une quantité de travail  $\mathcal{E} < E dQ$ , il faut ajouter à ce travail recueilli un terme complémentaire  $U$  pour avoir l'équivalent de la chaleur dépensée.

ne dépend que des limites des variables qu'elle contient, c'est une véritable fonction. Il est facile de vérifier qu'une fonction de deux variables

$$P dx + Q dy$$

n'est pas une différentielle exacte quand l'intégrale  $\int_{x_0, y_0}^{x, y} (P dx + Q dy)$  dépend des valeurs intermédiaires  $d'x$  et  $d'y$ .

Soit par exemple  $\int y dx$ . La quantité  $y dx$  est de la forme  $P dx + Q dy$ .



L'intégrale  $\int_{x_0, y_0}^{x, y} y dx$  représente l'aire  $AA'B'B$ , elle dépend essentiellement de la forme de la courbe entre A et B; on vérifie facilement que la condition d'intégrabilité  $\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$  n'est pas satisfaite.

Il en est de même pour l'intégrale  $\int_{x_0, y_0}^{x, y} x dy$  qui représente l'aire  $AA''B''B$ . La différence de ces deux intégrales  $\int_{x_0, y_0}^{x, y} (y dx - x dy)$  représente la différence des aires  $AA'B'B$  et  $AA''B''B$ ; sa valeur dépend de la courbe intermédiaire. La condition  $\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$  n'est pas vérifiée.

La somme  $\int_{x_0, y_0}^{x, y} (y dx + x dy)$  représente l'aire totale  $A'AA''B''B'$  indépendante de la forme de la courbe  $AB$ , la condition d'intégrabilité est d'ailleurs satisfaite.

Ainsi écrire la condition d'intégrabilité, c'est simplement écrire la condition nécessaire pour que l'intégrale ne soit fonction que de ses limites.

Considérons  $U$  comme un travail, c'est un travail qu'on peut supposer dépensé dans l'intérieur du corps pour produire son changement d'état... On peut encore regarder  $U$  comme chaleur latente.

Resumé  
Expression générale  
du principe de  
l'équivalence.

En général  $dU$  sera fonction de deux variables indépendantes  $x$  et  $y$ , de sorte que l'on pourra poser

$$dU = P dx + Q dy$$

et le principe de l'équivalence sera exprimé par la condition

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

Mais il peut arriver que le nombre des variables dont dépend  $U$  soit beaucoup plus grand - soit, par exemple, un fil métallique son état dépend de sa température, de sa flexion, de sa torsion, en général de variables de nature mécanique ou même électrique.

La quantité  $dU$  dépendant des variables indépendantes  $x, y, z$ , on peut poser

$$dU = P dx + Q dy + R dz + \dots$$

Cette expression est encore une différentielle exacte. En effet, pour un cycle fermé  $\oint E dQ - d\mathcal{E}$  est une fonction algébrique, c'est-à-dire ne dépend que de l'état initial et de l'état final, donc  $\oint E dQ - d\mathcal{E}$  est différentielle exacte... Le principe de l'équivalence s'exprime alors par un système d'équations

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}, \quad \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x}, \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y}, \dots$$

Applications du principe de l'équivalence

I. Soit un Kilogramme d'un corps quelconque dont on fait varier le volume et la température en lui faisant parcourir un cycle fermé.

Formons l'expression  $\oint E dQ - d\mathcal{E}$  on a:

$$dQ = c dt + l dv$$

c'étant la chaleur spécifique à volume constant,  $l$  la chaleur latente de dilatation du corps (quantité de chaleur absorbée par le corps pour que son volume varie d'une quantité égale à l'unité, à température constante)

$$\text{De plus } d\mathcal{E} = p dv$$

$$\text{Donc } dU = E (c dt + l dv) - p dv$$

$$dU = E c dt + (El - p) dv$$

Physique Math. 97.2

La condition d'intégrabilité est :

$$\frac{\partial(Ec)}{\partial U} = \frac{\partial(CEl - \pi)}{\partial E}$$

$$\text{III} \quad E \frac{\partial c}{\partial U} = E \frac{\partial l}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial E} - \frac{\partial \pi}{\partial E}$$

Cette équation est la traduction du principe de l'équivalence

II. - Soit un fil susceptible de s'allonger sous l'influence d'un poids ; soit  $t$  sa température,  $x$  sa longueur - sa tension est produite par un certain poids  $\pi$  ; supposons que le poids du fil soit l'unité de poids.

La chaleur absorbée par le fil lorsque sa température varie de  $dt$  et sa longueur de  $dx$  est

$$dQ = c dt + \lambda dx$$

$c$  étant la chaleur spécifique du fil à longueur constante,  $\lambda$  la chaleur absorbée par le fil, lorsqu'il s'allonge de l'unité de longueur à température constante, ce qu'on pourrait appeler la chaleur latente d'allongement à température constante.

Le travail est fourni par un poids  $\pi$  descendant d'une hauteur  $dx$ . Donc

$$d\mathcal{E} = \pi dx.$$

en valeur absolue - Mais, pour que  $dx$  représente l'allongement  $d\mathcal{E}$ . Soit le travail fourni par le fil il faut prendre

$$d\mathcal{E} = -\pi dx$$

on en déduit

$$dU = E (cdt + \lambda dx) + \pi dx$$

$$= E' cdt + (E\lambda + \pi) dx$$

d'où la condition d'intégrabilité

$$E \frac{\partial c}{\partial x} = E \frac{\partial \lambda}{\partial t} + \frac{\partial \pi}{\partial E}.$$

Valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur dans les différents systèmes d'unités.

Jusqu'ici nous avons pris pour unités de travail et de quantité de chaleur le kilogrammètre et la calorie. On peut prendre d'autres unités, notre analyse est indépendante de leur choix, mais les valeurs numériques de  $\mathcal{E}$  et  $Q$  et par suite celle de  $E$  varieront.

Étudions avec un peu plus de détails les divers systèmes d'unités.

## Système du Kilogrammètre et de la Calorie.

Calorie.

La calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de  $0^{\circ}$  à  $1^{\circ}$  Centigrade la température de 1 kilogramme d'eau. La calorie dépend donc de la définition du degré centigrade, on sait que la valeur de ce degré varie avec le choix du corps thermométrique; elle n'est pas la même avec un thermomètre à mercure ou avec un thermomètre à air; dans le cas où on adopte l'air comme corps thermométrique, il faut définir si on emploie l'air à pression constante ou à volume constant.

D'après Regnault, le degré centigrade est donné par le thermomètre à air, à volume constant. L'intervalle de  $100^{\circ}$  est déterminé par la température de la glace fondante et de l'eau bouillante sous une pression de 76 centimètres de mercure à Paris (la valeur de la pression correspondante à une même hauteur de mercure dépend de l'intensité de la pesanteur et varie avec les différents lieux). Le thermomètre à air normal est non-seulement à volume constant, mais encore l'air qu'il contient doit être pris à la pression initiale de 76 centimètres de mercure à Paris, car la dilatation de l'air n'est pas rigoureusement indépendante de la pression initiale.

Kilogrammètre.

Le Kilogrammètre est le travail nécessaire pour élever la masse de 1 kilogramme de 1 mètre de haut dans un lieu déterminé. La force à vaincre varie en effet avec la latitude et l'altitude, en un mot avec l'intensité de la pesanteur.

Comme on le voit ces unités dépendent du lieu de l'observation, on a adopté un nouveau système d'unités qui ne présentent pas ces inconvénients; c'est le système des unités absolues.

Système d'unités absolues ou C.G.S.

Dyne

Dans ce système l'unité de force est la dyne; c'est la force capable d'imprimer une accélération de un centimètre par seconde à une masse de un gramme.

Grandeurs fondamentales

On voit que cette définition introduit les unités de longueur, de masse et de temps, ce sont les grandeurs dites fondamentales.

Seconde.

L'unité de temps est la seconde sexagésimale de temps moyen, l'unité de longueur est le centimètre, (c'est la  $100^{\text{e}}$  partie du mètre étalon).

Centimètre.

Physique Math. n. 4

gramme

déposé aux archives de Paris ; l'unité de masse est la masse du gramme ; c'est sensiblement la masse d'un centimètre cube d'eau distillée à 4°. Rigoureusement c'est la millième partie de la masse du morceau de platine déposé aux archives de Paris sous le nom de Kilogramme, lequel, à très peu près, a même masse qu'un décimètre cube d'eau distillée prise à son maximum de densité.

Système C.G.S.

Le système des unités absolues qui a pour unités fondamentales le centimètre, le gramme et la seconde est appelé par abréviation système C. G. S.

Erg

L'unité de travail du système C. G. S. est l'Erg. — C'est le travail produit par une dyne lorsque le déplacement de son point d'application est de 1 centimètre dans la direction de la force.

Passage du système  
du Kilogrammètre  
au système C.G.S.

Il est facile d'ailleurs de passer du système du Kilogrammètre au système C. G. S.

Le poids du gramme à Paris est la force qui donne à la masse du gramme une accélération de  $980 \text{ cm s}^{-2}$ . Cette force est donc égale à  $980 \text{ dynes}$ . Donc : Poids de 1 gr =  $980,8 \text{ dynes}$  ou :

$$\text{d'où } 1 \text{ dyne} = = \frac{\text{Poids de 1 gramme}}{980,8}$$

ou en général dans un milieu où l'accélération de la pesanteur est  $g$

$$1 \text{ dyne} = \frac{\text{Poids de 1 gramme}}{g \text{ (en centimètres)}}$$

De même 1 kilogrammètre est le travail nécessaire pour soulever 1 Kilogramme de 1 mètre. Or

$$1 \text{ Kilogr} = 1000 \text{ gr} = 980800 \text{ dynes}$$

$$1 \text{ mètre} = 100 \text{ centimètres}$$

Donc le kilogrammètre correspond au travail nécessaire pour déplacer  $980.800 \text{ dynes}$  de 100 centimètres. Sa valeur en Ergs est donc

$$980.800 \times 100 = 98080000 = 9.808 \times 10^7.$$

### Unité de chaleur.

L'unité de chaleur adoptée est la grande calorie, c'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de  $0^\circ$  à  $1^\circ$  centigrade la température de un kilogramme d'eau. Cette unité est commode pour les expériences calorimétriques ; mais on peut la remplacer par une autre unité absolue,

Thermie.

donc l'usage est plus avantageux en thermodynamique. C'est la quantité de chaleur qui est l'équivalent de l'unité de travail. Cette unité peut être désignée sous le nom de Thermie. — Si l'unité de travail est le kilogrammètre, la thermie sera l'équivalent du kilogrammètre ; si l'unité de travail est l'erg, la thermie est l'équivalent de l'erg.

L'introduction de cette unité présente de grands avantages. Elle dispense de passer par la définition du degré centigrade, sa définition est indépendante de toute convention arbitraire.

De plus en adoptant comme unité la thermie, les équations d'équivalence deviennent plus simples. Par exemple au lieu de  $EQ = \mathcal{E}$ , on aurait  $Q = \mathcal{E}$  ; la formule trouvée dans le cas de la machine à vapeur  $\mathcal{E} = E(Q - Q')$  devient  $\mathcal{E} = Q - Q'$ .

On passe facilement du système de la calorie au système de la thermie, il suffit de diviser toutes les quantités de chaleur par  $E$ . Pour passer du système de la Thermie au système de la calorie, il faut au contraire multiplier toutes les quantités de chaleur par  $E$ .

Valeur de l'équivalent mécanique dans le système C.G.S.

L'équivalent mécanique est le quotient d'un travail  $\mathcal{E}$  par une quantité de chaleur  $Q$ . On a obtenu

$$425 = \frac{\mathcal{E} \text{ (Kilogrammètres)}}{Q \text{ (grandes calories)}}$$

$$\text{Or } \mathcal{E} \text{ kilogrammètres} = \mathcal{E} \times 9.808 \times 10^7 \text{ ergs}$$

$$Q \text{ calories} = Q \times 1000 = Q \times 10^3$$

Donc la valeur de l'équivalent mécanique en C.G.S. est

$$E = \frac{\mathcal{E} \times 9.808 \times 10^7}{Q \times 10^3} = 425 \times 9.808 \times 10^4$$

$$\text{ou } E = 4,168 \times 10^7.$$

## Principe de Carnot.

Le principe de l'équivalence nous a donné une relation entre les quantités de chaleur mises en jeu et le travail produit ; le principe de Carnot va nous donner une relation entre les températures et le travail.

Physique Math. N°4.

Historique.

Carnot y a été amené en 1824 en étudiant les conditions d'économie des machines thermiques <sup>(1)</sup>. Peut-on avec avantage remplacer l'eau par l'air, l'acide sulfureux, l'air à poudre de lycopode qu'on enflamme ? Combien peu-on avoir de travail par kilogramme de charbon, ou mieux, que peut-on récolter de travail par calorie ? Ce sera la puissance motrice de la machine.

Supposons la machine parfaite, supprimons les frottements, perfectionnons la détente ; deux questions se posent alors relativement à la puissance motrice :

1<sup>o</sup> Quelles sont les conditions de son maximum ?

2<sup>o</sup> Quelle est la valeur du maximum ?

Carnot a résolu ces deux questions.

Condition nécessaire

Ce qui a frappé Carnot, c'est que dans toute machine thermique, pour qu'une machine fonctionne à dire dans toute machine transformant de la chaleur en travail, il fallait une différence de température, ou plutôt une chute de chaleur. Ainsi dans toute machine à vapeur, la chaudière et le condenseur sont à des températures différentes.

Cette remarque de Carnot est applicable à toute espèce de machine thermique. Si l'on place dans le circuit d'une pile thermoélectrique une machine Gramme, ou mieux un moteur électrique, ce dernier n'entrera en mouvement qu'autant que les deux soudures de la pile seront portées à des températures différentes. Il n'y aura de travail possible qu'à partir du moment où la remarque de Carnot sera satisfaite <sup>(2)</sup>.

On énoncera en quelque sorte qualitativement le principe de Carnot en disant :

<sup>(1)</sup> Sadi Carnot. — Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris 1824.

<sup>(2)</sup> La Loi des tensions de Volta, n'est, à ce point de vue, qu'un cas particulier du principe de Carnot. Considérons en effet un circuit fermé composé de fils de métaux différents soudés bout à bout ; d'après Carnot, il n'y aura aucun travail possible, tant qu'il n'y aura pas de différence de température dans le système, ce qui revient à dire ce que pensait Volta : la somme des forces électromotrices de contact est nulle dans le circuit si la température est la même partout.

Dans toute machine thermique il y a chute de température; il n'y a pas de travail sans l'emploi de deux sources à des températures différentes.

On constate cette chute de température dans toutes les machines thermiques connues. On admettra comme principe qu'elle existera de même dans toutes les machines qu'on pourra inventer. C'est là le principe de Carnot.

### Rendement d'une machine thermique.

Définition  
du rendement.

Cherchons à énoncer quantitativement le principe de Carnot; c'est à dire à en donner une expression analytique. Pour cela, nous considérerons le rendement de la machine. C'est le rapport du travail produit  $\mathcal{E}$ , à la quantité de chaleur  $Q$  fournie par la source chaude.

Le rendement  
d'une machine  
n'a pas  
de minimum.

$\frac{\mathcal{E}}{Q}$  est l'expression du rendement. Ce rapport mesure l'économie d'une machine thermique. Il est d'abord évident que le rendement d'une machine n'a pas de valeur minima car on peut rendre les frottements assez considérables pour arrêter la machine; on peut, dans une machine à vapeur, percer un trou par où la vapeur s'échappera sans faire fonctionner le piston. Le rendement n'aura donc pas de minimum.

Le rendement  
d'une machine  
présente  
un maximum.

Mais on ne pourra pas faire croître ce rendement au delà de toute limite; car, dans une machine donnée, la source de chaleur ne pourra fournir qu'une quantité de chaleur limitée, et par suite la machine ne pourra produire qu'un travail limite en vertu du principe de l'équivalence. Le rendement d'une machine présente donc un maximum.

Ce maximum sera d'autant moins grand que les frottements sont plus considérables que l'obturation sera moins parfaite, et enfin qu'il y aura plus de chaleur perdue par rayonnement ou conductibilité. Dans la pratique, on ne peut pas réaliser de machine thermique où le frottement soit nul, l'obturation complète et les pertes de chaleur nulles. C'est un cas limite que l'on peut cependant supposer réalisé.

Plaçons-nous donc dans ce cas et cherchons en particulier les conditions de rendement maximum d'une machine à vapeur.

### Conditions mécaniques du rendement maximum.

Les conditions mécaniques et thermiques du rendement maximum sont infiniment voisines des conditions d'équilibre.

Pour que le travail utile  $\mathcal{E}$  soit le plus grand possible il rendra aussi petit que possible le travail négatif nécessaire pour ramener le corps qui travaille à son état initial, par exemple, le travail nécessaire refouler l'eau du condenseur dans la chaudière, car c'est un travail qu'on n'utilise pas au dehors.

Considérons une machine à vapeur pour fixer les idées; c'est d'abord d'appliquera à toutes les autres machines thermiques.

Pour que le travail soit aussi grand que possible il faut la pression soit la même dans le corps de pompe et la chaudière, quoiqu'on n'utiliserait pas tout le travail possible. Pour que la pression soit la même dans le corps de pompe et dans la chaudière, il faut que la vitesse du piston infiniment petite.

De plus, pour qu'il n'y ait pas de travail perdu, il faut la différence entre la résistance à vaincre et la pression de la vapeur infiniment petite, si la différence était nulle rigoureusement, le piston resterait immobile, que le travail dépensé pour ramener le corps à son état primitif soit minimum et par suite que la pression de la vapeur sous le piston ne soit pas supérieure à la pression du condenseur. D'autre part elle ne doit pas être plus petite sans la vapeur ne passerait pas dans le condenseur. Donc il faut qu'elle soit infiniment petite, il y ait égalité entre la pression résistante et la force motrice.

Enfin il faut opérer à détente complète, car le travail fourni par une cylindrée de vapeur croît avec la détente. Or la détente est complète quand la pression finale sous le piston est réduite jusqu'à devenir égale à la pression dans le condenseur.

En résumé les conditions mécaniques à réaliser pour le cycle sont infiniment voisines des conditions d'équilibre.

### Conditions thermiques du rendement maximum.

De même si l'on cherche les conditions thermiques du rendement maximum; on arrivera à la même conclusion. En effet, soit un corps parcourant un cycle fermé; on l'échauffe au contact d'un corps chaud on le refroidit au contact d'un corps froid B. Dans l'intervalle est en contact avec des corps à différentes températures. Il faudra

le rendement maximum que le corps  $c$  qui transforme de la chaleur en travail, ne soit jamais en contact avec des corps à température différente de la sienne.

Car soit  $c$  en contact avec un corps  $A$  à température différente de la sienne; entre  $c$  et  $A$ , on peut intercaler une machine thermique supplémentaire qui produit un certain travail; de sorte qu'on peut accroître le travail; donc on n'a pas le rendement maximum. Donc on n'aura le rendement maximum que s'il n'y a jamais différence de température entre les corps qu'on met en présence.

Or il n'y a pas de machine thermique sans chute de chaleur; alors comment se feront les déplacements de chaleur?

On peut faire passer de la chaleur d'un corps à un autre sans qu'il y ait de différence de température appréciable, et cela au moyen de déformations mécaniques infiniment lentes, compression, décompression, torsion. Dans les machines thermiques, on doit donc être infiniment près de l'égalité de température qui réalise l'état d'équilibre.

Donc les conditions mécaniques et thermiques du rendement maximum sont infiniment voisines des conditions de l'équilibre.

Les conditions  
du maximum  
de rendement  
sont les conditions  
de réversibilité.

Dans ces conditions, il suffira d'un infiniment petit pour renverser le phénomène; par une variation infiniment petite de la pression, la machine ira dans un sens ou dans l'autre. Le maximum de rendement ne s'obtiendra donc que par une succession de phénomènes tous réversibles. Inversement, si la machine est réversible, les conditions du maximum de rendement sont satisfaites. D'où: le rendement est maximum quand le cycle est réversible en son entier.

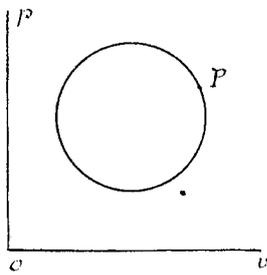
Le rendement maximum est donc obtenu seulement avec des machines réversibles; de là vient l'importance de l'étude des machines réversibles au point de vue pratique.

Il est à remarquer que pour que la série des transformations soit réversible, il faut que le mouvement soit infiniment lent et que les conditions de ce mouvement soient très près des conditions d'équilibre. Donc une machine parfaite fournissant le rendement maximum est celle qui produit du travail avec une lenteur infinie. - On retrouve ce fait dans l'étude des moteurs électriques.

Phys. Mathématiques N° 4.

## Étude des cycles réversibles

Conditions  
pour qu'un cycle  
soit réversible.



Considérons donc une machine thermique réversible, fonctionnant suivant un cycle figuré au moyen de la représentation de Clapeyron.

Supposons que tout le long de la courbe les conditions de réversibilité sont remplies, car on ne peut dire à l'inspection de la courbe si le cycle est réversible ou non.

En effet, une même courbe fermée, de forme arbitraire représente un cycle réversible ou non réversible, suivant que l'on suppose que les conditions relatives au milieu extérieur sont ou ne sont pas réalisées.

### Cycle de Carnot.

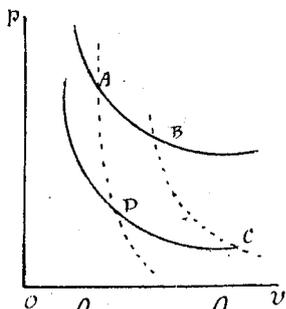
Preons un cas particulier, un cycle de Carnot. Il est formé de deux catégories de courbes. Soient  $p$ ,  $v$ ,  $t$  la pression, le volume et la température du corps qui travaille, reliés par la relation  $f(p, v, t) = 0$ .

Isothermes.

1° - Si on laisse  $t$  constant,  $t = t_1$ , et si on fait varier le volume, la pression est déterminée et varie en même temps que le volume. Le point figuratif de l'état du corps décrit une isotherme.

Si  $t = t_2 = \text{Cte}$  on a une isotherme distincte de la première. A chaque température correspond une isotherme particulière.

Adiabatiques.

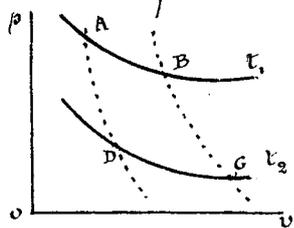


2° - On peut faire varier le volume en isolant le corps au point de vue thermique, de manière qu'il ne prenne ni ne cède de chaleur au milieu ambiant; pour se refroidir, par exemple, il doit se prendre de la chaleur à lui-même en se décomprimant; alors la température varie nécessairement avec le volume et la pression. La courbe décrite par le point figuratif est une ligne adiabatique. La forme et la position de la courbe adiabatique dépendent de l'état initial du corps.

Sur la figure les adiabatiques sont représentées en traits ponctués, les isothermes en traits pleins.

## Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot se compose de deux isothermes  $ABCD$  et de deux adiabatiques  $BC, DA$  formant un quadrilatère curviligne dont les côtés opposés sont des lignes de même nature.



De  $A$  en  $B$ , la température reste constante et égale à  $t_1$ ; le corps de transformation se décomprime sous l'action de la source chaude qui lui fournit de la chaleur pour le maintenir à une température constante. En  $B$  le contact avec la source chaude cesse; de  $B$  en  $C$  la température s'abaisse et le corps se décomprime sans emprunter de chaleur au milieu ambiant. En  $C$ , il prend contact avec la source froide; sa température devient  $t_2$ .

De  $C$  en  $D$  le corps reste en contact avec la source froide, et il lui cède de la chaleur à température constante, en diminuant de volume.

Enfin de  $D$  en  $A$ , le corps suit une adiabatique, qui le ramène à son état initial.

Le corps a donc parcouru un cycle fermé, qui de plus est nécessairement réversible, puisque les conditions de réversibilité y sont satisfaites.

Le travail produit est représenté par l'aire  $\int p dv$  comprise à l'intérieur du quadrilatère curviligne  $ABCD$ .

Pendant son contact avec le corps à température  $t_1$ , le corps de transformation a pris une quantité de chaleur  $Q_1$ ; de  $B$  en  $C$  et de  $D$  en  $A$  il n'y a eu ni cession ni emprunt de chaleur aux corps ambiants; de  $C$  en  $D$ , le corps a cédé à la source froide une quantité de chaleur  $Q_2$ .

$Q_1$  et  $Q_2$  sont exprimés en thermies.

La quantité de chaleur absorbée par le corps est donc  $Q_1 - Q_2$ , et le principe de l'équivalence donne alors la relation:

$$\mathcal{E} = Q_1 - Q_2.$$

Comme  $\mathcal{E} > 0$  il en résulte  $Q_1 > Q_2$ . On peut donc considérer la quantité  $Q_1$  prise au corps chaud comme composée de deux termes:

$Q_1 - Q_2$  qui est transformé en travail

et  $Q_2$  qui est transporté simplement du corps chaud au corps froid et qui constitue la chute de chaleur.

Corollaire du principe de Carnot.

Le Rendement maximum ne dépend que des températures limites entre lesquelles la machine fonctionne.

Cherchons à traduire ce principe général qu'on ne peut avoir de machine thermique sans une chute de chaleur de la source chaude à la source froide ; nous aurons le corollaire suivant :

Le coef. d'on. est le même pour toutes les machines thermiques fonctionnant entre mêmes limites de température, qqe soit la nature du corps soumis à la transf.

Le rapport  $\frac{Q_2}{Q_1}$  est le même pour toutes les machines réversibles. En effet supposons qu'il n'en soit pas ainsi ; qu'on ait deux machines réversibles empruntant toutes deux une quantité de chaleur  $Q_1$  à la même source chaude, mais restituent l'une  $Q_2$ , l'autre  $Q_2'$  à la source froide. Supposons  $Q_2' > Q_2$  alors

$Q_1 - Q_2 > Q_1 - Q_2'$

c'est-à-dire que le travail  $\mathcal{E} = Q_1 - Q_2$  de la première machine est supérieur au travail  $\mathcal{E}' = Q_1 - Q_2'$  de la seconde. Les machines étant réversibles, on pourra renverser le fonctionnement de la seconde et lui faire ainsi transformer du travail en chaleur. Elle empruntera à la source froide une quantité de chaleur  $Q_2'$  et, en dépensant un travail  $\mathcal{E}'$  produira une quantité de chaleur  $Q_1 - Q_2'$  et cédera finalement à la source chaude  $Q_1$ . Supposons que les deux machines soient rendues solidaires, de manière que le travail  $\mathcal{E}'$  qui doit être transformé en chaleur par la seconde soit fourni par la première. L'ensemble des deux machines formera lui-même une machine thermique qui produira un travail  $\mathcal{E} - \mathcal{E}'$  positif.

Le corps chaud cède une quantité de chaleur égale à celle qu'il reçoit ; quant au corps froid, il a reçu  $Q_2$  et restitué  $Q_2'$  ; donc il a fourni  $Q_2' - Q_2$ . On aurait ainsi une machine thermique qui produirait du travail sans qu'on ait besoin de chauffer aucune de ses parties ; toute la chaleur mise en jeu serait prise au milieu extérieur. Or on admet en principe qu'une machine ne peut fonctionner sans chute de chaleur. Donc notre hypothèse est inadmissible. Par suite  $Q_2 = Q_2'$  et  $\mathcal{E} = \mathcal{E}'$ .

Ainsi quelle que soit la nature du corps soumis à la transformation, si cette transformation est réversible, pour des quantités égales de chaleur prises à la source chaude la quantité de chaleur rendue à la source froide est la même. En d'autres termes le rapport de la chaleur restituée à la source froide à la chaleur empruntée à la source chaude est constant.

Le rapport  $\frac{Q_2}{Q_1}$  est appelé le coefficient de perte ou la perte de la machine. Il est indépendant de la nature de la machine ; il ne dépend donc que des températures entre lesquelles elle fonctionne. Donc :

La perte est la même pour toutes les machines thermiques réversibles qui fonctionnent entre les mêmes limites de température.

On peut encore énoncer ce théorème sous une autre forme. Le rendement de la machine est  $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ ; or  $\frac{Q_2}{Q_1}$  est la perte. Donc:

Rendement maximum

Le rendement maximum dans une machine réversible est indépendant de la nature du corps qui effectue la transformation de la chaleur en travail.

C'est le résultat que Sadi-Carnot énonçait dans les termes suivants: « Le maximum de puissance motrice résultant de l'emploi de la vapeur est aussi le maximum de puissance motrice réalisable par quelque moyen que ce soit. »

En établissant ce théorème, Carnot a arrêté dans leurs recherches ceux qui pensaient trouver le moyen d'obtenir un rendement indéfiniment croissant.

Comparaison  
des moteurs thermiques  
avec les moteurs  
hydrauliques.

Carnot avait été conduit aux conclusions précédentes en comparant les moteurs thermiques aux moteurs hydrauliques. Ces derniers ne peuvent produire de travail sans chute d'eau, comme les premiers sans chute de chaleur. Ceci étant, à quelle condition un kilogramme d'eau tombant d'un niveau supérieur A à un niveau inférieur B produira-t-il le rendement maximum? — Il faut évidemment que l'eau soit conduite de A en B, en pente douce, sans cascade. Il faut pour que toute la force motrice soit utilisée qu'elle soit équilibrée ~~par une~~ par une force résistante qui en diffère infiniment peu. Le rendement maximum est donc obtenu quand les conditions d'équilibre mécanique sont satisfaites. De même que pour la chaleur, ces conditions sont aussi celles qui correspondent à la réversibilité. Enfin le rendement maximum par kilogramme d'eau dépend, entre deux réservoirs donnés est indépendant de la construction de la machine, comme dans les machines thermiques réversibles où  $Q_1 - Q_2$  est constant quel que soit le corps qui transforme de la chaleur en travail.

Températures absolues.

Carnot a poussé plus loin l'analogie entre les moteurs hydrauliques et les moteurs thermiques.

Dans les problèmes d'hydraulique, la différence de niveau entre deux points est fonction du travail fourni par une masse déterminée du corps

Physique. Math. n° 5.

allant d'un de ces points à l'autre. Donc en mesurant le travail on pourra en déduire la différence de niveau.

De même pour la chaleur on pourra mesurer une différence de température par le travail d'une calorie qui passe d'une source chaude à une source froide. On a ainsi des intervalles de température absolus et des températures absolues, puisqu'elles ne dépendent pas de la nature du corps employé.

Echelles  
thermométriques  
arbitraires

Il n'en est pas ainsi au contraire pour les échelles de température généralement employées et qui sont arbitraires. Pour former des échelles thermométriques, on peut se servir d'un phénomène quelconque dû à l'action de la chaleur : dilatation des liquides (thermomètres à mercure ou à alcool) ou des solides (pyromètres), variation de force élastique d'un gaz à volume constant (thermomètre normal) etc. etc. - Ainsi M. Pieter a employé comme thermomètre pour les basses températures un appareil donnant les températures au moyen des tensions de vapeur de l'acide sulfureux.

Une infinité d'autres phénomènes peuvent être utilisés pour définir les températures.

De plus le phénomène une fois choisi on pourra prendre une infinité de corps comme corps thermométriques.

Il y a donc une double infinité d'échelles arbitraires de températures, puisqu'on peut faire varier :

- 1° la nature du corps thermométrique.
- 2° le phénomène calorifique servant de base à la mesure.

Les Températures  
ne peuvent être  
que repérées.

Mais quelque soit le corps thermométrique adopté on ne mesure pas les températures ; on les repère, on les échelonne. Les températures, en effet, ne sont pas de véritables grandeurs, comme les longueurs, les surfaces, les poids, les résistances électriques, les forces électromotrices, etc. Les véritables grandeurs sont susceptibles d'addition.

On peut définir deux longueurs égales, puis les mettant bout à bout, on a une longueur double. De même pour les résistances électriques en mettant bout à bout deux fils présentant la même résistance, on a un conducteur d'une résistance double. Il n'en est pas de même pour les températures. On ne peut prendre deux températures égales, les mettre bout à bout et en faire des multiples ; les intervalles de  $0^{\circ}$  à  $1^{\circ}$ , de  $1^{\circ}$  à  $2^{\circ}$  etc. sont incomparables par superposition et ne sont pas susceptibles d'addition.

On ne peut donc pas donner une mesure d'un intervalle de température, mais on peut établir une échelle de températures en choisissant arbitrairement un phénomène et un corps thermométrique.

### Températures absolues

Dans le système des températures absolues, on a un repérage arbitraire, mais moins arbitraire que tout autre. Le choix du phénomène produit par l'action de la chaleur (rendement en travail) est arbitraire, mais ce choix une fois fait, d'après le corollaire du principe de Carnot on voit que la nature du corps thermométrique pourra être celle qu'on voudra.

C'est à Carnot que revient l'honneur d'avoir eu le premier l'idée d'une échelle de températures absolues.

### Définition d'un intervalle de températures.

Soient donc deux températures que nous désignerons par les symboles  $I$  et  $II$  pour ne rien préjuger relativement à l'échelle thermométrique. Considérons une machine thermique réversible fonctionnant entre  $I$  et  $II$ . Elle prendra à la source chaude  $Q_1$  et restituera  $Q_2$  à la source froide, on sait que le rapport  $\frac{Q_1}{Q_2}$  est constant. Quel que soit le corps qui travaille :  $\frac{Q_1}{Q_2}$  ne dépend que des températures extrêmes. On peut donc prendre ce rapport comme caractéristique de l'intervalle des températures  $I$  et  $II$ , de même qu'en acoustique on représente les intervalles musicaux par des rapports.

### La Série des intervalles de température est unique.

Soit maintenant une suite de températures  $I, II, III, IV, V, \dots$   
et  $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, \dots$   
les quantités de chaleur mises en jeu par une machine thermique fonctionnant entre  $I$  et  $II$ , entre  $I$  et  $III$ , entre  $I$  et  $IV$ , etc....

Dans ces conditions, les rapports  $\frac{Q_1}{Q_2}, \frac{Q_1}{Q_3}, \frac{Q_1}{Q_4}$  sont caractéristiques des intervalles de température correspondants.

Quelle que soit la température  $I$  choisie pour servir de point de départ, la série d'intervalles de température définie par les rapports  $\frac{Q_1}{Q_2}, \frac{Q_1}{Q_3}, \frac{Q_1}{Q_4}$  est unique; en d'autres termes, l'intervalle de température de  $II$  à  $IV$  par exemple sera encore défini par le rapport  $\frac{Q_2}{Q_4}$ .

En effet supposons qu'il n'en soit plus ainsi et que ce rapport soit  $\frac{Q_2}{Q_4}$ ; cela revient à dire qu'une machine réversible fonctionnant entre  $II$  et  $IV$  et empruntant  $Q_2$  à la source chaude restituera  $x$  à la source froide. Imaginons qu'une première machine fonctionne entre  $I$  et  $II$ ; on pourra associer ces deux machines de manière que celle qui fonctionne entre  $II$  et  $IV$  reprenne à la source froide de la première précisément la chaleur  $Q_2$  que celle-ci lui apporte. Ces deux machines constitueront encore un système réversible qui caractérisera

l'intervalle de I à IV par le rapport  $\frac{Q_1}{Q_4}$ . Or cet intervalle est également caractérisé par le produit  $\frac{Q_1}{Q_2} \times \frac{Q_2}{x}$ , car le coefficient de perte d'un système de deux machines est évidemment le produit des coefficients de perte de chacune d'elles. Donc

$$\frac{Q_1}{Q_4} = \frac{Q_1}{Q_2} \times \frac{Q_2}{x} = \frac{Q_1}{x}$$

d'où  $x = Q_4$ . La série des intervalles de température est donc unique.

**Fixation des températures absolues.** Ce qui est déterminé dans la série  $Q_1, Q_2, Q_3, \dots$  c'est le rapport d'un terme à un autre, la série restera donc la même si on multiplie chacun de ses termes par un même nombre. Pour achever de la déterminer, on peut procéder comme on l'a fait pour la fixation des équivalents chimiques.

On donne à l'un des termes de la série une valeur numérique arbitrairement choisie; les autres termes seront alors déterminés d'eux mêmes.

On peut encore se donner une relation arbitraire entre deux termes de la série, par exemple les astreindre à présenter une différence donnée. On aura ainsi une échelle de températures dites absolues.

Les températures absolues seront donc des nombres tels que le rapport de deux quelconques d'entre eux soit égal au coefficient de perte d'une machine thermique réversible qui fonctionne entre ces températures.

**Exemple d'une échelle absolue.**

Application. Supposons que l'on choisisse arbitrairement la température d'ébullition du cadmium et qu'on la représente par le nombre 1000, on aura pour caractériser les diverses températures la série suivante:

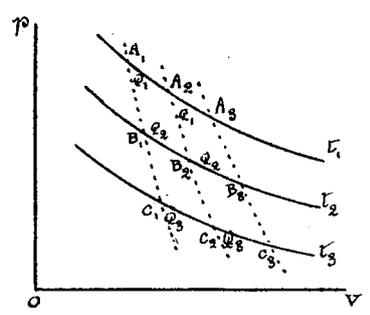
|   |      |
|---|------|
| Température d'ébullition du cadmium .....                             | 1000 |
| " " de l'acide sulfurique .....                                       | 538  |
| " " de l'eau (sous la pression de 760 <sup>mm</sup> de mercure) ..... | 335  |
| " de la fusion de la glace .....                                      | 245  |

Ces nombres signifient que si l'on fait fonctionner une machine thermique réversible entre la température d'ébullition de l'eau et celle du cadmium, le coefficient de perte sera  $\frac{335}{1000}$ , c'est-à-dire qu'on rendra au réfrigérant les 335 millièmes de la chaleur prise à la chaudière.

**Représentation graphique des températures absolues.**

Tracons une série d'isothermes et d'adiabatiques; elles se coupent en donnant des quadrilatères curvilignes qui ne sont autres que des cycles de Carnot. Si l'on considère les arcs des différentes isothermes comprises entre deux mêmes adiabatiques, les quantités de chaleur mises en jeu le long de

Théorème de Maurice Lévy.



ces arcs d'isothermes représentent précisément les températures absolues.  
 On doit à M. Maurice Lévy un théorème curieux relativement aux figures obtenues comme on vient de le dire? Si on espace convenablement les deux familles de courbes isothermes et adiabatiques, tous les quadrilatères qu'elles

découpent sont égaux en surface.

Considérons une première isotherme correspondant à une température  $t_1$ ; déterminons sur cette courbe des points  $A_1, A_2, A_3$  etc... de manière qu'entre  $A_1$  et  $A_2$ , entre  $A_2$  et  $A_3$  etc... les quantités de chaleur mises en jeu soient égales. Menons maintenant les adiabatiques  $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2, A_3, B_3, C_3$  etc... qui passent par les points  $A_1, A_2, A_3$ .

Nous pouvons prendre arbitrairement la deuxième isotherme  $B_1, B_2, B_3$  par exemple de façon que  $Q_1 - Q_2$  ait une valeur déterminée  $\delta$ . Prenons de même la troisième isotherme  $C_1, C_2, C_3$  ... de façon que  $Q_2 - Q_3 = \delta$  etc... Alors les quadrilatères curvilignes compris entre deux mêmes adiabatiques, tels que  $A_1, B_1, B_2, A_2, B_2, B_3, C_3, C_2, C_1$ , etc... ont tous même aire.

En effet l'aire d'importe lequel de ces quadrilatères mesure le travail produit par une machine fonctionnant suivant le cycle représenté par le périmètre du quadrilatère. Ce travail est proportionnel à  $Q_1 - Q_2$  pour le quadrilatère compris entre les isothermes  $A$  et  $B$ , à  $Q_2 - Q_3 = Q_1 - Q_2$  pour le quadrilatère compris entre les isothermes  $B$  et  $C$  etc..., donc les travaux étant égaux les aires sont équivalentes.

De plus les quadrilatères voisins  $A_2, A_3, B_3, B_2, B_2, B_3, C_3, C_2$  etc... sont équivalents entre eux et aux précédents.

En effet si la quantité de chaleur mise en jeu le long de  $B_2, B_3$  est  $Q'_2$ , on a entre les mêmes isothermes

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q'_2}$$

d'où  $Q'_2 = Q_2$ .

Par suite on voit que tous les quadrilatères de la figure ont des surfaces égales, comme proportionnelles à une même quantité  $Q_1 - Q_2$ .

(1) Maurice Lévy. Comptes-rendus des Séances de l'Académie des Sciences. Année 1877, t. LXXXIV p 442 et 491.

## Détermination des températures absolues.

**Détermination des températures absolues.** Il nous reste à chercher comment on pourra connaître les quantités de chaleur qui servent à évaluer les températures absolues. On peut les déterminer directement ou indirectement.

### Détermination directe.

#### Méthode directe.

M. Hirn a essayé d'employer une méthode directe en mesurant les quantités de chaleur fournies par la source chaude et cédées à la source froide. Si la machine qui fonctionne est réversible on obtiendra des nombres proportionnels aux températures absolues. Malheureusement M. Hirn n'a pas expérimenté sur une machine réversible et il est probable que de telles expériences ne pourront jamais être faites. Il est en effet difficile de mesurer exactement les quantités de chaleur à une température différente de la température ambiante, une difficulté plus grande encore est de réaliser une machine vraiment réversible.

Cependant, en admettant qu'on puisse réaliser ces conditions on n'aurait que les valeurs numériques des températures absolues. Il faudrait de plus pouvoir passer des températures arbitraires données par les thermomètres ordinaires aux températures absolues.

A cause de ces difficultés, il est préférable de chercher des relations donnant les températures absolues en fonction des températures arbitraires.

#### Méthode indirecte.

### Détermination indirecte.

#### Expression analytique

Cherchons d'abord l'expression analytique de la définition des températures absolues.

de la définition

des températures absolues.

Soient  $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4$  les quantités de chaleur mises en jeu par une machine thermique fonctionnant entre les températures absolues  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$

On a par définition  $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}$ ,  $\frac{Q_2}{Q_3} = \frac{\theta_2}{\theta_3}$  etc...

d'où  $\frac{Q_1}{\theta_1} = \frac{Q_2}{\theta_2} = \frac{Q_3}{\theta_3} = \dots$

En d'autres termes pour une machine fonctionnant entre  $\theta_1$  et  $\theta_2$  on a:

$$\frac{Q_1}{\theta_1} - \frac{Q_2}{\theta_2} = 0 \quad (1)$$

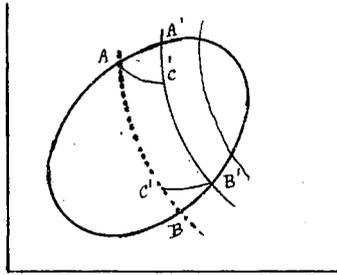
<sup>(1)</sup> Cette relation est analogue à celle que l'on obtient en chimie dans la détermination des équivalents. Soient  $E_1$  et  $E_2$  les équivalents de deux corps,  $P_1$  et  $P_2$  les poids de ces corps qui se combinent en proportion simple, on a :

$$\frac{E_1}{P_2} = \frac{P_1}{E_2} \quad \text{ou} \quad \frac{P_1}{E_1} = \frac{P_2}{E_2}$$

Cette équation propre à un cycle de Carnot peut être remplacée par une équation différentielle due à Clausius.

### Théorème de Clausius.

$\frac{dQ}{\theta} = 0$  le long  
d'un cycle fermé et  
réversible.



Considérons un cycle réversible quelconque fermé. Soit  $AA'$  un élément infiniment petit de ce cycle. Il correspond à une variation infiniment petite de l'état du corps soumis à la transformation. Soit  $dQ$  la quantité infiniment petite de chaleur mise en jeu le long de  $AA'$ , et  $\theta$  la température absolue de cet élément. Ceci pose, le théorème de Clausius est le suivant: L'intégrale  $\int \frac{dQ}{\theta}$  relative au cycle fermé est nulle.

En effet, par les extrémités  $A A'$ , de chaque élément faisons passer les adiabatiques  $AB, A'B'$  infiniment voisines. Le cycle sera découpé en cycles infiniment petits tels que  $AA'B'B$  et l'on pourra substituer au cycle donné le système des cycles élémentaires tels que  $AA'B'B$  ainsi obtenus, parce que si l'on fait parcourir au corps soumis à la transformation successivement chacun des cycles  $AA'B'B$ , il parcourra toute adiabatique  $AB$  deux fois en sens inverse. Chaque adiabatique fournira donc deux termes égaux et de signes contraires dans l'intégrale  $\int \frac{dQ}{\theta}$  c'est-à-dire ne changera pas sa valeur.

Par  $A$  et  $B'$  faisons passer deux isothermes  $AC$  et  $B'C'$ ; au cycle  $AA'B'B$ , on pourra substituer le cycle de Carnot  $ACB'C'$  qui en diffère par des infiniment petits du second ordre représentés par les aires  $AA'C$  et  $BB'C'$ .

De plus à cause du principe de l'équivalence, l'aire  $ACA'$  étant du second ordre, la quantité de chaleur mise en jeu le long de  $AA'$  sera la même que celle qui serait mise en jeu le long de  $AC$ , c'est-à-dire  $dQ$ . Si en  $B'C'$  la température absolue est  $\theta'$  et la quantité de chaleur mise en jeu  $dQ'$ , d'après ce que l'on a vu, (page 39) on a  $\frac{dQ}{\theta} - \frac{dQ'}{\theta'} = 0$ .

Cela est vrai pour tous les cycles  $AA'B'B$ , donc

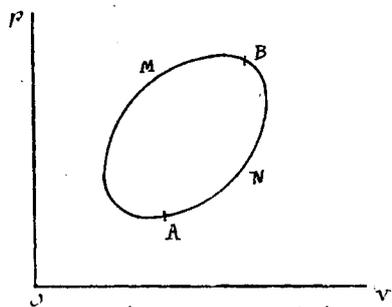
$$\sum \left( \frac{dQ}{\theta} - \frac{dQ'}{\theta'} \right) = 0$$

En intégrant tout le long du cycle on aura donc:  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$ .

C'est l'équation de Clausius.

### Corollaire.

$\frac{dQ}{\theta}$  est une différentielle exacte pour une transformation réversible. L'intégrale  $\int \frac{dQ}{\theta}$  étendue au cycle entier est égale à la somme des valeurs que prend  $\int \frac{dQ}{\theta}$  intégrée de  $A$  à  $B$  le long de  $AMB$  puis intégrée de  $B$  à  $A$ .



le long de BNA. Ces deux valeurs sont égales et de signes contraires. Donc  $\int_A^B \frac{dQ}{\theta}$  est une quantité indépendante du chemin parcouru entre le point A et le point B; elle ne dépend que de la valeur initiale en A et de la valeur finale en B. Donc, si laissant A fixe on déplace B dans le plan,  $\int_A^B \frac{dQ}{\theta}$  devient une véritable fonction de coordonnées du point B; de même elle est une fonction des coordonnées du point A. L'expression sous le signe  $\int$  est donc une différentielle exacte des variables qui définissent l'état du corps en général.

La condition  $\frac{dQ}{\theta}$  différentielle exacte est une conséquence analytique du principe de Carnot dans le cas des transformations réversibles; nous pourrions donc toutes les fois que ce cas se présentera écrire cette condition comme représentant le principe de Carnot.

L'inverse de la température remarquable;  $dQ$  n'est pas en général une différentielle exacte; puisque  $\frac{dQ}{\theta}$  est une différentielle exacte, il en résulte que  $\frac{1}{\theta}$  est un facteur intégrant de  $dQ$  donc :

La température absolue jouit de la propriété analytique d'être un facteur intégrant de  $dQ$ .

Or un facteur intégrant est une certaine fonction des variables; on démontre en analyse qu'il en existe une infinité. Dans le cas qui nous occupe le facteur intégrant jouit de la propriété particulière d'être une fonction de  $p$  et de  $v$  qui n'est fonction que de la température - dans cette remarque, il n'y aurait pas de théorème. Donc il y a une fonction de la température qui est un facteur intégrant de  $dQ$ .

Cette propriété pourra nous être utile à deux points de vue. 1<sup>o</sup> pour exprimer le principe de Carnot si on suppose connues les températures absolues 2<sup>o</sup> pour calculer la température absolue  $\theta$  si on admet le principe de Carnot comme démontré.

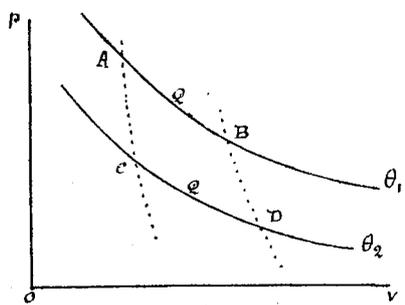
## Entropie.

Entropie.

Nous avons trouvé que  $\frac{dQ}{\theta}$  était une différentielle exacte. On appelle entropie la fonction  $S$  telle que  $\frac{dQ}{\theta} = dS$ .

## Propriétés de l'Entropie.

Soit un corps qui travaille suivant un cycle de Carnot entre deux températures absolues  $\theta_1$  et  $\theta_2$  ; formons  $dS$  à chaque instant.



La variation de l'entropie le long de l'isotherme AB

$$\text{est } \int_A^B \frac{dQ}{\theta} = \frac{1}{\theta_1} \int_A^B dQ = \frac{Q_1}{\theta_1}.$$

Parcillemeut, le long de CD la variation de l'entropie

$$\text{sera } \frac{Q_2}{\theta_2}.$$

Les arcs d'adiabatiques ne donnent rien à  $\int \frac{dQ}{\theta}$ .

Donc  $\int \frac{dQ}{\theta}$  se réduit à  $\frac{Q_1}{\theta_1} - \frac{Q_2}{\theta_2} = 0$ . D'après la formule de Clausius,

Inversement, de la formule  $\frac{Q_1}{\theta_1} - \frac{Q_2}{\theta_2} = 0$  on a tiré  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$ .

Donc ces deux expressions sont équivalentes.

On peut dire que pendant le parcours AB le corps a reçu une certaine quantité d'entropie

$$\frac{Q_1}{\theta_1} = \Delta_1 S$$

que pendant le parcours CD, il en a perdu  $\frac{Q_2}{\theta_2} = \Delta_2 S$ .

On voit alors que  $\Delta_1 S = \Delta_2 S$ .

La quantité totale d'entropie reçue par le corps est nulle ; il y a conservation de la quantité d'entropie du corps, si on considère l'entropie comme une nouvelle quantité physique définie par la formule donnée plus haut.

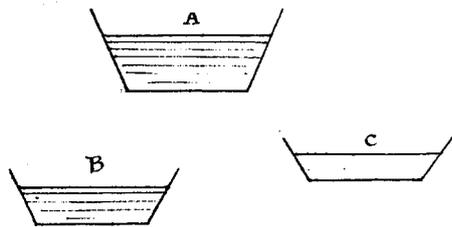
Par suite, on peut dire que le principe de Carnot est le principe de la conservation de l'entropie.

Lorsqu'un corps prend autant d'entropie à une série de corps, qu'il en rend à une autre, on dit qu'il transporte l'entropie.

### Nouvelle manière de considérer la calorimétrie.

## Calorimétrie

En général on admet que lorsque la chaleur passe par simple contact au point de vue d'un premier calorimètre A à un second B, le second reçoit toute la chaleur cédée thermodynamique par le premier.



Nous pouvons dire que cela n'est pas rigoureusement vrai, quoique le résultat numérique soit exact.

Supposons que le transport de la chaleur se fasse, non par simple contact, mais par l'intermédiaire d'une machine thermique ; A sera la chaudière, B, le réfrigérant. A cédera une quantité de chaleur  $Q_1$  ; B recevra  $Q_2$  ; or  $Q_1 - Q_2$  est différent de 0

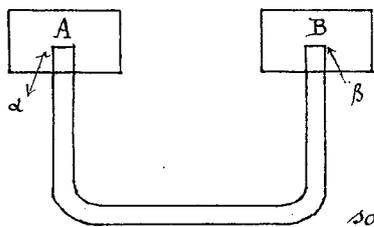
Physique Math. n° 6.

et équivalent au travail produit. Transformons le travail correspondant à  $Q_1 - Q_2 = \delta$  en chaleur, par exemple par le frottement d'une meule, nous aurons une quantité de chaleur  $\delta$  (en thermies) différente de 0 qui pourra être reçue dans un troisième calorimètre C.

Si C et B sont confondus, A a perdu  $Q_1$ , et B a reçu  $Q_2 < Q_1$ , mais la différence qui était reçue dans C peut s'ajouter à la chaleur reçue par B. En théorie les quantités  $Q_2$  et  $\delta$  sont distinctes, en fait elles s'ajoutent; alors on peut dire que le second calorimètre B reçoit autant de chaleur que le premier en a perdu.

En résumé lorsque la chaleur passe d'un corps A à un autre B, il y a toujours une différence finie entre la quantité de chaleur cédée par le premier et celle reçue par le second, mais cette différence peut exister sous forme d'une quantité de chaleur qui s'ajoute à la chaleur reçue par le corps le plus froid.

Cependant cette différence existe à l'état libre, de telle sorte qu'on peut la retrouver sous forme de chaleur, ou bien la transformer en travail, par exemple en travail électrique. Nous allons donner un exemple.



Considérons un circuit et deux soudures thermoélectriques  $\alpha$  et  $\beta$ ; soit  $\alpha$  la soudure chaude,  $\beta$  la soudure froide. Supposons qu'on fasse passer un courant dans le circuit de manière à produire un phénomène Peltier; la soudure  $\alpha$  se refroidira en prenant à la source chaude  $Q_1$ ;  $\beta$  se réchauffera en absorbant  $Q_2$ ; supposons que ce soit le même courant qui produit cet échauffement et ce refroidissement. Alors  $Q_1 > Q_2$ .

La différence  $Q_1 - Q_2 = \delta$  peut être transformée en travail; on peut l'employer à faire marcher une machine de Gramme, à charger un condensateur ou à exécuter une action chimique.

Donc  $\delta$  peut à volonté être transformée en travail mécanique, électrique ou chimique. La différence  $\delta$  sera transformée en chaleur, si dans le circuit on interpose une grande résistance, un fil très fin par exemple; on mesurera alors  $\delta$  en évaluant la quantité de chaleur que ce fil cédera à un calorimètre.

Lorsqu'on fait le transport de manière que la différence  $Q_1 - Q_2$  soit transformée en travail; le corps prend à A une quantité d'entropie  $S$  et en rend à B une quantité égale. Le corps transporté l'entropie de A en B.

Si  $S$  est la valeur de l'entropie, on aura pour la chaleur cédée par le premier corps  $Q_1 = \theta_1 S$ , pour la chaleur reçue par le second corps  $Q_2 = \theta_2 S$ .

Le travail produit sera :

$$S = Q_1 - Q_2 = S (\theta_1 - \theta_2).$$

( $Q_1$  et  $Q_2$  étant supposées exprimées en thermies)

On peut énoncer ce résultat en disant que la production de travail est due à la chute d'une quantité constante d'entropie  $S$  qui passe de  $\theta_1$  à  $\theta_2$ .

De même quand un corps tombe en produisant du travail, sa masse ne change pas, mais ce qui change c'est la hauteur de chute.

### Évaluation des températures absolues en fonction des indications d'un thermomètre quelconque.<sup>(1)</sup>

Expression analytique  
de la température  
absolue

Exprimons que  $\frac{dQ}{\theta}$  est une différentielle exacte; la condition qui en résultera si les températures absolues sont connues, donnera une relation entre les autres paramètres qui expriment le principe de Carnot. Inversement supposons les paramètres thermiques connus, nous pourrions considérer  $\theta$  comme inconnue; le principe de Carnot nous donnera une relation qui permettra de déterminer  $\theta$ .

Donc il y a moyen d'exprimer  $\theta$  analytiquement en fonction des paramètres thermiques.

Pour chercher l'expression analytique de  $\theta$ , ne fixons pas les variables  $x$  et  $y$ . Supposons simplement que l'une des deux variables  $x$ , soit une fonction de la température seulement, et varie dans le même sens que la température. Par exemple  $x$  sera donnée par un thermomètre à liquide quelconque, inconnu, d'une forme bizarre, irrégulier, astreint à la seule condition que son indication  $x$  croisse avec la température. On a alors :

$$dQ = P dx + Q dy.$$

$P$  et  $Q$  seront d'ailleurs des fonctions qui pourront être connues expérimentalement à chaque instant. Alors :

$$dS = \frac{dQ}{\theta} = \frac{P}{\theta} dx + \frac{Q}{\theta} dy.$$

La condition d'intégrabilité qui exprime le principe de Carnot est que :

$$\frac{\partial(\frac{P}{\theta})}{\partial y} = \frac{\partial(\frac{Q}{\theta})}{\partial x}$$

<sup>(1)</sup> Lippmann. Journal de Physique théorique et appliquée. Année 1884 2<sup>e</sup> série. t. III p. 52 et 277.

d'où en remarquant que  $\theta$  n'est fonction que de la seule variable  $x$  et que  $y$  est indépendant de  $x$ ,

$$\frac{1}{\theta} \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{Q}{\theta^2} \frac{\partial \theta}{\partial x}$$

ou en séparant les variables

$$1) \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right)$$

ou en intégrant

$$\mathcal{L} \theta = \int_{x_0}^x \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dx$$

$$\text{d'où (2)} \quad \theta = \theta_0 e^{\int_{x_0}^x \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dx}$$

$\theta_0$  étant une constante arbitraire.

L'expression analytique d'un intervalle de températures absolues, si on connaît  $P$  et  $Q$  en fonction de  $x$  et de  $y$ , on pourra calculer l'intégrale précédente; cela donnera l'intervalle  $\frac{\theta}{\theta_0}$  des températures absolues, intervalle qui comme nous l'avons vu, est toujours représenté par un rapport.

n'est fonction que de la température. Or, d'après la nature de la question, il faut que  $\frac{\theta}{\theta_0}$  ne dépende que de la température, et cependant la quantité sous le signe  $\int$  paraît analytiquement fonction de  $x$  et de  $y$ . Donc le second membre, et en particulier  $\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}$  ne doit dépendre que de la température.

C'est là une nécessité d'ordre physique; on pourra reconnaître que cette condition est satisfaite dans chaque cas particulier.

On peut d'ailleurs mettre ce fait en évidence d'une manière générale par d'autres considérations.

Prenons un autre thermomètre quelconque; d'après la définition même des températures absolues, il est évident que cette substitution ne doit rien changer au résultat; par conséquent on doit obtenir la même valeur de  $\frac{\theta}{\theta_0}$ . Soit  $x'$  l'indication du second thermomètre;  $x$  est fonction de  $x'$ , car les instruments marquent tous deux une même température. Donc

$$x = \varphi(x')$$

$$\text{d'où: } dx = \varphi'(x') dx'$$

$$\text{alors } P dx = P' dx'$$

$$\text{d'où } P = P' \frac{1}{\varphi'}$$

Donc en appliquant le théorème des fonctions de fonctions

$$\text{on a } \int_{x_0}^x \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dx = \int_{x_0}^{x'} \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial x'} \frac{1}{\varphi'} - \frac{\partial P'}{\partial y} \frac{1}{\varphi'} \right) \varphi' dx'$$

$$\varphi' \text{ disparaît; donc: } \theta = \theta_0 e^{\int_{x_0}^{x'} \frac{1}{\varrho} \left( \frac{\partial \varrho}{\partial x'} - \frac{\partial P'}{\partial y'} \right) dx'}$$

$P'$  est la valeur que prend  $P$  quand on y remplace  $x$  en fonction de  $x'$ . Donc  $\frac{\theta}{\theta_0}$  a la même expression que précédemment.

### Application.

**Calcul** Prenons par exemple pour thermomètre un thermomètre à acide sulfureux et de la température pour indication la tension maxima  $p$  du liquide. Supposons que ce soit absolue. Ici le seul thermomètre que l'on ait et qu'on ne possède pas d'échelle thermo- avec un thermomètre métrique. Avec cette seule indication, proposons nous de trouver la tempéra- particulier. ture absolue

Soit  $t$  la température définie par un thermomètre quelconque et soit  $v$  le volume de l'acide sulfureux.

Nous prendrons  $t$  et  $v$  pour variables indépendantes et nous ferons  $x = t$ ,  $y = v$ . Il viendra

$$d\varrho = c dt + l dv.$$

$c$  est la chaleur spécifique à volume constant du mélange d'acide sulfureux liquide et gazeux.

$l$  est la chaleur latente de vaporisation à température constante rapportée à l'unité de volume.

Si on rapporte aux notations précédentes, on a:

$$c = P \quad l = \varrho$$

$$\text{d'où } \theta = \theta_0 e^{\int_{t_0}^t \frac{1}{\varrho} \left( \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{\partial \varrho}{\partial v} \right) dt}$$

formule qu'on peut simplifier en appliquant le principe de l'équivalence

$$\text{En effet on a } d\mathcal{E} - E d\varrho = dU$$

$$\text{ou } d\mathcal{E} = p dv$$

$$\text{Donc } dU = p dv - E (c dt + l dv)$$

D'après le principe de l'équivalence  $dU$  est une différentielle exacte, donc

$$\frac{\partial (-Ec)}{\partial v} = \frac{\partial (p - El)}{\partial t}$$

$$\text{d'où } \frac{\partial p}{\partial t} = E \left( \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial v} \right)$$

$$\text{Donc l'expression de } \theta \text{ devient } \theta = \theta_0 e^{\frac{1}{E} \int_{t_0}^t \frac{1}{\varrho} \frac{\partial l}{\partial t} dt}$$

Le raisonnement fait est indépendant de la nature du corps thermométrique.  
La formule est donc tout à fait générale.

On ne s'est pas servi de ce que l'on avait affaire à une vapeur saturée.  
Ici la tension maxima  $p$  est indépendante du volume; donc  $\frac{\partial p}{\partial v}$  est une différentielle totale

$$dp = \frac{\partial p}{\partial t} dt.$$

Alors la formule devient

$$\theta = \theta_0 e^{\frac{1}{E} \int_{p_0}^p \frac{dp}{p}}.$$

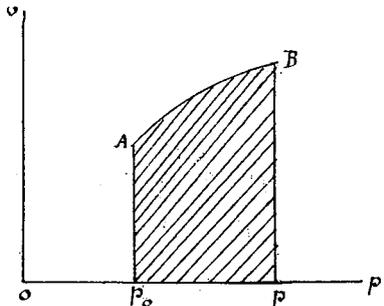
Si l'on connaît toutes les valeurs de  $p$  et de  $l$ , on pourra connaître les températures absolues.

Interprétation physique: Soit  $v$  un certain volume de vapeur; on peut le prendre tel que  $vl = 1$  ou  $v = \frac{1}{l}$ ,  $v$  sera un volume de vapeur tel que sa production absorbe du coefficient  $\sim \frac{1}{l}$  une calorie.

$$\text{Alors } \theta = \theta_0 e^{\frac{1}{E} \int_{p_0}^p u dp}.$$

Prenons pour abscisses les tensions maxima et pour ordonnées les valeurs de  $u$  correspondantes. Nous aurons une représentation graphique telle que l'aire de la courbe obtenue de  $p_0$  à  $p$  sera l'intégrale  $\int_{p_0}^p u dp$ .

Cette aire représente le logarithme de la température absolue.



Donc, avec ce thermomètre à acide sulfurique, pour construire une échelle des températures absolues, il suffit de chercher pour chaque valeur de  $p$  la valeur de  $u$ ; elle sera donnée par des mesures calorimétriques; de plus, il faut nécessairement connaître la chaleur

latente et la densité absolue.

C'est la première manière d'obtenir les températures absolues.  
Reprenons les formules précédemment établies

$$(1)' \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{E} \frac{\partial p}{\partial t}$$

$$\text{et } (2)' \quad \theta = \theta_0 e^{\frac{1}{E} \int_{t_0}^t \frac{\partial p}{\partial t} dt}$$

et changeons les variables indépendantes, au lieu de

$$d\varphi = c dt + l dv, \text{ prenons } d\varphi = c dt + l' dp$$

ce qui revient à considérer  $t$  et  $p$  comme variables indépendantes, au lieu de  $t$  et  $v$ .

Température absolue  
déterminée  
par la considération  
d'un corps quelconque

$$\text{alors on a } d v = \frac{\partial v}{\partial t} d t + \frac{\partial v}{\partial p} d p$$

$$d'où d \vartheta = c d t + l \left( \frac{\partial v}{\partial t} d t + \frac{\partial v}{\partial p} d p \right)$$

$$d \vartheta = \left( c + l \frac{\partial v}{\partial t} \right) d t + l \frac{\partial v}{\partial p} d p = c d t + l d p$$

Les deux expressions de  $d \vartheta$  doivent être identiques ; donc

$$C = c + l \frac{\partial v}{\partial t}$$

$$d'où l = \frac{C - c}{\frac{\partial v}{\partial t}}$$

$$d'où (1)'' \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{E} \frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial t}$$

Or lorsqu'un corps se dilate, on peut lui attribuer deux coefficients différents, l'un  $\alpha$  à pression constante, l'autre  $\beta$  à volume constant.

$$d v = v_0 \alpha d t \quad d'où \quad \alpha = \frac{\frac{\partial v}{\partial t}}{v_0}$$

$$d p = p_0 \beta d t \quad \beta = \frac{\frac{\partial p}{\partial t}}{p_0}$$

$$\text{ou encore } \begin{cases} \frac{\partial v}{\partial t} = v_0 \alpha \\ \frac{\partial p}{\partial t} = p_0 \beta \end{cases}$$

$$\text{donc on a } \frac{\frac{\partial \theta}{\partial t}}{\theta} = \frac{1}{E} \frac{p_0 v_0 \alpha \beta}{C - c}$$

$$\theta = \theta_0 e^{\frac{1}{E} \int_{t_0}^t \frac{p_0 v_0 \alpha \beta}{C - c} dt}$$

Ces formules sont générales ; toutefois elles supposent que les formules de dilatation du corps à volume constant ou à pression constante sont identiques.

Températures absolues  
en fonction des indications  
d'un thermomètre à gaz.

Appliquons maintenant les résultats précédents à la détermination des températures absolues à l'aide des gaz.

Pour un gaz tel que l'air, les formules (1)' et (2)' (page 48) sont applicables ; alors  $p$  désigne la force élastique du gaz.

Dans ce cas particulier, on peut exprimer  $l$  en fonction de  $p$ .

En effet, on a démontré précédemment (page 49) la formule générale,

$$l = \frac{C - c}{\frac{\partial v}{\partial t}}$$

mais en désignant par  $T$  l'indication du thermomètre à air, on a d'après les lois de Mariotte et de Gay Lussac la relation

$$p v = p_0 v_0 (1 + \alpha T)$$

Prendons les dérivées des deux membres par rapport à  $\bar{E}$ , c'est-à-dire en supposant  $p$  constante.

$$\text{On a } p \frac{\partial v}{\partial T} = p_0 v_0 \alpha \frac{\partial T}{\partial T}$$

$$\text{d'où } \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{p_0 v_0 \alpha}{p} \frac{\partial T}{\partial T}$$

mais l'indication  $T$  du thermomètre à air est évidemment fonction de l'indication  $t$  du thermomètre quelconque. Donc

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{dT}{dt}$$

$$\text{Donc } l = \frac{(c-c)p}{p_0 v_0 \alpha} \frac{1}{\frac{dT}{dt}}$$

Substituons cette valeur dans l'expression (2)' de la température absolue, il viendra

$$\theta = \theta_0 e^{\frac{1}{2} \int_{t_0}^t \frac{\partial p}{\partial T} \frac{p_0 v_0 \alpha}{(c-c)p} \frac{dT}{dt} dt}$$

mais on a démontré (page 12) la relation approchée

$$E = \frac{p_0 v_0 \alpha}{c-c}$$

La formule précédente se réduit donc à

$$\theta = \theta_0 e^{\int_{t_0}^t \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \frac{dT}{dt} dt}$$

Si, en particulier, on détermine les températures  $t$  à l'aide du thermomètre à air à volume constant on a  $T = t$

$$\text{d'où } \frac{dT}{dt} = 1$$

$$\text{Donc } \theta = \theta_0 e^{\int_{t_0}^t \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} dt}$$

$$\text{Mais } \int_{t_0}^t \frac{\partial p}{\partial T} dt = L \frac{p}{p_0}$$

$$\text{Donc } \theta = \theta_0 e^{L \frac{p}{p_0}}$$

$$\text{or } e^{L \frac{p}{p_0}} = \frac{p}{p_0}$$

$$\text{Donc } \theta = \frac{p}{p_0} \theta_0$$

$$\text{ou } \theta = p \times C^{\frac{p}{p_0}} \text{ pour } v = C^{\frac{p}{p_0}}$$

Les valeurs de  $p$  correspondantes sont à un facteur constant près  $(1 + \alpha T)$  Donc

$$\theta = (1 + \alpha T) \times \text{Const.}$$

Donc les températures absolues sont proportionnelles au binôme de dilatation relatif aux gaz.

Le facteur constant est arbitraire; on le prend égal à  $\frac{1}{\alpha}$ .

$$\text{Alors } \theta = \frac{1}{\alpha} (1 + \alpha T) = \frac{1}{\alpha} + T.$$

$$\text{Or } \frac{1}{\alpha} = 273 \text{ environ}$$

$$\text{Donc } \theta = 273 + T.$$

Remarques relatives

à la détermination  
des températures absolues  
au moyen des gaz.

On obtient ainsi une expression simple des températures absolues en fonction des indications du thermomètre à air.

Toutefois il faut se rappeler que cette expression n'est qu'approchée. Elle suppose en effet 1.° que le gaz obéit rigoureusement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, ce qui n'est pas vrai. 2.° que la formule  $E = \frac{p_0 v_0 \alpha}{C - c}$  est exacte. Or on a remarqué lors du principe de l'équivalence que cette formule n'était qu'approchée; la formule rigoureuse serait  $E = \frac{p_0 v_0 \alpha}{C - c + x}$ ,  $x$  étant la chaleur absorbée par la décompression brusque du gaz quand on augmente le volume 1 de  $\alpha$ .

La formule  $E = \frac{p_0 v_0 \alpha}{C - c}$  n'est vraie que si l'on fait abstraction du travail intérieur du gaz. En négligeant  $x$ , comme on le verra plus loin dans l'étude des gaz réels, on commet une erreur de  $1/500$  à laquelle s'ajoute, dans la question actuelle, celle qui provient de la loi de Mariotte.

Ces restrictions étant faites, on pourra prendre comme valeur de la température absolue l'expression  $273 + T$ ,  $T$  étant la température du thermomètre à air à volume constant; il faut toutefois se bien garder de croire que ce soit là une définition de la température absolue.

Remarque générale.

On fait souvent cette confusion de prendre comme définition d'une quantité une valeur approchée de cette quantité. On ne retrouve plus alors ses propriétés générales. On a une approximation suffisante au point de vue pratique, mais qui ne peut remplacer la définition théorique.

## Fonction de Carnot

Définition de la  
fonction de Carnot.

Considérons une machine thermique qui travaille entre deux températures déterminées; elle a un rendement qui varie dans le même sens que l'intervalle des températures; le rendement diminue et s'annule en même temps que l'intervalle des températures.

Soient  $t$  et  $t + dt$  les températures entre lesquelles fonctionne la machine; le rendement  $\frac{dQ}{Q}$  est infiniment petit.

Formons le quotient  $\frac{dQ}{Q} : dt$

$$\text{ou } \frac{\frac{dQ}{Q}}{dt}$$

C'est la dérivée du rendement par rapport à la température; c'est encore le rendement relatif à un intervalle de températures de  $1^\circ$ . Ce rendement rapporté à  $1^\circ$  d'intervalle a reçu le nom de fonction de Carnot, désignons-la par  $C_t$ . On a :

$$C_t = \frac{d\mathcal{E}}{dt}$$

### Propriétés de la fonction de Carnot

#### Propriétés

1: La fonction de Carnot est indépendante de la nature du corps soumis à la transformation. En effet le rendement  $\frac{d\mathcal{E}}{dt}$  entre deux températures données est indépendant de la nature de la machine; c'est une conséquence du principe de Carnot.

2: La fonction de Carnot dépend de la température à laquelle on opère et du choix de l'échelle thermométrique.

En effet soit  $t'$  l'indication d'une autre échelle thermométrique, on aura :

$$C_{t'} = \frac{d\mathcal{E}}{dt'} = \frac{d\mathcal{E}}{dt} \frac{dt}{dt'} = C_t \frac{dt}{dt'}$$

Donc si l'échelle de températures  $t'$  n'est pas identique à l'échelle  $t$ ,  $C_{t'}$  est  $\neq C_t$ . Il y a alors un module, un coefficient de réduction pour passer de  $t$  à  $t'$ .

#### Relation entre les

températures absolues est l'inverse de la fonction de Carnot. Ce n'est qu'une proposition approchée et la fonction de Carnot. Pour le vérifier cherchons la relation entre la température absolue et la fonction de Carnot. On a

$$C_t = \frac{d\mathcal{E}}{dt}$$

Si on exprime la chaleur en thermies  $d\mathcal{E} = d\mathcal{Q}$  et la fonction de Carnot devient

$$C_t = \frac{d\mathcal{Q}}{dt}$$

Or on sait que  $\mathcal{Q}$  est proportionnel à  $\theta$ ; c'est la définition même de  $\theta$ , donc

$$\frac{d\mathcal{Q}}{d\theta} = \frac{\mathcal{Q}}{\theta} \quad \text{d'où} \quad C_t = \frac{d\mathcal{Q}}{dt} = \frac{d}{dt} (\mathcal{L}\theta)$$

Donc la fonction de Carnot n'est pas  $\frac{1}{\theta}$ ; pour qu'elle se réduise à  $\frac{1}{\theta}$ , il faut en il suffit que  $\frac{d\theta}{dT} = 1$ . Pour cela, il faut qu'on ait pris pour échelle thermométrique celle des températures absolues (à une constante près).

Mais on ne peut prendre  $\frac{1}{\theta}$  pour définition de la température absolue, car pour former  $\frac{1}{\theta}$ , il faut déjà avoir les températures  $\theta$ .

Donc la proposition énoncée est vraie, si on la précise; mais, si on s'en servait pour définir les températures absolues, on ferait un cercle vicieux.

La température absolue s'exprime d'ailleurs facilement à l'aide de la fonction de Carnot. De l'équation

$$\frac{d\theta}{dT} = C_T$$

on tire en intégrant -

$$\theta = \theta_0 e^{\int_{T_0}^T C_T dT}$$

Expression générale de la fonction de Carnot.

Expression analytique  
de la fonction  
de Carnot.

La température absolue pouvant s'exprimer au moyen des indications d'un thermomètre quelconque, il en est de même de la fonction de Carnot qui est une fonction de la température absolue.

Dans l'équation (1) (page 46) supposons que  $x$  représente l'indication  $t$  d'un thermomètre quelconque. On a

$$C_T = \frac{d\theta}{dT} = \frac{1}{\theta} \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial T}{\partial y} \right)$$

Ce n'est autre chose que l'expression sous le signe  $\int$  dans la valeur de  $\theta$ .

Si on se reporte à la détermination de la température absolue au moyen des gaz, on voit que l'on a (page 49)

$$C_T = \frac{1}{E} \frac{p_0 v_0 \alpha \beta}{c - c}$$

Utilité de la fonction  
de Carnot.

La fonction de Carnot se prête facilement à la vérification expérimentale du principe de Carnot.

Le rendement est indépendant de la nature de la machine, donc  $C_T$  est constant et indépendant de la nature du corps qui se transforme. Il suffit pour le démontrer de vérifier que  $C_T$  est constant pour un certain nombre de machines.

Physique Math. N° 7.

Pour cela on calcule le rendement d'une machine à vapeur entre  $99^\circ$  et  $100^\circ$  au moyen de données relatives à la vapeur d'eau. Le même calcul fait pour la vapeur d'alcool a donné à Carnot sensiblement le même nombre.

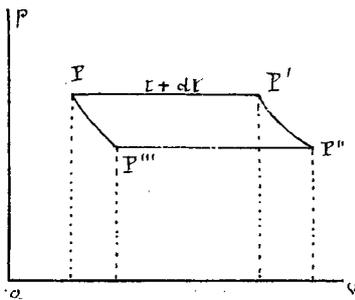
Carnot manquait de données numériques ; il n'a pu prendre que ces deux corps et l'air.

Depuis, la vérification a été étendue par Clapeyron à la vapeur d'éther et par Sir William Thomson à l'essence de térébenthine.

Dans le cas où l'on prend un thermomètre à vapeurs saturées, on a :

$$C_T = \frac{1}{\ell} \frac{dp}{dT}$$

On peut le voir directement. Supposons que le liquide se vaporise à la température constante  $t + dt$  ; le point P se déplace de P en P' sur une horizontale.



Puis on refroidit à  $t^\circ$  de P' en P''. On comprime à la température  $t$  de P'' en P''' et on revient en P. Supposons que le passage de PP' à sa parallèle P''P''' se fasse suivant des adiabatiques, ou si l'on veut, par des cycles de forme quelconque mais infiniment petits.

Le rendement est  $\frac{d\mathcal{E}}{Q}$

$$\text{Or } d\mathcal{E} = \text{aire } PP'P''P''' = \Delta v dp.$$

$$\text{D'autre part } Q = \ell \Delta v,$$

$$\text{Alors } \frac{d\mathcal{E}}{Q} = \frac{\Delta v \cdot dp}{\ell \Delta v} = \frac{dp}{\ell}$$

$$\text{d'où } C_T = \frac{d\mathcal{E}}{d\mathcal{E}} = \frac{dp}{\ell}.$$

Pour la vérification, on pourra prendre comme valeur approchée de  $\frac{dp}{dT}$  les différences premières des tensions maxima fournies par les tables. Il est donc indifférent de prendre un liquide qui est peu volatil, ou qui l'est beaucoup.

On a trouvé pour définir la température absolue la formule (p. 49).

$$\frac{\partial \theta}{\partial T} = \frac{1}{E} \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial T}$$

$$\frac{1}{E} \int \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial T} dt.$$

$$\text{ou } \theta = \theta_0 e$$

Cette expression est tout à fait générale on en tire

$$C_T = \frac{\partial \theta}{\partial T} = \frac{1}{E} \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial T}$$

Appliquons aux gaz parfaits, définis par la formule

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

$$\text{On aura } \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p_0 v_0 \alpha}{v}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{p_0 v_0 \alpha}{p}$$

$$\text{De plus } E = \frac{p_0 v_0 \alpha}{C-c}, \text{ d'où } \frac{1}{E} = \frac{C-c}{p_0 v_0 \alpha}$$

$$\text{Donc } C_t = \frac{C-c}{p_0 v_0 \alpha} \cdot \frac{p_0 v_0 \alpha}{p} \cdot \frac{p_0 v_0 \alpha}{v} \cdot \frac{1}{C-c}$$

$$\text{ou } C_t = \frac{p_0 v_0 \alpha}{pv} \alpha = \frac{\alpha}{1 + \alpha t} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + t} = \frac{1}{273 + t}$$

$$\text{or } \theta = \theta_0 e^{\int_{t_0}^t C_t dt} \quad (\text{p. 53})$$

$$\int C_t dt = L(273 + t)$$

$$\theta = \theta_0 e^{\log. 273 + t} \quad \theta = \theta_0 (273 + t).$$

Si on prend  $\theta_0 = 1$ , on a  $\theta = 273 + t$ .

Le zéro absolu  
n'existe pas.

En parlant des températures absolues, on n'a pas parlé de zéro absolu. En effet il n'y a pas de zéro absolu.

On a défini les températures absolues comme proportionnelles aux quantités de chaleur mises en jeu dans une machine thermique. La suite des températures absolues est comme la suite des nombres proportionnels en chimie, où l'on n'a pas besoin de considérer un corps d'équivalent nul. Rien d'ailleurs n'autorise à penser que le zéro absolu existe réellement.

Soient  $t$  et  $t'$  deux températures entre lesquelles fonctionne une machine. On a les quantités correspondantes

$$\begin{array}{cc} Q & Q' \\ \theta & \theta' \end{array}$$

Par définition  $\frac{\theta'}{\theta} = \frac{Q'}{Q}$ , on peut concevoir que ce rapport tende vers zéro.

Le zéro absolu serait alors une température telle que le condenseur ne recevrait rien et qu'on utiliserait toute la chaleur prise à la chaudière.

Dans ces conditions le condenseur ne se réchaufferait pas pour le jeu de la machine.

Mais le zéro absolu ainsi défini ne peut être atteint. En effet tous les moyens connus de refroidissement, volatilisation, décompression,

phénomène Peltier refroidissement d'une soudure sont réversibles. Un phénomène de refroidissement faisant partie d'un cycle réversible ne peut abaisser la température du corps jusqu'au zéro absolu; il peut l'abaisser indéfiniment de plus en plus sans jamais arriver à la limite.

S'il en était autrement, en prenant ce corps comme condenseur, puis un corps quelconque comme chaudière, on aurait une machine thermique; si on le fait fonctionner à contre marche de façon que le condenseur fournisse de la chaleur pour produire du travail, on a  $\frac{Q'}{Q} = \varepsilon$ . A mesure que le se refroidit, la fraction précédente diminue; l'efficacité de chaque coup de piston va en diminuant et la limite ne peut être atteinte qu'asymptotiquement au bout d'un nombre infini d'opérations.

---

## Application des principes. de la Thermodynamique.

---

Conditions nécessaires

pour qu'on puisse appliquer

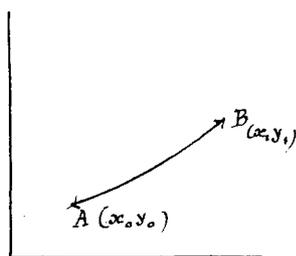
les principes

sous leur forme analytique

Les conditions analytiques qui résultent des principes de la thermodynamique ne sont applicables que lorsque la série des transformations forme un cycle fermé et réversible. En effet pour qu'on puisse appliquer le principe de l'équivalence, le cycle doit être fermé; pour l'application du principe de Carnot le cycle doit être réversible.

Ces deux conditions à satisfaire entraînent une autre au point de vue analytique. L'état d'un corps soumis à une série de transformations est défini par certaines quantités, telles que son volume, sa température, la pression qu'il supporte etc... Parmi ces grandeurs les unes étant considérées comme variables indépendantes, les autres seront des fonctions de ces variables.

Un corps dont l'état ne dépendrait que d'une seule variable indépendante ne peut parcourir un véritable cycle. Si  $x$  et  $y$  définissent l'état du corps, et que  $x$  soit la variable indépendante,  $y$  est fonction de  $x$ ; le corps partant de l'état initial  $A(x_0, y_0)$  passe par une série de transformations représentées par la courbe  $AB$ .



Pour chaque valeur d' $x$ , la valeur d' $y$  est déterminée. Pour fermer le cycle, le point représentatif devrait revenir de B ( $x_1, y_1$ ) en A ; mais les valeurs de  $x$  et par suite celles de  $y$  seraient exactement les mêmes que dans le premier cas ; elles seraient seulement disposées dans l'ordre inverse. On n'aurait donc pas un véritable cycle mais deux séries

de phénomènes inverses telles que l'effet de la première soit exactement détruit par la seconde ; au contraire dans le cas où l'état du corps dépend de deux variables indépendantes, nous avons vu qu'on pouvait avoir des cycles fermés.

Application  
des principes  
fondamentaux.

Lorsque les conditions précédentes (cycle fermé et réversible) sont satisfaites, on applique les principes de la thermodynamique de la manière suivante :

### 1° Principe de l'équivalence

On forme l'expression

$$dU = dE - E d\vartheta$$

et on exprime qu'elle est une différentielle exacte.

### 2° Principe de Carnot.

On forme l'expression  $\frac{dQ}{\theta}$  et on écrit également que c'est une différentielle exacte.

## Exemples d'applications.

Prenons pour variables le volume et la température d'un corps.

Supposons par exemple que l'on prenne de l'eau, qu'on la comprime brusquement pour qu'elle ne perde pas de chaleur. Elle s'échauffe adiabatiquement. Cherchons la relation théorique entre l'échauffement et la compression. Cette question a été étudiée par l'expérience ; nous pourrions en comparer les résultats à la théorie.

1° Principe de l'équivalence - On a

$$dE = p dv \quad dQ = c dt + l dv$$

$$\text{d'où } dU = (E\theta - p) dv + E c dt$$

Le premier principe donne la condition

$$\frac{\partial (E\theta - p)}{\partial \theta} = \frac{\partial (E c)}{\partial v}$$

$$\text{ou } \frac{\partial p}{\partial T} = E \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} - \frac{\partial c}{\partial v} \right) \quad (1)$$

2° Principe de Carnot - On a  $\frac{dQ}{\theta} = \frac{c dt}{\theta} + \frac{l dv}{\theta}$

d'où la condition

$$\frac{\partial \left( \frac{c}{\theta} \right)}{\partial v} = \frac{\partial \left( \frac{l}{\theta} \right)}{\partial \theta}$$

Si nous supposons que nous prenions l'échelle thermométrique d'un thermomètre à gaz dans l'intervalle où elle coïncide avec l'échelle des températures absolues, on a  $\theta = t + c^{\text{te}}$ , alors la seconde condition devient

$$\frac{1}{\theta} \frac{\partial c}{\partial v} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{l}{\theta^2}$$

ou encore

$$l = \theta \left( \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial v} \right) \quad (2)$$

Conséquences des équations (1) et (2)

Equation de Thomson

$$l = \frac{\theta}{E} \frac{\partial p}{\partial t}$$

I Equation de Thomson - Si nous comparons (1) et (2) en remplaçant dans (2) le binôme  $\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial v}$  par sa valeur  $\frac{1}{E} \frac{\partial p}{\partial t}$  tirée de (1) nous obtenons

$$l = \frac{\theta}{E} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (3)$$

formule connue sous le nom d'équation de Thomson.

Chaleur latente de dilatation.

II Mesure de la chaleur latente de dilatation  $l$ .

Supposons que l'on maintienne un corps à un volume constant à la température  $t$ , il supportera une pression  $p$ .

$t+1$  " "  $p_1$ .

$t+2$  " "  $p_2$ .

Les différences premières  $p_1 - p$ ,  $p_2 - p_1$ ,  $p_3 - p_2$ , etc représentent les accroissements de  $p$  lorsque, le volume restant constant, on fait varier la température. Ce sont donc les valeurs de  $\Delta p$  et par suite ce sont des approchées de  $\frac{\partial p}{\partial t}$ . Si on les multiplie par  $\frac{\theta}{E}$  on aura  $l$ .

D'ailleurs la quantité  $l$  est souvent mesurable directement; pour s'en rendre compte, il suffira de se rappeler que  $l$  est la chaleur latente correspondant au changement de volume de l'unité de volume d'un corps à température constante. Or cette chaleur latente peut être déterminée, par exemple, si on opère sur de l'eau, sur une vapeur saturée, sur un mélange de vapeur saturée sur un mélange de vapeur saturée et de liquide. Dans ces cas, l'expérience donnera pour  $l$  une valeur qui, comparée avec la valeur calculée par la formule de Thomson permettra de vérifier les conséquences de notre théorie.

## Vérifications expérimentales de la formule de Thomson

Phénomènes thermiques  
résultant de la  
compression.

Soit un corps quelconque, une masse d'eau par exemple; imaginons que nous la comprimions dans une enceinte imperméable à la chaleur. La transformation étant adiabatique on a

$$dq = 0 \quad \text{ou} \quad c dt + l dv = 0$$

ou comme dans la réalité les variations de volume et de température sont très petites et non infiniment petites,,

$$c \Delta t + l \Delta v = 0$$

$$\text{d'où } \Delta t = - \frac{l}{c} \Delta v.$$

En vertu de l'équation de Thomson, cette relation devient

$$\Delta t = - \frac{1}{c} \frac{\theta}{E} \frac{\partial P}{\partial E} \Delta v \quad (4).$$

Vérifications  
qualitatives.

La quantité  $l = \frac{\theta}{E} \frac{\partial P}{\partial T}$  peut être positive ou négative. Le facteur  $\frac{\theta}{E}$  est toujours positif; quant à  $\frac{\partial P}{\partial T}$ , son signe est variable comme celui de  $l$ . Si le corps se dilate par la chaleur, on a  $l > 0$ ; si le corps se contracte par l'action de la chaleur, comme l'eau au-dessous de  $4^\circ$ , on a  $l < 0$ .

Ceci posé, si  $l$  est  $> 0$  (corps se dilatant sous l'action de la chaleur) à une compression ( $\Delta v < 0$ ) correspond un échauffement ( $\Delta t > 0$ ); si  $l$  est  $< 0$  (corps se contractant par la chaleur) à une compression ( $\Delta v < 0$ ) correspond un refroidissement ( $\Delta t < 0$ ).

Cette conséquence est facile à vérifier qualitativement par l'expérience.

Loi générale

Le résultat auquel nous venons d'arriver peut d'ailleurs être présenté sous forme d'une loi très générale simple, analogue à la loi de Lenz pour les courants induits. Voici cette loi:

« Lorsqu'on agit mécaniquement sur un corps placé dans une  
« enceinte imperméable à la chaleur, le phénomène thermique qui en  
« résulte est d'un sens tel que le changement de température correspon-  
« dant tend à s'opposer à la continuation de l'action mécanique. »

Par exemple, si l'on comprime un corps et que sa température s'élève, l'élévation de température tend à produire un accroissement de volume, effet contraire à celui de l'action mécanique.

Vérifications quantitatives  
Difficultés.

La vérification expérimentale de la formule de Thomson au point de vue quantitatif est plus délicate. La mesure directe du coefficient

de dilatation à volume constant  $\frac{\partial p}{\partial t}$  n'est possible que dans le cas des gaz. De plus la mesure de  $\Delta v$  est toujours incertaine; si, par exemple, on opère sur un liquide, la variation de volume du liquide dépend essentiellement de la variation de volume de l'enveloppe. Il est plus facile de mesurer les variations de pression; aussi modifierons-nous la formule (4) pour introduire la pression comme variable.

La chaleur à fournir pour une transformation élémentaire est

$$dQ = C dt + b dp$$

en prenant  $t$  et  $p$  comme variables indépendantes. Si la compression est effectuée dans une enceinte imperméable à la chaleur, on a  $dQ = 0$

$$\text{ou } C dt + b dp = 0$$

ou mieux pour se trouver dans les conditions des expériences

$$C \Delta t + b \Delta p = 0$$

$$\text{d'où } \Delta t = -\frac{b}{C} \Delta p$$

$$\text{D'ailleurs } dQ = c dt + l dv = C dt + b dp$$

$$\text{ou } dv = \frac{\partial v}{\partial t} dt + \frac{\partial v}{\partial p} dp$$

$$\text{Donc } (c + l \frac{\partial v}{\partial t}) dt + l \frac{\partial v}{\partial p} dp = C dt + b dp$$

$$\text{d'où } b = l \frac{\partial v}{\partial p}$$

$$\text{On en déduit } \Delta t = -\frac{l}{C} \frac{\partial v}{\partial p} \Delta p$$

ou en remplaçant  $l$  par sa valeur tirée de l'équation de Thomson

$$\Delta t = -\frac{1}{E} \frac{\theta}{C} \frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial p} \Delta p$$

$$\text{ou finalement } \Delta t = \frac{+\theta}{E C} \frac{\partial v}{\partial t} \Delta p \quad (5) \quad ^{6)}$$

<sup>6)</sup> On est conduit à la formule (5) en se servant de la relation

$$\frac{\partial p}{\partial t} \cdot \frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{\partial v}{\partial t}$$

Pour établir cette relation, il faut se rappeler que des trois variables  $p, v, t$ , deux seulement sont indépendantes; la troisième est liée aux deux premières par la relation  $f(p, v, t) = 0$

De cette équation on tire

$$\frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial v} dv + \frac{\partial f}{\partial t} dt = 0$$

En supposant successivement que l'on donne une valeur constante à chacune des variables, les dérivées partielles  $\frac{\partial v}{\partial t}, \frac{\partial v}{\partial p}, \frac{\partial p}{\partial t}$  sont données par

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial t}}{\frac{\partial f}{\partial v}}$$

Les quantités qui entrent dans le second membre de cette formule peuvent être déterminées directement par l'expérience.

Application à l'étude de la compression des liquides.

Expériences de Regnault

Regnault a le premier tenté la mesure du dégagement de chaleur qui accompagne la compression des liquides. Il employait pour évaluer  $\Delta t$  une petite pile thermoélectrique composée de couples fer et cuivre dont un des pôles plongeait dans le liquide à comprimer et dont l'autre était maintenu dans un vase plein d'eau à une température déterminée; il avait constaté qu'une compression subite de dix atmosphères n'était accompagnée d'aucun dégagement de chaleur sensible. Ce résultat ne peut infirmer la théorie, car si on calcule la valeur  $\Delta t$  correspondant à l'expérience, on trouve qu'elle est inférieure à la limite de sensibilité du galvanomètre.

Expériences de Joule

Joule a résolu la question en se servant d'un appareil qui lui permettait d'employer des pressions beaucoup plus considérables et d'amplifier les déviations du galvanomètre par une méthode de multiplication. Le liquide soumis à l'expérience était renfermé dans un vase de cuivre de 30 centimètres de haut sur 10 centimètres de large; ce piézomètre communiquait à sa partie supérieure avec un cylindre de 35 millimètres de diamètre intérieur, fermé par un piston qu'on chargeait de poids à volonté. Les variations de température étaient données par un soudure thermoélectrique fer-cuivre placée au centre du vase. Le galvanomètre était à aiguille astatique; on augmentait encore sa sensibilité en disposant à quelque distance de l'aiguille un aimant agissant en sens contraire de l'action

$$\frac{\partial v}{\partial p} = - \frac{\frac{\partial s}{\partial p}}{\frac{\partial s}{\partial v}}$$

$$\frac{\partial v}{\partial p} = - \frac{\frac{\partial s}{\partial t}}{\frac{\partial s}{\partial p}}$$

$$\text{d'où } \frac{\partial v}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\frac{\partial s}{\partial p}}{\frac{\partial s}{\partial v}} \cdot \frac{\frac{\partial s}{\partial t}}{\frac{\partial s}{\partial p}} = \frac{\frac{\partial s}{\partial t}}{\frac{\partial s}{\partial v}} = - \frac{\partial v}{\partial t}$$

(1) Joule - Philosophical Transactions, Année 1859 t. CXLIX p. 193. Mémoires de Joule (Société de physique de Londres) tome I p. 474.

terrestre, on rendait d'ailleurs cette sensibilité aussi grande que l'on voulait en modifiant la résistance du circuit du galvanomètre. L'influence perturbatrice des courants d'air était évitée par une disposition qui permettait de faire le vide dans la cloche du galvanomètre. Enfin Joule opérait de façon à amplifier les déviations de l'aiguille, chaque fois que dans ses oscillations l'aiguille repassait au zéro on produisait une nouvelle compression de façon à augmenter l'effet thermique.

Avant de donner les résultats des expériences de Joule, nous parlerons de quelques corrections dont le célèbre physicien anglais a cru devoir s'occuper. La déviation du galvanomètre pouvait être due, non seulement à l'échauffement du liquide comprimé, mais aussi à une variation des propriétés thermoélectriques de la soudure sous l'influence de la pression. Joule s'en est assuré qu'il n'en était rien. (1)

De plus, la compression du liquide produisait une dilatation de l'enveloppe de cuivre laquelle est accompagnée d'un phénomène thermique. Joule montra que ce phénomène accessoire ne pouvait fausser les résultats qu'il obtenait. Pour cela, il chauffa brusquement l'enveloppe et chercha le temps nécessaire pour que la perturbation thermique qui en résultait arrivât au centre où était placée la soudure. Il fallait pour cela un temps très considérable, beaucoup plus long que celui qui était nécessaire aux mesures.

Résultats. — Joule a opéré successivement sur l'eau et sur l'huile de baleine.

Pour l'eau, la pression  $\Delta p$  avait une valeur égale à 26 <sup>Kil.</sup> par centimètre carré. Le tableau suivant donne pour chacune des valeurs de  $\theta$  les valeurs de  $\Delta t$  observées et calculées d'après la formule (5).

| $\theta$ initial du liquide. | $\Delta t$ observé | $\Delta t$ calculé |
|------------------------------|--------------------|--------------------|
| 1°. 20                       | - 0°. 0083         | - 0, 0071          |
| 5°. "                        | + 0°. 0044         | + 0, 0021          |
| 11°. 69                      | + 0°. 0205         | + 0, 0197          |
| 30°. "                       | + 0°. 0544         | + 0, 0563          |

(1) Voir Verdet. Théorie mécanique de la chaleur t I p. 210.

Les nombres obtenus vont en croissant à mesure que la température s'élève ; on s'en rend aisément compte, en remarquant que l'eau est de plus en plus dilatable quand la température s'élève ; par suite  $\frac{dv}{dt}$  va en croissant avec  $t$ .

Joule a exécuté une autre série d'expériences sur l'huile de baleine ; pour la même pression  $\Delta p = 26^{\text{K}} \cdot 19$  par centimètre carré, il a obtenu

| $\theta$ initial du liquide. | $\Delta t$ observé | $\Delta t$ calculé |
|------------------------------|--------------------|--------------------|
| $16^{\circ} 27$              | $0^{\circ} . 2633$ | $0^{\circ} . 2837$ |

Les variations de température produites par la compression sont d'autant plus grandes que les corps sont plus dilatables ; elles ont donc leur plus grande valeur pour les gaz réels, ou encore pour les liquides comprimés.

#### Compression des solides.

Les formules (1) et (2) (pages 57 et 58) sont applicables à tous les corps. Nous avons vu comment on pouvait comparer l'expérience à la théorie dans le cas des liquides. Il n'en est pas de même des solides ; les formules (1) et (2) s'appliquent bien à chaque élément de volume du corps solide ; mais on ne peut les étendre à la masse totale, car on ignore absolument quelle est la loi qui relie la pression et le volume du corps, loi qui probablement est variable avec la position de l'élément dans la masse du solide.

Effets thermiques  
dus à la traction  
des solides.

Nous allons toutefois traiter un cas particulier accessible à l'expérience :

soit un fil d'une matière solide extensible, de forme cylindrique. Supposons qu'on y suspende des poids variables, de façon à changer la traction à laquelle il est soumis.

soit  $x$  la longueur du fil qui pèse l'unité de poids. Lorsque la traction varie de  $\Delta p$ , le fil s'allonge de  $\Delta x$ , et sa température varie de  $\Delta t$ .

Prenez comme variables indépendantes la longueur  $x$  et la température  $t$ . Pendant l'allongement une quantité de chaleur  $dQ$  est absorbée.

$$\text{On a } dQ = c dt + l dx$$

$c$  étant la chaleur spécifique du fil à longueur constante,  $l$  la chaleur

latente d'élongation du fil.

$$\text{D'ailleurs } d\varepsilon = -p dx.$$

Les valeurs de  $d\varepsilon$  et de  $d\varrho$  sont comparables aux formules établies précédemment (page 57)

Il suffit de changer  $v$  en  $x$  et  $p$  en  $-p'$ . L'application des deux principes nous donne alors

$$-\frac{\partial p'}{\partial t} = E \left( \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1)$$

$$\text{et } l = \theta \left( \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2)$$

Ces équations combinées nous donnent une équation analogue à l'équation de Thomson

$$l = - \frac{\theta}{E} \frac{\partial p}{\partial t}$$

Les résultats relatifs au signe de  $l$  sont les mêmes que ceux établis précédemment. On peut encore les résumer dans une loi analogue à la loi de Lenx.

Les fils métalliques s'allongent toujours sous l'action de la chaleur. Lorsqu'on les étire de façon à les allonger, le phénomène thermique qui se produit est tel qu'il tende à s'opposer à la continuation de l'action mécanique, donc le fil se refroidit.

Le caoutchouc, convenablement tendu présente une propriété contraire. Lorsqu'on l'échauffe, il se raccourcit; le phénomène thermique qui accompagne la traction est donc un échauffement.

En se raccourcissant, le caoutchouc se refroidit.

Ces conséquences théoriques ont été vérifiées expérimentalement par Joule. Joule (1) a opéré sur des barreaux de différentes substances (fer, acier, fonte, cuivre, plomb, gutta serena, bois divers), avec un dispositif analogue à celui que nous avons décrit à propos des expériences d'Edlund.

Il a fait aussi de nombreuses expériences pour vérifier les phénomènes particuliers présentés par le caoutchouc et qui avaient été signalés pour la première fois par Gough (2).

(1) Joule ... Philosophical Transactions - Année 1859 t. CXLIX p. 1859 et Mémoires de la Société de Physique de Londres t. 1<sup>er</sup> p. 413

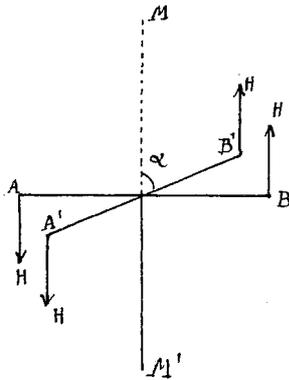
(2) Gough. Journal de Nicholson t. XIII. p. 305.

## Application au magnétisme.

Influence de la température sur le magnétisme d'une aiguille aimantée.

Variation de l'aimantation avec la température.

Soit une aiguille aimantée,  $\lambda$  la distance de ses pôles ;  $\mu$  la quantité de magnétisme que possède chacun d'eux. Le moment magnétique de l'aiguille est  $\mu \lambda$ . Si l'on désigne par  $H$  la composante horizontale du champ magnétique terrestre, le moment du couple qui tend à orienter l'aiguille dans un plan horizontal est  $H \mu \lambda$ . Si la ligne des pôles fait un angle  $\alpha$  avec le plan du méridien magnétique  $M M'$  le moment du couple directeur est  $H \mu \lambda \sin. \alpha$ .



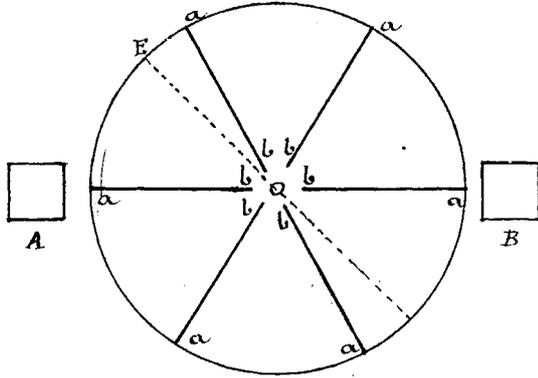
Divers physiciens parmi lesquels il faut citer Gilbert (1600) Coulomb (1806) et plus récemment Gauguin (1878) <sup>(1)</sup> ont observé que si la température varie entre certaines limites, l'aimantation varie aussi. La quantité de magnétisme prise par un barreau aimanté est donc fonction de sa température.

Machine thermomagnétique.

Ces variations d'aimantation sont d'ailleurs assez intenses pour qu'on ait pu construire une machine thermomagnétique où l'on recueille du travail en utilisant l'action de la chaleur sur les aimants. — On s'appuie pour cela sur ce fait que le magnétisme d'un barreau d'acier diminue quand on élève sa température. Ceci étant, soit un aimant à la température ambiante  $t$ ; la ligne de ses pôles fait primitivement un angle  $\alpha$  avec le plan du méridien magnétique, l'aimant revient à sa position d'équilibre sous l'influence des forces magnétiques, en produisant un travail  $\mathcal{E}$ . — Chauffons le barreau à la température  $T$ ; la quantité de magnétisme du barreau diminue; le couple directeur a vaincre pour imprimer au barreau la déviation primitive  $\alpha$  est

<sup>(1)</sup> Gauguin. — Sur les variations que subit l'aimantation d'un barreau d'acier quand on fait varier sa température (Journal de Physique. — Année 1878 — 1<sup>ère</sup> série t. VII p. 186).

inférieur au couple directeur de la première expérience ; pour reproduire cette déviation  $\alpha$  ; il faudra donc dépenser un travail  $\mathcal{E}' < \mathcal{E}$ . En résumé dans cette opération on a recueilli un travail  $\mathcal{E} - \mathcal{E}'$  positif. -



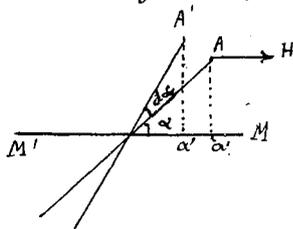
On peut associer un certain nombre de barreaux aimantés de manière à produire une rotation continue. L'action de la terre est alors remplacée par

l'action d'un gros aimant dont le pôle austral est figuré en A (à gauche de la figure) et le pôle boréal en B (à droite de la figure). Les aimants dont on fait varier la température sont portés par un disque mobile autour de son centre, ils sont figurés en  $ab$ . Si tous les aimants sont à la même température, dans la position de la figure, l'action répulsive du pôle A sur les pôles  $a$  sera annulée par la résistance de l'axe fixe  $o$ ; il en est de même pour l'action attractive de A sur les pôles  $b$ , de B sur les pôles  $a$ , et pour l'action répulsive de B sur les pôles  $b$ . Mais si l'on vient à placer une flamme en E, l'action de la chaleur aura pour effet de diminuer le magnétisme des barreaux échauffés ; donc l'action répulsive de A sur le pôle  $a$  chaud sera affaiblie ; le disque se mettra à tourner dans le sens de E vers A.

Le nombre des aimants  $ab$  est d'ailleurs quelconque, il peut être infini, ce qui revient à prendre un disque d'acier continu aimanté radialement.

Application  
des principes.

L'influence de la température sur l'aimantation étant ainsi dûment constatée, appliquons à notre étude les principes de la thermodynamique.



Évaluons le travail élémentaire  $d\mathcal{E}$  fourni lorsque l'aimant tourne d'un angle  $d\alpha$ . Ce travail est égal à la force  $H\mu$  multipliée par la projection  $aa'$  du déplacement sur la direction de la force. Or

$$aa' = d(\lambda \cos \alpha); \text{ donc}$$

$$d\mathcal{E} = H\mu d(\lambda \cos \alpha) = -H\mu \lambda \sin \alpha d\alpha$$

$$\text{D'ailleurs } d\varphi = c dt + l d\alpha$$

$c$ , étant la chaleur spécifique de l'aiguille à déviation constante;  $l$ , la quantité de chaleur à fournir à l'aiguille pour la faire dévier d'un angle égal à l'unité en maintenant sa température constante. Donc :

$$dU = d\mathcal{E} - E d\vartheta = -H\mu\lambda \sin\alpha d\alpha - E(c dt + l d\alpha)$$

$$\text{ou } dU = -E c dt - (E l + H\mu\lambda \sin\alpha) d\alpha$$

Le principe de l'équivalence donne

$$\frac{\partial (Ec)}{\partial \alpha} = \frac{\partial (H\mu\lambda \sin\alpha + El)}{\partial t} \quad (1)$$

D'autre part le principe de Carnot ( $d\mathcal{Q} =$  différentielle exacte) se traduit par :

$$\frac{\partial (\frac{c}{\theta})}{\partial \alpha} = \frac{\partial (\frac{l}{\theta})}{\partial t}$$

$$\text{d'où } \frac{l}{\theta} = \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial \alpha} \quad (2)$$

Cette équation peut être transformée si on tient compte de l'équation (1)

$$E \frac{\partial c}{\partial \alpha} = E \frac{\partial l}{\partial t} + \frac{\partial (H\mu\lambda \sin\alpha)}{\partial t}$$

$$\text{d'où } \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial \alpha} = -\frac{1}{E} \frac{\partial (H\mu\lambda \sin\alpha)}{\partial t}$$

L'équation (2) devient

$$l = \frac{\theta}{E} \frac{\partial (H\mu\lambda \sin\alpha)}{\partial t} = -\frac{\theta}{E} H \sin\alpha \frac{\partial (\mu\lambda)}{\partial t}$$

Si le moment magnétique  $\mu\lambda$  d'un barreau aimanté varie avec la température, la dérivée  $\frac{\partial (\mu\lambda)}{\partial t}$  n'est pas nulle, donc  $l \neq 0$ . En général le moment magnétique d'un barreau aimanté diminue quand la température s'élève; donc  $\frac{\partial (\mu\lambda)}{\partial t}$  est négatif, et par suite  $l$  est positif.

Il en résulte que si l'on déplace une aiguille aimantée à chaleur constante, on a

$$c dt + l d\alpha = 0$$

$$dt = -\frac{l}{c} d\alpha.$$

Donc lorsqu'on éloigne une aiguille aimantée du plan du méridien magnétique ( $d\alpha > 0$ ), l'aiguille se refroidit ( $dt < 0$ ). Si au contraire on la rapproche ( $d\alpha < 0$ ) l'aiguille se réchauffe ( $dt > 0$ ).

Il est à remarquer que dans le cas actuel la variation de température est encore telle qu'elle s'oppose à la continuation de l'action mécanique.

## II. Application à la capillarité

Influence des variations de température sur les phénomènes capillaires.

Constante capillaire.

Nous supposons connue l'équation qui donne le travail des forces capillaires.

On sait que la surface d'un liquide agit toujours comme une espèce de membrane tendue. Pour accroître la surface de  $dS$ , il faut vaincre la résistance des forces capillaires.

Le travail élémentaire à effectuer est donné par l'équation de Gauss.

$$d\mathcal{E} = -A dS$$

La quantité  $A$  est la constante capillaire. Ce coefficient varie avec la température.

Les conditions du phénomène dépendent donc de deux variables indépendantes  $S$  et  $t$ , de sorte que l'on peut poser

$$dQ = cdt + l dS$$

$c$  serait la chaleur spécifique à fournir au liquide pour élever sa température de  $1^\circ$  en maintenant sa surface constante.

$l$  serait la quantité de chaleur à fournir à l'unité de poids du liquide pour augmenter la surface d'une quantité égale à l'unité de surface.

$$\text{alors } dU = d\mathcal{E} - E dQ = -A dS - E dQ$$

$$\text{d'où } dU = -(A + El) dS - Ecdt.$$

Le principe de l'équivalence donne

$$\frac{\partial (A + El)}{\partial t} = \frac{\partial (Ec)}{\partial S} \quad (1)$$

Le principe de Carnot donne

$$\frac{\partial (\frac{c}{\theta})}{\partial S} = \frac{\partial (\frac{l}{\theta})}{\partial t} \quad (2)$$

En combinant ces deux équations, on arrive à un résultat analogue à l'équation de Thomson.

$$l = -\frac{\theta}{E} \frac{\partial A}{\partial t}.$$

## Conséquences

M. Wolf <sup>(1)</sup> a constaté qu'en général la constante capillaire allait en décroissant lorsque la température s'élevait. Donc  $\frac{\partial A}{\partial t} < 0$ . Donc  $l$  est  $> 0$ .

Il en résulte que si on ne fournit pas de chaleur à un liquide dont on fait croître la surface libre, sa température s'abaissera, car on a alors

$$dt = - \frac{l}{c} ds.$$

Pour l'eau, M. Wolf a trouvé que  $A = 0,007$  et diminue de  $\frac{1}{550}$  de sa valeur par degré. Donc  $\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{0,007}{550}$ . Il en résulte que si l'on fait varier la forme d'une surface d'eau de façon à produire un accroissement de surface de 1 mètre carré, on a une absorption de chaleur de  $\frac{1}{100.000}$  de calorie environ.

### III. Application des principes de la Thermodynamique à l'étude des gaz.

#### Définition des gaz parfaits

Les gaz parfaits n'ont aucune existence réelle. On les définit en supposant qu'ils obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac; leur volume, leur pression et leur température sont donc des grandeurs reliées par la formule

$$p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \quad (1)$$

On définit les températures en appliquant cette formule à l'air.

D'après les expériences de Regnault, pour des gaz dont les propriétés se rapprochent de celles des gaz parfaits, la chaleur spécifique à pression constante  $C$  est sensiblement constante; d'après de récentes expériences de M. Berthelot cette quantité serait susceptible de varier, mais dans tous les cas, cette variation est très faible. Quant à la chaleur spécifique sous volume constant, elle n'a été déterminée qu'indirectement et dans des limites assez restreintes de pression et de

<sup>(1)</sup> Wolf - Annales de Chimie et de Physique Année 3<sup>e</sup> série t XLIX p. 230.

température... On admet, plutôt qu'on ne démontre, que cette quantité  $c$ , est constante.

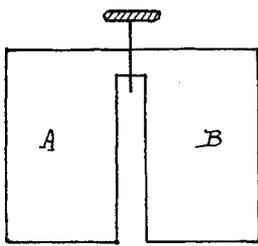
En résumé on a attribué aux gaz parfaits les propriétés suivantes

1° Ils obéissent à la formule :

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t).$$

2°  $C$  et  $c$  sont des constantes.

À ces propriétés, on peut en ajouter une autre qui résulte d'une expérience de Joule.



Un vase A étant plein de gaz, si on le fait communiquer avec un autre vase B dans lequel on a fait le vide, on n'observe pas de variation notable dans la température du gaz... Si on considère comme nulle cette variation de température, on pourra encore considérer cette propriété comme caractéristique des gaz parfaits.

Comme on le voit, les gaz parfaits n'ayant aucune existence réelle, on peut les définir par telle propriété que l'on veut; c'est une simple question de définition.

Application des principes aux gaz parfaits.

Admettons actuellement que les gaz parfaits sont définis par la formule (1) et appliquons leur les principes de la thermodynamique

$$\text{Formons } dU = dE - E dQ.$$

$$\text{or } dQ = cdT + l dv$$

$$dE = p dv$$

$$\text{donc } dU = (p - El) dv - E cdT.$$

Or nous avons établi la formule générale (page 49)

$$l = \frac{c-c}{\frac{\partial v}{\partial E}} \quad \left\{ \begin{array}{l} p \text{ et } E \text{ variables indép.} \\ \end{array} \right.$$

Dans le cas des gaz parfaits, on a en différentiant la formule (1) par :

$$p \frac{\partial v}{\partial T} = p_0 v_0 \alpha \quad \left( \begin{array}{l} \text{on prend la dérivée partielle} \\ \text{corps en vap. à } T \end{array} \right.$$

$$\text{d'où } l = \frac{c-c}{p_0 v_0 \alpha} p.$$

$$\text{et } dU = p \left[ 1 - E \frac{c-c}{p_0 v_0 \alpha} \right] dv - E cdT.$$

La condition d'intégrabilité qui exprime le principe de l'équivalence est

$$\left(1 - E \frac{c-c}{p_0 v_0 \alpha}\right) \frac{\partial p}{\partial t} = - E \frac{\partial c}{\partial v}$$

Si l'on admet que  $c$  est indépendant du volume  $v$  occupé par l'unité de poids du gaz, on a  $\frac{\partial c}{\partial v} = 0$ , donc

$$1 = E \frac{C-c}{p_0 v_0 \alpha}$$

$$\text{ou } E = \frac{p_0 v_0 \alpha}{C-c}$$

Nous avons déjà trouvé cette formule (page 12) en admettant que le travail intérieur dans la dilatation du gaz était nul. On voit ici qu'elle exprime la condition pour que  $c$  soit indépendant de  $v$ .

Appliquons maintenant le principe de Carnot. Nous aurons

$$\frac{\partial Q}{\theta} = \frac{c}{\theta} dt + \frac{l}{\theta} dv$$

$$\text{Or } \theta = 1 + t = \frac{1+\alpha t}{\alpha}$$

$$l = \frac{C-c}{p_0 v_0 \alpha} p, \quad p = \frac{p_0 v_0 (1+\alpha t)}{v}$$

$$\text{d'où } \frac{l}{\theta} = \frac{C-c}{v}$$

$$\text{donc } \frac{dQ}{\theta} = \frac{c\alpha}{1+\alpha t} dt + \frac{C-c}{v} dv$$

Le principe de Carnot donne alors la condition

$$\frac{\partial \left(\frac{c\alpha}{1+\alpha t}\right)}{\partial v} = \frac{\partial \left(\frac{C-c}{v}\right)}{\partial t}$$

$$\text{ou } \frac{\alpha}{1+\alpha t} \frac{\partial c}{\partial v} = \frac{1}{v} \frac{\partial (C-c)}{\partial t}$$

$$\text{Or } \frac{\partial c}{\partial v} = 0$$

$$\text{Donc } \frac{\partial (C-c)}{\partial t} = 0$$

Il faut que  $C-c$  soit indépendant de la température.

C'est là un résultat que nous avons vérifié par l'expérience. Les principes de la thermodynamique nous apprennent qu'il est une conséquence de la définition des gaz parfaits par la formule (1) et de la condition  $\frac{\partial c}{\partial v} = 0$

Vérifications expérimentales. Les résultats théoriques auxquels nous venons d'arriver

peuvent être soumis au contrôle de l'expérience. On a trouvé

$$dU = p \left[ 1 - E \frac{C-c}{p_0 v_0 \alpha} \right] dv - E c dt$$

Mais si l'on suppose  $c$  constant pour les gaz parfaits  $c$  indépendant du volume  $v$  occupé par l'unité de poids du gaz  $\frac{dc}{dv} = 0$ , le principe de l'équivalence donne

$$1 - E \frac{C-c}{p_0 v_0 \alpha} = 0$$

$$dU = - E c dt$$

ou pour une variation finie

$$\Delta U = E c (t_1 - t_2)$$

$t_1$  étant la température initiale.

$t_2$  la température finale.

Si la transformation a lieu sans que le gaz ait à surmonter de travail extérieur et sans qu'il y ait variation de chaleur, on a :

$$dU = d\mathcal{E} - E dQ = 0 \text{ car } d\mathcal{E} = 0 \text{ et } dQ = 0. \text{ Donc :}$$

$$\Delta U = E c (t_1 - t_2) = 0$$

$$\text{d'où } t_1 = t_2.$$

La transformation se fait alors sans variation de température. C'est comme nous l'avons vu le résultat auquel était arrivé Joule.

Les gaz réels ne sont pas des gaz parfaits.

En réalité, si l'on fait l'expérience avec un soin suffisant sur des gaz réels, on observe une variation de température par conséquent les gaz réels ne satisfont pas rigoureusement à toutes les conditions imposées aux gaz parfaits.

En résumé, nous conviendrons qu'un gaz parfait est un gaz qui obéit rigoureusement à la formule

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = p_0 v_0$$

Nous avons démontré qu'alors  $c$  et  $C-c$  étaient des constantes.

Transformations que peuvent subir des gaz parfaits.

Les gaz parfaits peuvent être soumis à deux séries de transformations remarquables.

1° Transformations à température constante ou isothermiques.

Transformations isothermiques.

Le point représentatif décrit une courbe qui est représentée par l'équation  $pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$  où  $p_0, v_0, \alpha, t$  sont des constantes.

Les lignes isothermes sont donc des hyperboles équilatères qui admettent les axes de coordonnées pour asymptotes.

Transformations  
adiabatiques

Transformations sans variation de chaleur  
ou adiabatiques.

$$\text{On a } d\vartheta = cdT + l dv = 0$$

$$\text{ou encore } \frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{c}{273+t} dT + \frac{C-c}{v} dv = 0$$

car  $\alpha = \frac{1}{273}$  et  $\frac{l}{\vartheta} = \frac{C-c}{v}$  (page 71).

On en déduit en intégrant ~

$$c \log. (273+t) + (C-c) \log. v = C''$$

Pour  $t = t_0$  et  $v = v_0$  on a

$$c \log. (273+t_0) + (C-c) \log. v_0 = C''$$

D'où en posant  $T = 273+t$  et retranchant

$$\text{Log. } \frac{T}{T_0} + \frac{C-c}{c} \text{Log. } \frac{v}{v_0} = 0$$

$$\text{ou } \frac{T}{T_0} \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{C-c}{c}} = 1$$

$$\text{ou encore } T v^{\frac{C-c}{c}} = T_0 v_0^{\frac{C-c}{c}}$$

$$\text{ou } \frac{pv}{T} = \frac{p_0 v_0}{T_0}$$

$$\text{d'où } \frac{pv}{p_0 v_0} \frac{v_0^{\frac{C-c}{c}}}{v^{\frac{C-c}{c}}} = 1$$

$$\text{ou } p v^{\frac{C}{c}} = p_0 v_0^{\frac{C}{c}}$$

Ce qui signifie que

$$p v^{\frac{C}{c}} = C'''$$

C'est l'équation des lignes adiabatiques.

Détermination de  $\frac{C}{c}$

L'équation des lignes adiabatiques étant  $p v^{\frac{C}{c}} = C'''$

la construction de ces lignes exige la connaissance du rapport  $\frac{C}{c}$ .

La détermination expérimentale de ce rapport a été faite de deux façons différentes 1° par une méthode due à Clément et Desormes. 2° par la mesure de la vitesse du son.

Méthode de Clément  
et Desormes

Nous n'entrerons pas dans les détails de la méthode de Clément et Desormes ; les calculs auxquels elle conduit supposent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac vérifiées pour le gaz sur lequel on expérimente. Nous exposerons ici une méthode de calcul due à M. Mouton qui ne suppose pas qu'on connaisse la loi de

dilatation du gaz.

Supposons qu'une masse soit de gaz, soit d'un fluide quelconque soit enfermée dans un ballon de volume invariable. On produit une variation de pression  $\delta p$ , il en résulte pour le gaz une variation de température  $\delta t$ . Comme la transformation a lieu adiabatiquement, on a

$$dQ = C \delta t + h \delta p = 0$$

$$\text{d'où } \delta t = -\frac{h}{C} \delta p$$

D'ailleurs on a les relations fondamentales

$$dQ = C dt + h dp$$

$$dQ = c dt + l dv$$

$$\text{Comme } dp = \frac{\partial p}{\partial t} dt + \frac{\partial p}{\partial v} dv$$

$$\text{On en déduit } dQ = (C + h \frac{\partial p}{\partial t}) dt + h \frac{\partial p}{\partial v} dv = c dt + l dv$$

$$\text{d'où } C - c = -h \frac{\partial p}{\partial t}$$

$$\text{Donc } \frac{\partial p}{\partial t} \delta t = \frac{C - c}{C} \delta p$$

On pourrait mesurer  $\delta t$  directement avec un thermomètre, mais cette mesure serait très incertaine, car  $\delta p$  et  $\delta t$  sont très petits.

On préfère ramener la mesure à une mesure de pression.

On laisse le gaz se refroidir à volume constant, de façon qu'il revienne à sa température initiale; on observe une nouvelle variation de pression  $\delta' p$ . Si la variation était infiniment petite, la formule

$$dp = \frac{\partial p}{\partial t} dt + \frac{\partial p}{\partial v} dv$$

$$\text{se réduirait à } dp = \frac{\partial p}{\partial t} dt,$$

car  $dv = 0$ . La variation étant très petite,

$$\text{on a } \delta' p = \frac{\partial p}{\partial t} \delta t.$$

On en tire finalement

$$\delta' p = \frac{C - c}{C} \delta p.$$

Application  
de la Méthode

Le raisonnement qui nous a conduit à cette formule est général; par conséquent, théoriquement au moins, on peut appliquer la Méthode de Clément et Desormes à un corps quelconque solide.

ou liquide. Au point de vue pratique il est complètement impossible d'appliquer cette méthode aux solides ou aux liquides. Pour ces corps, en effet, pour produire une faible variation de température il faut des variations de pression considérables; mais alors le phénomène observé se complique par des causes de perturbation secondaires. Il est impossible, par exemple, de soumettre un liquide à une forte pression de façon que le phénomène thermique observé soit indépendant du phénomène thermique résultant de la variation du volume de l'enveloppe.

On n'applique donc la méthode de Clément et Desormes qu'aux gaz. Encore faut-il, pour opérer dans les meilleures conditions possibles, que  $\delta p$  et  $\delta t$  soient des quantités très petites; on diminue ainsi les causes d'erreur et on n'a pas à tenir compte de la perte de chaleur due au refroidissement.

La détermination expérimentale du rapport  $\frac{C}{C}$  par la Méthode de Clément et Desormes réalisée d'abord par les auteurs de la méthode <sup>(1)</sup> a été reprise depuis par Gay-Lussac, Masson, etc. Röntgen <sup>(2)</sup> en 1868 a perfectionné le procédé expérimental de façon à éliminer les diverses causes d'erreur signalées par ses devanciers; pour cela il s'est placé dans des conditions où  $\delta p$  est très petit. Le ballon de Clément et Desormes est remplacé par un ballon de très grande capacité. Les variations de pression sont mesurées par un manomètre métallique très sensible. Les déplacements de la plaque du manomètre sont amplifiés à l'aide d'un levier multiplicateur muni d'un petit miroir.

De plus la masse de la plaque étant très faible et l'amplitude de son mouvement très restreinte, sa force vive est très petite; dans ce cas, on n'a pas à craindre des oscillations prolongées comme cela se produit avec les colonnes liquides.

On se trouve donc en possession de méthodes qui permettent de déterminer  $\frac{C}{C}$ .

Si l'on admet que dans les limites de température des  
Physique n° 10.

Expériences  
de Röntgen.

expériences de Regnault,  $C$  est constant par rapport à la température et à la pression, si de plus on admet d'après les expériences de Clément et Desormes que  $\frac{C}{v}$  soit constant (dans des limites beaucoup plus restreintes) il en résulte que  $c$  est constant.  $C'$  est là une propriété très importante à deux points de vue.

1° Les corps pour lesquels la chaleur spécifique sous volume constant  $c$  est constante, peuvent servir à mesurer les températures absolues.

En effet, de ce que  $c$  est constant on en déduit que  $\frac{\partial c}{\partial v} = 0$

Or on a établi (page 57) les formules

$$(1) \quad \frac{\partial p}{\partial \theta} = E \left( \frac{\partial l}{\partial \theta} - \frac{\partial c}{\partial v} \right)$$

$$(2) \quad l = \frac{\theta}{E} \frac{\partial p}{\partial \theta}$$

Puisque  $\frac{\partial c}{\partial v} = 0$  la formule (1) se réduit à

$$(1bis) \quad \frac{\partial p}{\partial \theta} = E \frac{\partial l}{\partial \theta}$$

Or de (2) on tire

$$\frac{\partial l}{\partial \theta} = \frac{1}{E} \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} + \theta \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2} \right)$$

d'où en portant dans (1bis)

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{\partial p}{\partial \theta} + \theta \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2}$$

$$\text{ou encore } \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2} = 0$$

$$\text{Donc } \frac{\partial p}{\partial \theta} = a$$

$a$  étant une constante indépendante de la température.

Il en résulte que l'on a

$$p = a \theta + b$$

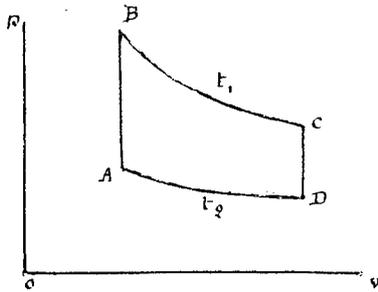
$b$  étant une constante arbitraire que l'on peut supposer nulle

$$\text{alors } p = a \theta.$$

Donc si avec un corps, (quel que soit d'ailleurs son état physique, solide, liquide ou gaz) qui satisfait à la relation  $\frac{\partial c}{\partial v} = 0$ , on construit un thermomètre à volume constant, les indications de ce thermomètre (pressions) seront proportionnelles aux températures absolues.

2°. Une seconde propriété des corps pour lesquels  $\frac{\partial c}{\partial s} = 0$  est de pouvoir servir au fonctionnement de machines que l'on rend parfaites par l'adjonction d'un régénérateur de Stirling. Elles sont les machines de Stirling et d'Ericson. Nous ne décrivons que celle de Stirling.

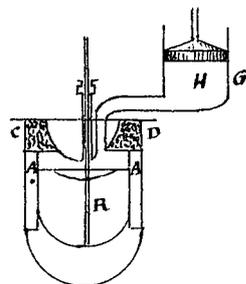
## Machine de Stirling.



Le cycle de Stirling se compose de deux isothermes reliées par deux droites parallèles à l'axe des pressions. De A en B, le gaz est échauffé à volume constant de la température  $t_2$  à la température  $t_1$ ; de B en C on laisse le gaz se détendre à température constante; de C en D, il se refroidit à volume constant de  $t_1$  à  $t_2$ ; enfin de D en A, on le comprime à température constante pour le ramener à son état initial. Dans cette série de transformations, le gaz exécute par sa détente de B en C un travail  $\mathcal{E}$ ; on est obligé de dépenser un travail  $\mathcal{E}' < \mathcal{E}$  pour le ramener à son volume initial de C en D; le travail recueilli  $\mathcal{E} - \mathcal{E}'$  est représenté par l'aire ABCD.

Pour qu'un gaz parcourant le cycle de Stirling constitue une machine parfaite, il faut que la série des transformations soit réversible, il faut donc que le gaz soumis à la transformation ne soit jamais en contact avec des corps dont la température soit différente de la sienne. C'est la condition qui a donné l'idée du régénérateur.

Le gaz est renfermé dans un récipient R dont la forme est celle d'un cylindre terminé à sa partie inférieure par une partie hémisphérique. Dans ce récipient peut se mouvoir sans frottement un piston à enveloppe métallique dont l'intérieur est rempli de poussière de brique ou de toute autre matière peu conductrice.



Régénérateur de Stirling. partie supérieure avec un espace annulaire CD

qui contiennent un tuyau de cuivre enroulé en spirale et dans lequel circule un courant d'eau froide. Enfin l'espace CD communique avec la partie supérieure du récipient cylindrique.

Le jeu de la machine est facile à comprendre. Supposons le piston au haut de sa course; l'air qui est enfermé à la partie inférieure du piston s'échauffe à volume constant au contact du foyer situé à la partie inférieure; lorsque le piston descend, cet air est refoulé à travers le cylindre AA. Il cède une partie de sa chaleur aux toiles métalliques et aux baguettes de verre qui y sont contenues, puis arrive refroidi au contact des spirales où il prend la température du courant d'eau. Par le jeu même de la machine, le piston remonte alors; le gaz suit le chemin inverse, se réchauffe au contact des toiles métalliques déjà échauffées et arrive jusqu'à la paroi directement en contact avec le foyer. On comprend facilement que lorsque la machine aura fonctionné pendant un certain temps, un régime permanent s'établira; les températures décroîtront d'une manière continue depuis la paroi qui est au contact du foyer jusqu'à la partie supérieure. La partie AA servira à réchauffer le gaz refroidi à l'aide de la chaleur abandonnée par le gaz dans la première moitié de sa transformation. C'est pourquoi on a donné à cette partie le nom de régénérateur.

On utilise le travail  $\mathcal{E} - \mathcal{E}'$  fourni par la machine pour mettre en mouvement un piston H qui se meut dans un corps de pompe auxiliaire.

La machine de Stirling n'est une machine parfaite que si la quantité  $C$  est constante; ce n'est que dans cette hypothèse que la chaleur fournie par le gaz pendant sa détente sera rigoureusement égale à celle qu'il reprend pendant qu'on le comprime. La machine

La machine de Stirling nous présente de plus un intérêt théorique; elle nous montre un cycle réversible plus facile à réaliser que le cycle de Carnot. Le cycle de Carnot est, en effet, d'une réalisation impossible. Il suppose que la détente du gaz se fait adiabatiquement. Mais en réalité il est impossible de séparer le gaz de son enveloppe, de sorte que, dans une machine fonctionnant suivant un cycle de Carnot, c'est non le gaz, mais l'ensemble

du gaz et de son enveloppe qui doit parcourir le cycle, de sorte qu'il faudrait une détente infiniment prolongée pour épuiser la quantité de chaleur contenue dans cette masse.

Quoique la machine de Stirling soit plus pratique, il ne faut pas en conclure que son fonctionnement soit parfait. Elle présente quelques défauts qui ont empêché son emploi dans l'industrie, même au point de vue théorique, la machine, telle que nous l'avons décrite n'est pas parfaite. L'air qui se trouve dans le corps de pompe G ne passe jamais à travers le régénérateur; cette masse d'air ne sert qu'à trianomettre la pression entre l'air réellement actif et le piston moteur. Cet air s'échauffe et se refroidit pendant la compression et la détente, il reste pendant ce temps en contact avec une paroi qui n'a pas la même température; de ce chef, le cycle cesse d'être réversible.

D'autre part si toute la chaleur fournie au gaz est utilisée, on ne peut en dire autant de toute la chaleur fournie par le foyer. Le gaz est chauffé à travers une enveloppe métallique; la moitié de la chaleur fournie par le combustible passe dans la cheminée et ne sert qu'à activer le tirage; enfin la paroi de la chaudière devant être chauffée à feu nu se détériore rapidement.

### Étude des gaz réels.

#### Gaz réels.

On peut résumer en quelques mots les résultats auxquels on est arrivé dans l'étude des gaz.

1°. La loi de Mariotte est à peu près vérifiée pour les gaz dits permanents.

2°. La constance de  $C$  est acquise dans les limites de température entre lesquelles a opéré Regnault.

3°. La constance du rapport  $\frac{C}{c}$  n'est pas établie par toutes les températures.

Les quantités  $C$  et  $c$  pourraient être variables à haute température; ces deux grandeurs pourraient être fonctions de la température et varier séparément en présentant néanmoins un rapport  $\frac{C}{c}$  constant.

D'ailleurs tous les gaz ont été liquéfiés ; on sait que la loi de Mariotte n'est qu'approchée, les gaz réels ne sont donc pas parfaits ; il s'agit d'étudier dans quelle mesure ils s'écartent des gaz parfaits.

Un des résultats de cette recherche sera de nous fournir une valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur. On a vu en effet (page 71) que l'on avait pour les gaz parfaits la relation

$$E = \frac{P_0 v_0 \alpha}{C - c}$$

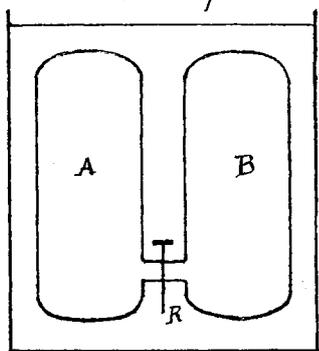
et (page 12) pour les gaz réels

$$E = \frac{P_0 v_0 \alpha}{C - c + \alpha}$$

$\alpha$  étant la quantité de chaleur mise en jeu dans la détente du gaz sans travail à température constante.

Ce terme  $\alpha$  ne peut être nul que si la détente sans travail se fait sans absorption ni dégagement de chaleur.

Expériences  
de Joule.



Joule a le premier cherché à mettre en évidence l'absorption de chaleur qui accompagnait la détente sans travail. Il plaça dans un grand calorimètre deux réservoirs à gaz communiquant entre eux par un canal complètement plongé dans l'eau du calorimètre. L'un des réservoirs A était rempli de gaz ; on faisait le vide aussi complètement que possible dans l'autre B. On ouvrait alors le robinet de communication R. Joule ne constatait aucune variation de température de l'eau du calorimètre.

Il est facile de voir que dans les conditions de l'expérience, la masse d'eau du calorimètre est trop forte pour que la variation de chaleur produite par la détente du gaz entraîne une variation de température sensible au thermomètre.

Expériences  
de Joule et de  
Thomson

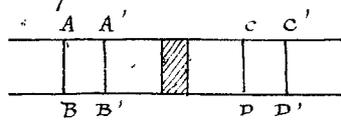
Plus tard Joule et sir William Thomson ont employé une méthode éliminant cette influence de l'enveloppe.

Le gaz sur lequel on opère est comprimé dans un réservoir à une pression connue et constante. Ce gaz varie de volume sans avoir à produire de travail extérieur en traversant un tampon de boue de soie. Le réservoir à air comprimé est maintenu à

une température constante  $t$ .

On commence par faire passer un courant de gaz pendant un temps assez long, jusqu'à ce que la température de la bouvre de soie devienne stationnaire. Quand l'état stationnaire est atteint, chaque tranche du tampon est à une température constante; les gaz qui le traversent ne peuvent ni lui prendre, ni lui céder de la chaleur. La seule quantité de chaleur qui entre en jeu est celle que le gaz absorbe par sa détente. D'ailleurs le canal dans lequel s'écoule le gaz est formé par un cylindre de bois, matière peu conductrice; toute la chaleur absorbée par le gaz est donc fournie par le gaz lui-même; il en résulte un abaissement de température  $\tau$ .

La mesure de cet abaissement de température nous permettra de calculer  $\alpha$ . - Rappelons que cette quantité  $\alpha$  est la quantité de chaleur absorbée par l'unité de masse du gaz lorsqu'elle se détend, à température constante, sans avoir à vaincre de travail extérieur.



Supposons que la masse du gaz  $ABCD$  se trouve au bout d'un certain temps en  $A'B'C'D'$ . L'état stationnaire étant supposé atteint, le gaz ne reçoit ni ne cède de chaleur, donc la variation de l'énergie intérieure  $\Delta U = \mathcal{E} - EQ$  ne peut provenir que du travail produit par le déplacement du gaz.

Or l'état de la masse gazeuse comprise entre  $A'B'$  et  $CD$  étant invariable, la variation de l'énergie intérieure due au déplacement est égale à la variation d'énergie que l'on obtiendrait si la masse gazeuse comprise entre  $AB$  et  $A'B'$  était transportée entre  $CD$  et  $C'D'$ .

Soit d'autre part  $p$ , la force élastique du gaz en  $AB$  avant son passage dans la bouvre de soie,  $V$  le volume  $AB A'B'$ , et  $t$  la température,

La masse occupe, après le passage à travers la bouvre de soie, le volume  $V_2$  de  $A'B'C'D'$  sous la pression  $p_2$  et à la température  $t_2$ .

Considérons la variation d'énergie intérieure correspondant à l'accroissement de volume du gaz à température constante opéré sans travail extérieur comme dans l'expérience de Joule (page 80). - Soit  $\Delta U$  cette variation d'énergie;  $\alpha$  étant la quantité de chaleur équivalente, on aurait  $\Delta U = E \alpha$ .

Nous pouvons d'autre part évaluer la variation d'énergie

$\Delta U$  qui a lieu pendant l'expérience de Thomson, cette variation est la même que celle que nous venons de considérer, puisque les états initial et final sont les mêmes. Le gaz passant d'abord de l'état caractérisé par

$$\begin{array}{ccc} p_1 & v_1 & t \\ \text{à l'état caractérisé par} & & \\ p_2 & v_2 & t - \tau \end{array}$$

il en résulte une variation d'énergie  $\Delta_1 U$

Le travail produit sous l'influence de la pression  $p_1$ , déplaçant un piston imaginaire d'une longueur  $AA'$  proportionnelle à  $v_1$ , est  $p_1 v_1$ ; le travail fourni pour vaincre la pression  $p_2$  en déplaçant un piston imaginaire de la longueur  $CC'$  proportionnelle à  $v_2$  est  $p_2 v_2$ . D'ailleurs le gaz n'a ni reçu ni cédé de chaleur dans cette transformation. Donc la variation  $\Delta_1 U$  est  $\Delta_1 U = -p_1 v_1 + p_2 v_2$ .

Mais dans cette transformation :

1° La température a varié

2° Le gaz a dû effectuer un travail  $-p_1 v_1 + p_2 v_2$

Pour nous trouver dans les conditions où nous pourrions évaluer  $\alpha$ , il faut revenir maintenant de la température  $t - \tau$  à la température  $t$ . - Supposons que la transformation se fasse sous la pression constante  $p_2$  ou passera alors

$$\begin{array}{ccc} \text{de l'état } p_2 & v_2' & t - \tau \\ \text{à l'état } p_2 & v_2 & t \end{array}$$

Il en résultera une variation d'énergie intérieure  $\Delta_2 U$  qui sera

$$\Delta_2 U = -p_2 v_2' + p_2 v_2 - E C \tau$$

car  $C$  étant la chaleur spécifique sous pression constante, la quantité de chaleur  $Q$  absorbée pour une élévation de température  $\tau$  est  $E C \tau$ . Donc dans la transformation du gaz à la température constante pour passer

$$\begin{array}{ccc} \text{de l'état } p_1 & v_1 & t \\ \text{à l'état } p_2 & v_2 & t \end{array}$$

la variation de l'énergie intérieure est :

$$\Delta' U = \Delta_1 U + \Delta_2 U = -p_1 v_1 + p_2 v_2 - E C \tau$$

Si le gaz obéissait rigoureusement à la loi de Mariotte, on aurait  $p_1 v_1 - p_2 v_2 = 0$ , c'est-à-dire que le travail extérieur effectué par le gaz serait nul; mais, en général les gaz s'écartent de la loi de Mariotte

de façon que le produit  $p v$  va en décroissant quand la pression augmente.

Ici la pression  $p_2$  étant supposée inférieure à la pression  $p_1$ , il en résulte que le gaz à la pression  $p_2$  est plus dilaté que ne le voudrait la loi de Mariotte, soit  $v_2 - \Delta v_2$  le volume qu'occuperait le gaz si la loi de Mariotte était vérifiée. On aurait alors

$$p_1 v_1 = p_2 (v_2 - \Delta v_2)$$

$$\text{De sorte que le travail } -p_1 v_1 + p_2 v_2 = p_2 \Delta v_2$$

$$\text{Donc } \Delta'U = p_2 \Delta v_2 - E c \tau$$

Pour que le travail extérieur dans la transformation soit nul, il faut encore comprimer de  $\Delta v_2$ .

Supposons que l'on comprime le gaz de la quantité  $\Delta v_2$  à température constante.

La chaleur dégagée dans cette compression est  $\int_{v_2}^{v_2 + \Delta v_2} l dv = \int_0^{\Delta v_2} l dv$ ; comme  $\Delta v_2$  est très petit, on peut supposer  $l$  constant et on a :  $\int_0^{\Delta v_2} l dv = l \int_0^{\Delta v_2} dv = l \Delta v_2$ .

Le travail dépensé correspondant est  $-p_2 \Delta v_2$ .

Donc la variation d'énergie correspondante est

$$\Delta_3 U = -p_2 \Delta v_2 + E l \Delta v_2$$

Donc la variation totale de l'énergie intérieure dans une transformation à température constante et sans travail ext.

$$\Delta U = \Delta'U + \Delta_3 U = E l \Delta v_2 - E c \tau = E (l \Delta v_2 - c \tau)$$

$$\text{or } \Delta U = E x = E (l \Delta v_2 - c \tau)$$

$$\text{donc } x = l \Delta v_2 - c \tau$$

La détermination numérique de  $x = l \Delta v_2 - c \tau$  exige la connaissance des valeurs de  $l$ ,  $\Delta v_2$ ,  $c$  et  $\tau$ .

L'expérience donne directement  $\tau$ . Joule et Thomson ont reconnu que l'abaissement de température  $\tau$  était proportionnel à la chute de pression  $p_1 - p_2$

$$\tau = m (p_1 - p_2)$$

Considérons une masse de gaz qui occupe le volume  $v_0$  sous la pression  $p_0$  à  $0^\circ$ . Si on l'échauffe à  $1^\circ$  sous pression constante, ce gaz occupera le volume  $v_0 (1 + \alpha)$  sous la pression  $p_0$ ; si on l'échauffe à  $1^\circ$  sous volume constant le gaz occupera  $v_0$  sous la pression  $p_0 (1 + \beta)$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  étant les coefficients de dilatation du gaz sous

pression constante et sous volume constant.

Il en résulte qu'une même masse de gaz peut occuper à la même température

1° le volume  $v_0 (1 + \alpha)$  sous la pression  $p_0$

2° le volume  $v_0$  sous la pression  $p_0 (1 + \beta)$

Si la loi de Mariotte s'appliquait au gaz, on aurait évidemment  $p_0 v_0 (1 + \alpha) = p_0 v_0 (1 + \beta)$  d'où l'on déduirait  $\alpha = \beta$ , c'est-à-dire que le coefficient de dilatation à pression constante serait égal au coefficient à volume constant.

Mais la loi de Mariotte ne s'applique pas au gaz.

Posons  $p_1 = p_0 (1 + \beta)$   $v_1 = v_0$  et  $p_2 = p_0$   $v_2 = v_0 (1 + \alpha)$

Alors  $p_1 v_1$  et  $p_2 v_2$  sont reliés par la formule empirique de Regnault sur la compressibilité des gaz.

$$\frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} = 1 + A \frac{v_2 - v_1}{v_1} + B \left( \frac{v_2 - v_1}{v_1} \right)^2 + \dots$$

Si on limite cette formule à ses deux premiers termes ce qui est suffisant lorsque les variations de pression et de volume sont très faibles on a :

$$\frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} = 1 + A \frac{v_2 - v_1}{v_1}$$

$$\text{d'où : } p_2 v_2 - p_1 v_1 = p_1 v_1 A \left( \frac{v_2 - v_1}{v_1} \right) = p_1 A (v_2 - v_1)$$

Remplaçons  $p_1, p_2, v_1, v_2$ , par leurs valeurs, il viendra

$$p_2 v_2 - p_1 v_1 = p_0 (1 + \beta) A v_0 \alpha$$

précisément égal à  $p_2 \Delta v_2 = p_0 \Delta v_2$ . Donc

$$\Delta v_2 = (1 + \beta) A v_0 \alpha$$

La quantité  $l \Delta v_2$  prend alors une forme simple. En effet on a démontré la formule générale  $l = \frac{c - c}{\Delta \tau}$  ou  $\frac{\partial v}{\partial \tau}$  est la dilatation sous pression constante ; on tire cette quantité de la formule  $v = v_0 (1 + \alpha \tau)$ , qui donne  $\frac{\partial v}{\partial \tau} = \alpha v_0$ .

$$\text{Donc } l = \frac{c - c}{v_0 \alpha}$$

$$\text{d'où } l \Delta v_2 = (c - c) (1 + \beta) A$$

Ainsi que le montre Regnault, pour l'air  $A$  est un coefficient de l'ordre des millièmes,  $\beta$  est voisin de  $\frac{1}{273}$ . Si on néglige  $\beta$  on a

$$l \Delta v_2 = A (c - c)$$

$$\text{d'où } \alpha = A (c - c) - c \tau$$

D'ailleurs  $\tau$  est, d'après l'expérience de Thomson, proportionnel à la différence des pressions  $p_1 - p_2 = p_0 (1 + \beta) - p_0 = p_0 \beta$ , donc  $J = m \beta$

$$\text{Donc } x = A (C - c) - C m \beta$$

La valeur de  $E$  fournie par la considération d'un gaz réel serait donc

$$E = \frac{p_0 v_0 x}{C - c + A (C - c) - C m \beta}$$

soit  $E_0$  la valeur de  $E$  correspondant aux gaz parfaits

$$E_0 = \frac{p_0 v_0 x}{C - c}$$

On voit que  $E$  diffère de  $E_0$  par la suppression d'un terme dans le dénominateur de la fraction. D'après un théorème dû à Le Verrier, si on commet une erreur sur un terme d'une fraction, on commet la même erreur relative sur la fraction.

Par suite, pour connaître avec quelle approximation on connaît  $E$  lorsqu'on néglige  $x$ , il suffit d'effectuer le calcul de  $x$ . On a :

$$\frac{x}{C - c} = \frac{A (C - c) - C m \beta}{C - c}$$

$$\text{D'ailleurs } C - c = C \left(1 - \frac{c}{C}\right)$$

$$\text{Pour l'air on a } C - c = C \left(1 - \frac{1}{1.4}\right) = C \cdot \frac{0.4}{1.4}$$

$$C = 0,267 \quad C - c = 0,067$$

$$m = 0,26 \quad A = 0,0011$$

$$\text{On en tire pour l'air } x = \frac{1}{500} \text{ environ}$$

Rapport du travail

interne au travail externe.

externe.

Cette conclusion va nous permettre de trouver le rapport du travail interne du gaz au travail externe.

La quantité de chaleur  $x$  mise en jeu, dans la décompression du gaz sans travail extérieur correspond précisément à la variation de l'énergie intérieure. L'expression de l'énergie intérieure est

$$\Delta U = \mathcal{E} - E Q$$

$$\text{d'où } E = \frac{\mathcal{E} - \Delta U}{Q}$$

On si on néglige  $x$  dans le calcul de  $E$ , on commet une erreur de  $\frac{1}{500}$ ; mais négliger  $x$ , c'est négliger  $\Delta U$ ; donc en négligeant  $\Delta U$  on commet sur  $E$  une erreur relative de  $\frac{1}{500}$ . Mais, d'après le théorème de Le Verrier déjà cité, l'erreur relative de la fraction est égale à l'erreur relative sur le numérateur dans lequel on a négligé un terme. Donc l'erreur relative du numérateur  $\frac{\Delta U}{\mathcal{E}} = \frac{1}{500}$

$$\text{Donc } \Delta U = \frac{\mathcal{E}}{500}$$

Donc le travail intérieur dans la décompression d'une masse d'air est environ  $\frac{1}{500}$  de travail externe effectuée par le gaz.

Pour les autres gaz permanents, on obtient des résultats du même ordre de grandeur.

Il faut remarquer que les résultats précédents n'ont été établis que dans l'hypothèse de faibles variations de pression ou de volume. Pour de grandes variations, il est impossible de prévoir le résultat que l'on obtiendrait.

Relation entre le volume, la pression et la température absolue d'un gaz.

Démonstration Soit  $\Delta U$  la variation de l'énergie intérieure d'un gaz, de la relation  $\Delta \mathcal{E} = \Delta (pv)$  le travail externe qui accompagne son changement de  $pv = \frac{R}{\theta} - \frac{K}{\theta^2} \cdot \text{volume}$ . On a

$$\Delta U = \Delta (pv) - E' C \tau.$$

En en supposant la transformation infiniment petite

$$dU = d(pv) - E' d(C\tau).$$

$$\text{mais } \tau = m dp, \text{ d'où :}$$

$$dU = d(pv) - E' d(Cm dp).$$

L'expérience a montré que le coefficient  $m$  variait avec la température ;  $m$  est inversement proportionnel au carré de la température absolue, donc  $m = \frac{K}{\theta^2}$  d'où :

$$dU = d(pv) - E' d\left(C \frac{K}{\theta^2} dp\right)$$

Or un gaz obéit d'autant mieux à la loi de Mariotte que sa température est plus élevée donc si  $\theta$  croît indéfiniment, on a  $pv = C\theta^2$  et par suite  $dU = 0$ . Donc :

$$U = pv - E' C \frac{K}{\theta^2} p = C\theta^2$$

Pour déterminer la constante, nous remarquerons que pour  $\theta$  infini, le gaz jouit des propriétés des gaz parfaits, c'est-à-dire que l'on a :

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

$$\text{Mais } \theta = \frac{1}{\alpha} + t = \frac{1 + \alpha t}{\alpha}$$

$$\text{Donc } pv = p_0 v_0 \frac{\alpha}{\theta} = \frac{R}{\theta}$$

$$\text{on aura donc } pv = \frac{R}{\theta} - \frac{K}{\theta^2}.$$

Cette formule peut être substituée à la formule de Regnault.

C'est encore une formule empirique puisqu'elle repose sur les faits suivants constatés par l'expérience : 1° La valeur de  $m$  varie en raison inverse du carré de la température absolue ( $m = \frac{k}{\theta^2}$ ) 2° les propriétés des gaz réels se rapprochent de celles des gaz parfaits lorsque la température s'élève.

Abaissement de la température produit par la détente adiabatique d'un gaz.

Détente adiabatique  
des gaz réels.

Les gaz réels jouissent encore d'une propriété qui les distingue des gaz parfaits. Ils sont liquéfiables avec plus ou moins de facilité. Leur liquéfaction peut être obtenue soit en utilisant un accroissement de pression, soit en produisant une détente brusque du gaz comprimé.

Évaluons l'abaissement de température dû à une détente adiabatique du gaz.

Supposons un gaz occupant le volume  $v_0$  à la température  $T_0$ ; on le détend brusquement de façon à lui faire occuper le volume  $v$ ; sa température s'abaisse à  $T$ . La transformation étant adiabatique, on a :

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{c}{c-1}} \quad (1)$$

Appliquons à l'air. soit  $\frac{v}{v_0} = 300$

$$\text{On aura } \frac{T_0}{T} = (300)^{0,4} = 9,8$$

$$\text{Donc } T = \frac{T_0}{9,8}$$

Si la température initiale est celle de la glace fondante  $T_0 = 273$ , alors

(1) Il est facile d'établir cette relation entre les températures et les volumes d'un gaz qui se détend adiabatement. En effet pour la détente adiabatique infiniment petite on a  $dQ = c dt + l dv = 0$

$$\text{avec } l = \frac{c-c}{\frac{dv}{dT}}$$

Si on considère la température  $T$  comme donnée par un thermomètre à gaz, on a  $p v = RT$ ,  $R$  étant une constante, d'où  $p \frac{dv}{dT} = R$ .

$$\text{ou } \frac{dv}{dT} = \frac{R}{p} = \frac{v}{T}$$

D'ailleurs  $dt = dT$ , car  $T = t + C^{\circ}$ .

$$\text{Donc } c dT + \frac{(c-c) T}{v} dv = 0$$

$$\text{d'où } \frac{dT}{T} + \frac{c-c}{c} \frac{dv}{v} = 0$$

ou en intégrant  $\log T + \log v^{\frac{c}{c-1}} = \text{Constante}$

$$\text{ou } T v^{\frac{c}{c-1}} = T_0 v_0^{\frac{c}{c-1}}$$

$$T = \frac{273}{9.8} = 28^\circ$$

Donc  $t = -273 + 28^\circ = -245^\circ$  en degrés centigrades.

Ce résultat n'est pas rigoureusement exact, car la détente n'est pas véritablement adiabatique. De plus, la température étant très basse, le gaz n'obéit plus à la loi de Mariotte comme nous l'avons supposé dans l'analyse. Néanmoins, on peut considérer le résultat obtenu comme donnant une valeur approchée de l'effet de la détente.

## Vaporisation.

### Application des principes de la Thermodynamique à l'étude des vapeurs saturées.

Généralité  
du problème.

L'étude que nous allons faire du phénomène de la vaporisation s'appliquera à tous les cas où la pression est fonction de la température seule, et indépendante du volume, notamment à la vaporisation, à la liquéfaction et à certain cas de dissociation.

Choix des variables  
indépendantes

Soit un kilogramme d'un mélange de liquide et de vapeur. Le poids  $x$  de vapeur contenu dans le mélange est fonction de la température  $t$  et du volume  $v$  occupé par le mélange. Nous pourrions donc prendre comme variables indépendantes 1° la température  $t$ , 2° le poids  $x$  de la vapeur ou le volume  $V$  du mélange à volonté. — En effet si on se donne  $t$  et  $v$ ,  $x$  est déterminé; car si on connaît  $t$ , on peut en déduire la force élastique maxima, et alors  $x$  est le poids de la vapeur qui saturé un espace donné avec une force élastique donnée. Inversement si on se donne  $t$  et  $x$  on peut en déduire  $v$ .

Prenez donc  $t$  et  $x$  pour variables.

Alors  $v$  s'exprime simplement.

Soit  $u$  le volume occupé par l'unité de poids du liquide dans les conditions de l'expérience.

$u'$  le volume occupé par l'unité de poids de la vapeur

dans les mêmes conditions.

( $u$  et  $u'$  sont les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur),

$$\text{on a : } v = (1-x)u + xu'$$

$$\text{ou } v = x(u'-u) + u$$

Appliquons le principe de l'équivalence. Formons  $dU = d\bar{E} - E d\bar{Q}$

$$\text{Or } d\bar{E} = p dv$$

$$dv = (u'-u) dx + \left( x \frac{d(u'-u)}{dt} + \frac{du}{dt} \right) dt$$

car  $u$  et  $u'$  sont indépendants de  $x$  et ne dépendent que de  $t$ .

$$\text{Donc } d\bar{E} = p(u'-u) dx + \left( px \frac{d(u'-u)}{dt} + p \frac{du}{dt} \right) dt$$

Évaluons d'autre part  $d\bar{Q}$  - Cette quantité se compose de trois termes. 1° la quantité de chaleur  $dQ_1$ , à fournir au liquide pour élever sa température. 2° la quantité  $dQ_2$  nécessaire à l'échauffement de la vapeur. 3° la chaleur  $dQ_3$  absorbée par la vaporisation d'un poids  $dx$  de liquide. Or on a :

$$\text{pour le liquide } dQ_1 = (c dt + h dp)(1-x)$$

$$\text{pour la vapeur } dQ_2 = (c' dt + h' dp) x$$

Si l'on remarque que la force élastique maxima  $p$  est fonction de  $t$  seulement, on a  $dp = \frac{dp}{dt} dt$  et l'on peut écrire

$$dQ_1 + dQ_2 = \left( c + h \frac{dp}{dt} \right) (1-x) dt + \left( c' + h' \frac{dp}{dt} \right) x dt$$

Nous poserons pour abréger l'écriture

$$c + h \frac{dp}{dt} = m$$

$$c' + h' \frac{dp}{dt} = m'$$

Où plus  $L$  désignant la chaleur latente de vaporisation du liquide,

$$\text{on a } dQ_3 = L dx$$

$$\text{et finalement } d\bar{Q} = [m(1-x) + m'x] dt + L dx \quad (\text{cf. Bouty})$$

$$\text{ou } d\bar{Q} = [(m'-m)x + m] dt + L dx$$

$$\text{Donc } dU = [p(u'-u) - EL] dx + \left[ px \frac{d(u'-u)}{dt} + p \frac{du}{dt} - E[(m'-m)x + m] \right] dt$$

Le principe de l'équivalence donne alors la condition

$$\frac{\partial}{\partial t} [p(u'-u) - EL] = \frac{\partial}{\partial x} \left[ px \frac{d(u'-u)}{dt} + p \frac{du}{dt} - E[(m'-m)x + m] \right]$$

$$\text{ou } (u'-u) \frac{dp}{dt} - E \frac{\partial L}{\partial t} = -E(m'-m)$$

$$\text{ou encore } m'-m = \frac{dL}{dt} - \frac{1}{E} (u'-u) \frac{dp}{dt} \quad (1)$$

Appliquons maintenant le principe de Carnot

$$dS = \frac{d\bar{Q}}{\theta} = [(m'-m)x + m] \frac{dt}{\theta} + \frac{L}{\theta} dx$$

d'où en écrivant que  $dS =$  différentielle exacte

Application des  
principes de la  
Thermodynamique

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{L}{\theta} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{(m'-m)x+m}{\theta} \right)$$

$$\text{ou } \frac{1}{\theta} \frac{dL}{dt} - \frac{L}{\theta^2} = \frac{m'-m}{\theta}$$

$$\text{d'où encore } m'-m = \frac{dL}{dt} - \frac{L}{\theta} \quad (2)$$

Comparons les équations (1) et (2) nous obtiendrons

$$\frac{L}{\theta} = \frac{1}{E} (u'-u) \frac{dp}{dt} \quad (3)$$

équation équivalente à l'équation de Thomson

En réalité ce n'est qu'une transformation de l'équation de Thomson. - Imaginons que l'on représente la chaleur absorbée dans la transformation par

$$dQ = cdt + l dv.$$

l sera la chaleur absorbée pour une variation de volume égale à l'unité de volume à température constante, pour une variation de volume égale à  $u'-u$ , on aura une absorption de chaleur  $L = l(u'-u)$ . Or d'après l'équation de Thomson

$$l = \frac{\theta}{E} \frac{dp}{dt}$$

$$\text{d'où } L = l(u'-u) = \frac{\theta}{E} (u'-u) \frac{dp}{dt}$$

qui est précisément l'équation (3)

Vérifications expérimentales

Vérifications expérimentales.

La vérification expérimentale de l'équation (3) présente d'assez grandes difficultés. - On peut déterminer directement par l'expérience

$$L, \theta, E, p \text{ et par suite } \frac{dp}{dt}$$

Il est donc naturel de réduire (3) par rapport à  $u'-u$ . On aura ainsi

$$u'-u = \frac{EL}{\theta \frac{dp}{dt}}$$

Le second membre est connu par l'expérience, reste à déterminer la valeur du premier membre.

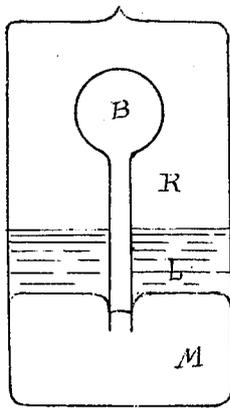
La quantité  $u$ , volume spécifique du liquide aux diverses températures, est facile à déterminer. Il n'en est pas de même du volume spécifique  $u'$  de la vapeur saturée.

Densité des vapeurs saturées

Les méthodes ordinaires pour la détermination des densités de vapeur, celle de Dumas par exemple, ne donnent pas  $u'$ , car elles ne s'appliquent qu'aux vapeurs non saturées.

Expériences de  
Fairbairne et  
Caté.

On emploie alors une méthode due à Fairbairne et Caté. Voici quel est le principe de leur méthode. On introduit dans un enceinte fermée R du mercure M et le liquide L sur lequel on opère. On renverse



sur le mercure un ballon B à long col que l'on a préalablement jaugé et qui contient un poids déterminé du liquide L. On chauffe; tant que dans le ballon et dans le réservoir la vapeur est saturée, la pression est la même à l'intérieur de B et à l'extérieur. Donc les niveaux du mercure sont les mêmes. Si on continue à chauffer, on aura toujours à l'extérieur un excès de liquide, la pression à chaque instant sera la tension maxima de la vapeur; à l'intérieur du ballon, au contraire, dès que tout le liquide sera vaporisé, la vapeur produite se comportera comme un gaz imparfait; au moment où tout le liquide est vaporisé, on observera donc une dépression du mercure. C'est ce moment qu'il est difficile de saisir avec précision. Si on y arrive on connaîtra 1° la température  $t$ , 2° le poids  $\pi$  de vapeur qui remplit le volume  $v$  du ballon à cette température. Ce sera le poids de liquide introduit dans le ballon; on aura donc la densité de la vapeur saturée et par suite  $u'$ .

On peut d'ailleurs remplacer le thermomètre qui donne les températures à chaque instant par un manomètre, on observera les forces élastiques maxima qu'il indiquera et en se reportant à la table des tensions maxima du liquide, on obtiendra les températures.

Autre méthode  
de vérification.

La vérification expérimentale des formules trouvées peut d'ailleurs être faite autrement.

On a obtenu la relation

$$m' - m = \frac{dL}{dt} - \frac{L}{\theta}$$

Chaleur spécifique  
d'une vapeur saturée.

La quantité  $m'$  a reçu le nom de chaleur spécifique de la vapeur saturée. Il est facile de justifier cette dénomination.

Soit 1 Kilogramme d'un mélange de liquide et de vapeur saturée ne contenant qu'un poids  $\varepsilon$  d'eau, aussi petit que l'on voudra. Le poids de la vapeur sera  $1 - \varepsilon = x$ .

L'expression donnée pour  $dQ$  devient alors :

$$dQ = [(m' - m)(1 - \varepsilon) + m] dt + L dx$$

Supposons qu'on fasse varier le volume et la température de la masse de façon que la vapeur reste toujours exactement saturée. Comme  $\varepsilon$  est constant,  $\alpha$  l'est aussi, donc  $dx = 0$ ; donc

$$(dQ) = [m' - \varepsilon(m' - m)] dt$$

Or  $\varepsilon$  est aussi petit que l'on veut, donc

$$dQ = m' dt$$

Donc  $m'$  est bien la chaleur spécifique de la vapeur saturée car c'est le coefficient par lequel il faut multiplier la variation de température pour avoir la quantité de chaleur absorbée.

La valeur de  $m'$  peut être tantôt positive, tantôt négative. Si  $m' > 0$ , pour  $dt > 0$ , il faudra fournir de la chaleur au système pour le maintenir saturé. Si  $m' < 0$ , pour  $dt > 0$ , on aura un dégagement de chaleur si le système reste saturé. Or le signe de  $m'$  est donné par  $m' = m + \frac{dL}{dt} - \frac{L}{\theta}$ .

Signification physique

Les résultats auxquels nous venons d'arriver peuvent être des résultats précédents interprétés au point de vue physique. Nous disons qu'une vapeur est exactement saturée lorsqu'elle est dans un état tel que la plus faible variation de force élastique, de température ou de volume détermine la condensation d'une partie du liquide.

Ceci posé, étudions les phénomènes que présente une vapeur dont on fait varier simultanément le volume et la température de manière à la maintenir exactement saturée.

Supposons un poids  $P$  constant de vapeur saturant exactement un espace donné  $v$  à la température  $T$ . Si nous accroissons le volume offert à la vapeur, le poids qui saturerait le nouvel espace  $v' > v$  à la température  $T$  serait supérieur au poids  $P$ . Si nous voulons que le système reste à l'état de saturation, il faut abaisser la température; alors la force élastique de la vapeur diminue, le poids de vapeur qui sature un espace donné diminue, et on peut abaisser la température d'une quantité telle que le poids  $P$  de vapeur sature exactement  $v$ .

Ainsi donc si on augmente le volume, il faut pour maintenir la saturation exacte abaisser la température.

Inversement, si on diminue le volume, pour maintenir la

saturation exacte il faut élever la température ce qui correspond à une augmentation de la force élastique maxima.

On arriverait à des résultats analogues, si l'on faisait varier d'abord la température. Dans tous les cas on reconnaît par le raisonnement que pour maintenir la saturation exacte, il faut:

- 1° abaisser la température et augmenter le volume, ou
- 2° élever la température et diminuer le volume.

Ainsi un accroissement de volume sera accompagné de deux phénomènes thermiques inverses, 1° un abaissement de température qui implique un dégagement de chaleur, 2° une détente qui implique une absorption de chaleur.

La somme des deux effets thermiques peut d'ailleurs être positive, nulle ou négative suivant que l'un des effets est supérieur, égal ou inférieur à l'autre. Il en est de même s'il y a diminution de volume; de là le double signe de  $m$

Si l'effet résultant de la compression (dégagement de chaleur) l'emporte sur l'effet dû à l'élévation de température (absorption de chaleur), lorsqu'on comprimera la vapeur, en la maintenant à l'état de saturation, elle dégagera de la chaleur; par suite si on maintient la vapeur dans une enceinte imperméable à la chaleur, elle se surchauffera. Au contraire, si on opère la détente de la vapeur, la vapeur absorbera de la chaleur pour rester saturée; si elle se trouve dans une enceinte imperméable à la chaleur la chaleur nécessaire au maintien de l'état de saturation sera fournie par la vapeur elle-même qui dans ces conditions se condensera partiellement.

Cherchons quel est le signe de  $m'$  dans ce cas; pour maintenir la vapeur saturée nous devons fournir une quantité de chaleur  $q$  pour l'élévation de température; en même temps la vapeur dégage  $q'$  par sa compression, or nous supposons  $q' > q$ . La quantité de chaleur absorbée  $q - q' = dQ = m'dt$ , est donc négative. Donc  $m'$  est négatif. Donc pour les corps tels que  $m'$  est négatif:

- 1° la détente adiabatique produit une condensation partielle de la vapeur.
- 2° la compression adiabatique produit la surchauffe de la vapeur.

Par un raisonnement analogue, nous trouverions que pour les corps tels que  $m'$  est positif,

1° La détente adiabatique produit la surchauffe de la vapeur.

2° La compression adiabatique produit une condensation partielle.

Le calcul de  $m' = m + \frac{\partial L}{\partial t} - \frac{L}{\theta}$  peut être fait pour un grand nombre de liquides pour lesquels on connaît  $m$ , et  $L$  et la variation de  $L$  en fonction de  $t$ . On trouve ainsi des exemples de cas où  $m'$  est positif nul ou négatif.

Vérifications  
expérimentales.

Les cas précédemment examinés se présentent dans la pratique et les conséquences théoriques que nous avons annoncées ont été vérifiées par l'expérience.

1<sup>er</sup> cas  $m' < 0$

1<sup>er</sup> cas  $m' < 0$ .

Expériences de Hirn  
détente de la vapeur  
d'eau

C'est le cas de la vapeur d'eau saturée. D'après ce qui précède, la détente doit produire une condensation de l'eau, M<sup>r</sup> Hirn<sup>(1)</sup> a vérifié ces conclusions par l'expérience suivante. Un cylindre de cuivre de 2 mètres de longueur et de 0<sup>m</sup>, 15 de diamètre est terminé à ses extrémités par des glaces épaisses et bien transparentes. On le met en communication avec une chaudière produisant de la vapeur d'eau à haute pression; un robinet de purge, ouvert légèrement au début de l'expérience permet l'expulsion de l'air et de l'eau de condensation. Lorsque les parois sont arrivées à la température de la vapeur, on constate en plaçant l'œil à une extrémité que la vapeur est parfaitement transparente et permet de voir suivant l'axe des objets vers lesquels le cylindre est dirigé. — Après avoir fermé le robinet d'admission de la vapeur, on ouvre brusquement et complètement un robinet de décharge; on constate la formation immédiate d'un nuage de gouttelettes d'eau condensées.

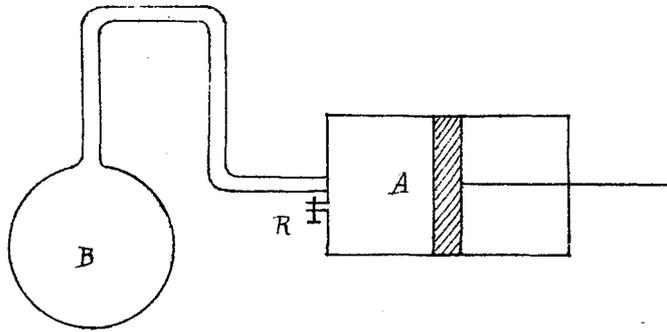
2<sup>e</sup> cas  $m' > 0$

2<sup>e</sup> cas  $m' > 0$ .

Expériences de Hirn  
Compression de la  
vapeur d'éther

C'est le cas de la vapeur d'éther. La détente ne produit pas de condensation, mais surchauffe; la condensation est obtenue par la compression brusque de la vapeur.

(1) Hirn. Bulletin 133 de la Société industrielle de Mulhouse. — Verdun. — Théorie mécanique de la chaleur  
t. 1. p. 251.



On doit encore à M. Hirn<sup>(1)</sup> la vérification de cette conséquence théorique. Un ballon B en verre résistant est mis en communication par un tube flexible avec un corps de pompe A. Le robinet

de décharge R étant ouvert, on plonge le ballon B contenant un peu d'éther dans l'eau chaude; la vapeur d'éther chasse l'air. On ferme alors R, l'appareil restant plongé dans l'eau chaude, le piston est refoulé jusqu'au bout du corps de pompe par la vapeur d'éther; on l'enfoncé alors brusquement et on constate que par la compression un nuage se manifeste à l'intérieur du ballon.

Remarque. La même expérience fut répétée par Hirn avec du sulfure de carbone pour lequel  $m' < 0$ ; la compression ne produisit aucun effet.

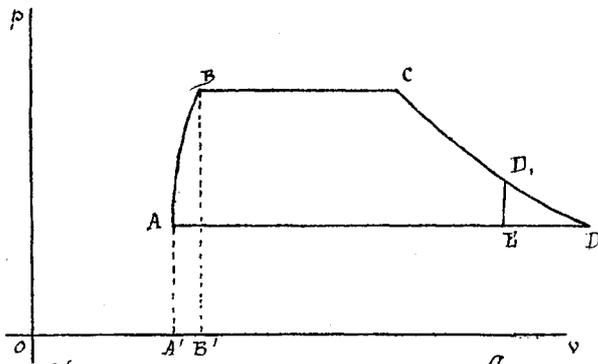
Application.  
Détente dans les  
machines à vapeur.

Ces recherches théoriques ont trouvé une application industrielle de la plus haute importance dans les machines à vapeur.

Si on applique à la vapeur pendant sa détente les formules de Regnault relatives à la vapeur d'eau saturée, on trouve, même en supposant la détente parfaite, que le rendement ne dépasse pas  $\frac{1}{18}$  pour une machine fonctionnant entre 110 et 150°. Or d'après le principe de Carnot, le rendement théorique serait  $\frac{1}{4}$ . Les expériences de M<sup>e</sup> Hirn ont fourni dans ce cas un rendement voisin de  $\frac{1}{18}$ . L'écart entre le rendement théorique  $\frac{1}{18}$  et le rendement pratique  $\frac{1}{18}$  doit être attribué à ce qu'on supposait que pendant la détente, la vapeur restait saturée et sèche; en réalité, il y a condensation partielle pendant toute la durée de la détente, de sorte que la formule de Regnault qui suppose  $\varepsilon$  constant n'est pas applicable.

Pour nous rendre compte de ce qui se passe dans les machines à vapeur, étudions le cycle des transformations auxquelles la vapeur est soumise.

(1) Hirn. Cosmos du 10 avril 1863 - Nerdet - Occident page 262.



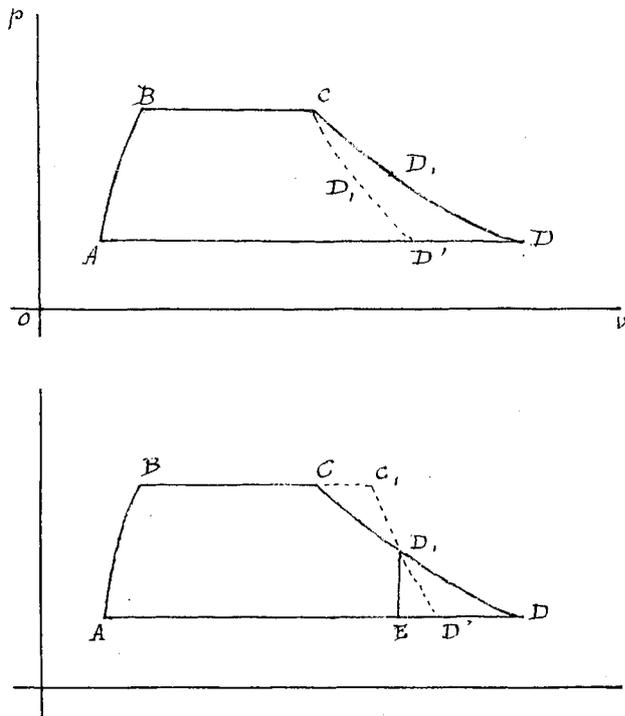
l'eau se vaporise et son volume croit de B en C, l'admission a lieu à pleine pression ; la pression reste constante et égale à la tension maximale de la vapeur. La vapeur se détend ensuite adiabatiquement de C en D en poussant le piston jusqu'à avoir une pression égale à celle qui existe dans le condenseur ; puis la vapeur se refroidit à pression constante dans le condenseur. Enfin on la ramène à la température de la chaudière.

Cel est le cycle parcouru par la machine idéale ; ce cycle étant réversible a le coefficient économique maximum, indépendant de la nature de la vapeur et par conséquent des propriétés particulières de la vapeur d'eau.

En réalité le cycle des machines à vapeur est un cycle tronqué ; pour ne pas être obligé de donner des dimensions trop considérables au cylindre on ne produit pas la détente complète. La détente s'arrête en D, de sorte que l'on perd une partie du travail utile de la machine représentée par l'aire D, DE.

Par suite de la condensation partielle de la vapeur pendant la détente, la perte de travail D, DE est considérablement diminuée. En effet pour une même pression  $p$ , plus y aura de vapeur condensée, plus le volume du mélange d'eau et de vapeur sera petit ; donc plus les abscisses correspondant à une même ordonnée seront petites. Donc plus il se condensera de vapeur pendant la détente, plus la courbe CD représentative de la détente sera inclinée. Il en résulte que, en supposant la détente complète, le cycle parcouru serait non pas ABCD mais ABCD'.

Mais le point où l'on est forcé d'arrêter la détente D, ne dépend que des dimensions du cylindre ; il en résulte que grâce à la condensation on pourra admettre un plus grand volume de



Suite de l'étude  
des vapeurs.

vapeur à pleine pression, et que le cycle parcouru réellement sera  $ABC, D, E$ . L'effet de la condensation est donc doublement utile.

- 1° Il diminue la différence  $D, DE$  entre le travail obtenu pratiquement et le travail maximum.
- 2° Il augmente le travail obtenu par coup de piston.

En résolvant de la formule :

$$dQ = [(m' - m)x + m] dt + L dx$$

où on a fait  $x = 1 - \varepsilon$ , et en supposant  $\varepsilon$  très petit, on a tiré :

$$dQ = m' dt + L dx.$$

Si on fait varier la température et le volume de façon que le titre  $x$  reste constant, on a

$$m' = \left( \frac{dQ}{dt} \right)_x = \text{cte}$$

On peut déduire de là plusieurs conséquences; si  $m' > 0$  a un accroissement positif  $dt$ , correspond une valeur positive de  $dQ$ . Donc si on comprime la vapeur en l'échauffant, de manière à la maintenir saturée, il y a de la chaleur absorbée. Pour le cas où  $m'$  est négatif, il y a dans les mêmes conditions de la chaleur dégagée. On en conclut que le signe de  $m'$  régit le sens du phénomène thermique.

Si au lieu de comprimer ou de détendre la vapeur à titre constant, on opère la compression ou la détente adiabatiquement, le titre est variable; on a dit avec Clausius que c'était encore le signe de  $m'$  qui réglait le sens du phénomène. Cette extension n'est pas évidente et même elle n'est pas justifiée. Pour nous en rendre compte, revenons sur les résultats précédemment exposés.

Supposons d'abord que nous opérons une transformation à titre constant. Alors  $dx = 0$  et l'on a :

$$dQ = m' dt + L dx \quad (1)$$

$$v = (u' - u) x + u \quad (2)$$

Nous en tirons  $dv = (u' - u) dx + \left( x \frac{d(u' - u)}{dt} + \frac{du}{dt} \right) dt$  (3)

Or de (3) nous tirons

$$dx = \left[ dv - \left( x \frac{d(u' - u)}{dt} + \frac{du}{dt} \right) dt \right] \frac{1}{u' - u}$$

Si on suppose  $x=1$ , il vient:

$$dx = \left[ dv - \left( \frac{d(u' - u)}{dt} + \frac{du}{dt} \right) dt \right] \frac{1}{u' - u}$$

$$\text{ou } dx = \left( dv - \frac{du'}{dt} dt \right) \frac{1}{u' - u} \quad (4)$$

D'autre part de (3), tirons dt

$$dt = \frac{dv - (u' - u) dx}{x \frac{d(u' - u)}{dt} + \frac{du}{dt}}$$

qui pour  $x=1$  devient

$$dt = \frac{dv - (u' - u) dx}{\frac{du'}{dt}}$$

Donc l'expression de  $dQ$  se présente sous la forme

$$dQ = m' \frac{dv - (u' - u) dx}{\frac{du'}{dt}} + L dx$$

Si l'on veut la chaleur absorbée dans la transformation de la vapeur saturée à titre constant, on prendra  $dQ$  pour  $dx=0$ .

$$\text{d'où } (dQ)_{x=\text{cte}} = \frac{m'}{\left(\frac{du'}{dt}\right)_{x=\text{cte}}} dv.$$

Donc  $\frac{dQ}{dv}$  pour une transformation à titre constant est du signe de  $m' \frac{du'}{dt}$ .

Or  $\frac{du'}{dt}$  est négatif, car le volume spécifique de la vapeur saturée décroît quand la température augmente puisqu'il faut de plus en plus grande de vapeur pour saturer un espace donné.

Donc si  $m' > 0$ ,  $\frac{m'}{\frac{du'}{dt}} < 0$ ; par la détente ( $dv > 0$ ),  $dQ$  est négatif, donc la transformation dégage de la chaleur.

Si  $m' < 0$  par la détente ( $dv > 0$ ),  $dQ > 0$ , donc la transformation absorbe de la chaleur.

Donc dans les transformations à titre constant, c'est bien le signe de  $m'$  qui indique le sens du phénomène.

Étudions maintenant ce qui arrive dans le cas d'une transformation adiabatique du système, alors  $dQ = 0$

Nous chercherons successivement comment varient 1° le titre et la température quand on lui varie le volume.

1<sup>o</sup> variation du titre. Cherchons à exprimer  $dx$  en fonction de  $dv$ , pour  $dQ = 0$ . De (4) nous tirons :

$$m' [dv - (u' - u) dx] + L \frac{du'}{dt} dx = 0$$

$$\text{d'où } \frac{dx}{dv} = \frac{1}{u' - u - \frac{L}{m'} \frac{du'}{dt}}$$

Le signe de  $\frac{dx}{dv}$  dépend de celui de

$$u' - u - \frac{L}{m'} \frac{du'}{dt}$$

$$\text{Or } u' - u > 0, \quad L > 0, \quad \frac{du'}{dt} < 0$$

$$\text{donc } L \frac{du'}{dt} > 0$$

Si  $m' > 0$  le dénominateur  $\left\{ u' - u - \frac{L}{m'} \frac{du'}{dt} \right\}$  est positif.

donc  $\frac{dx}{dv} > 0$ , donc si  $v$  croît (détente),  $dx$  est positif.

donc le titre croît. Ce résultat est conforme à celui qui avait été énoncé par Clausius.

Si  $m' < 0$ , on ne peut pas affirmer que le dénominateur soit négatif. Il faudrait pour que  $\frac{dx}{dv}$  soit négatif que

$$u' - u - \frac{L}{m'} \frac{du'}{dt} < 0$$

$$\text{ou } m' > \frac{L \frac{du'}{dt}}{u' - u}$$

2<sup>o</sup> Variation de la température. — Cherchons maintenant à exprimer  $dt$  en fonction de  $dv$ .

$$\text{On a trouvé } dQ = m' dt + L dx \quad (1)$$

$$\text{et } dx = \frac{dv - \frac{du'}{dt} dt}{u' - u} \quad (4)$$

$$\text{D'où } dQ = m' dt + \frac{dv - \frac{du'}{dt} dt}{u' - u} L$$

Pour une transformation adiabatique  $dQ = 0$ ; donc

$$\left[ m' (u' - u) - L \frac{du'}{dt} \right] dt + L dv = 0$$

$$\text{d'où } \left( \frac{dt}{dv} \right)_{Q=0} = \frac{L}{L \frac{du'}{dt} - m' (u' - u)}$$

Le numérateur  $L$  étant positif, le signe de  $\frac{dt}{dv}$  dépend uniquement du dénominateur.

Ce dénominateur est au signe près la même quantité que celle qui se trouvait en dénominateur dans  $\frac{dx}{dv}$ . Nous aurons donc à distinguer les mêmes cas.

Pour  $m' > 0$ , la détente adiabatique ( $dv > 0$ ) est accompagnée d'un abaissement de température.

Si  $m' < 0$  pour que la détente adiabatique soit accompagnée d'une élévation de température, il faut que

$$L \frac{du'}{dt} > m' (u' - u)$$

ou  $m' < \frac{L \frac{du'}{dt}}{u' - u}$

Donc le signe du phénomène dépend des valeurs de  $m'$  et de  $u' - u$ .

Point critique. — Lorsque la température s'élève, on peut atteindre un point où  $u' - u = 0$ ; cette température a reçu le nom de point critique. A une température voisine de ce point critique, le terme  $m' (u' - u)$  est négligeable vis-à-vis de  $L \frac{du'}{dt}$ ; c'est  $L \frac{du'}{dt}$  qui donne son signe; alors  $\frac{dt}{dv} < 0$ ; donc par la détente adiabatique, on a toujours un refroidissement.

Ainsi pour toutes les vapeurs au voisinage de leur point critique, la détente produit un abaissement de température, en par suite une condensation partielle.

Ce corollaire est entièrement d'accord avec l'expérience.

Dans le cas où on prend une vapeur très éloignée de son point critique  $u'$  est très grand vis-à-vis de  $u$ ; c'est le terme  $m' (u' - u)$  qui donne son signe et par suite  $\frac{dt}{dv}$  est du signe de  $m'$ , c'est le cas des vapeurs très voisines de l'état du gaz parfait.

Nous rencontrons ainsi dans l'étude des vapeurs, deux cas extrêmes où les résultats sont très nets.

1° Le cas des vapeurs voisines de leur point critique qui se comportent toutes de la même manière à la façon de la vapeur d'eau.

2° Le cas des vapeurs très éloignées de leur point critique qui se comportent comme des gaz parfaits et pour lesquelles le sens des transformations est indiqué par le signe de  $m'$ .

Les conclusions de Clausius ne s'appliquent complètement qu'à ce dernier cas extrême; dans les cas intermédiaires on a vu comment il convenait de les modifier.

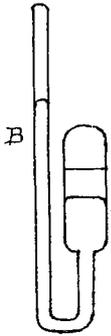
## Point critique

Point critique.

Quand on élève de plus en plus la température d'une vapeur saturée, son volume spécifique  $u'$  va en diminuant. Le volume spécifique  $u$  du liquide varie très peu, mais en général augmente. Il en résulte que  $u' - u$  va en diminuant. Pour une température suffisamment élevée  $u' - u = 0$ . Cette température est celle du point critique.

Expériences de Cagniard Latour.

Les phénomènes relatifs au point critique ont été observés pour la première fois par Cagniard Latour en 1822. Il enfermait en C le liquide qu'il étudiait, le tube recouvert AB dont la partie inférieure contenait du mercure fonctionnant comme manomètre à air comprimé. En portant C à des températures croissantes, il arrivait un moment où la surface de séparation du liquide et de la vapeur disparaissait complètement. De légères variations de température au voisinage de ce point de vaporisation totale, faisaient réapparaître ou disparaître la surface de séparation.

Expériences de M.<sup>r</sup> Wolf.

Ces expériences ont été reprises depuis par Orion et par M.<sup>r</sup> Wolf. La grosse branche de l'appareil de Cagniard Latour contenait un mélange d'air et de vapeur; dans les appareils de M.<sup>r</sup> Wolf qui sont beaucoup plus simples, ce défaut a été évité. On emploie des tubes en verre résistants à moitié remplis du liquide à étudier, un tube capillaire plonge au centre du liquide. Le tube extérieur est scellé pendant que le liquide est en ébullition de façon qu'il soit exactement rempli de vapeur. Si on élève progressivement la température d'un tel tube, l'ascension capillaire diminue peu à peu, en même temps que la convexité du ménisque; à la température du point critique, le liquide est sur le même plan à l'intérieur et à l'extérieur du tube capillaire. Ces phénomènes peuvent être facilement montrés dans les cours avec des tubes renfermant de l'acide carbonique liquide.



Modification de la méthode de Wolf pour les pressions élevées.

La méthode de M. Orion et de M.<sup>r</sup> Wolf permet de déterminer avec une assez grande exactitude les points critiques des vapeurs que l'on peut observer dans des tubes de verre à la température de leur point critique.

Lorsque la tension maxima de la vapeur est trop forte et dépasse la limite de résistance du verre, on a recours à un artifice. On prend des tubes métalliques munis d'un couteau (comme les couteaux de balance) disposés de façon que le tube placé comme un fléau de balance se maintienne horizontalement lorsqu'il est rempli d'un fluide homogène. On introduit le liquide, on ferme le tube et on le porte à des températures croissantes, tant qu'il y a un mélange de liquide et de vapeur le fléau penche d'un côté; aussitôt que le point critique est atteint, on observe l'horizontalité du fléau.

Chaleur latente de vaporisation au point critique

Le point critique est une température où la chaleur latente de vaporisation du liquide est nulle. Par l'expérience, on peut se rendre compte qu'elle est au moins très faible, car il suffit d'une très petite variation de chaleur pour faire disparaître ou réapparaître le liquide. Il est facile de montrer par la théorie que  $L$  est nulle. En effet, on a

$$L = \frac{\theta}{E} - (u' - u) \frac{dp}{dt}$$

Or au point critique  $u' - u = 0$ , donc  $L = 0$

Phénomènes capillaires au voisinage du point critique.

à la température critique  $u' - u = 0$ ; donc les volumes spécifiques  $u$  et  $u'$  du liquide et de sa vapeur sont les mêmes; le poids spécifique du liquide est égal au poids spécifique de la vapeur. Toutefois il ne suffit pas que cette condition soit satisfaite pour que la surface de séparation disparaisse; en effet deux fluides peuvent avoir même densité sans se mélanger et sans former un tout homogène. Par exemple Plateau a composé des mélanges d'eau et d'alcool qui ont exactement même densité que l'huile; une goutte d'huile restée en équilibre au milieu du mélange sans s'y dissoudre. Si on agite, on obtiendra une émulsion et non un mélange transparent. Pour qu'on obtienne un mélange transparent, il faut que la constante capillaire de la surface de contact soit nulle, c'est à dire que cette surface n'ait plus de propriétés capillaires.

Lorsqu'un liquide s'élève dans un tube, l'ascension est proportionnelle à une certaine constante  $A$  (constante capillaire); si on élève la température, la hauteur de liquide soulevé diminue et devient nulle à la température du point critique. A ce moment on a une surface plane; le niveau est le même dans le tube capillaire et à l'extérieur.

Si on dépasse un peu le point critique, toute surface de séparation disparaît. Il en résulte que la constante capillaire  $A$  tend vers zéro en même temps que  $u'-u$ . On peut affirmer de plus que  $A$  est infiniment petit d'ordre supérieur à  $u'-u$ , ou en d'autres termes que le rapport  $\frac{A}{u'-u}$  est infiniment petit. — En effet si  $A$  conserve une valeur finie, le liquide s'élève dans le tube capillaire. Si on donne à  $A$  une valeur constante, la hauteur d'ascension devient infinie quand  $u'-u$  tend vers 0, car l'ascension capillaire est due à une action qui s'exerce entre le solide et est fonction de l'influence de la pesanteur. Le poids apparent du liquide soulevé varie dans le même sens que  $u'-u$ ; pour  $u'-u = 0$ , ce poids apparent est nul. Donc si  $A$  conservait une valeur finie même très petite, la hauteur deviendrait infinie pour  $u'-u = 0$ ; c'est un résultat contraire à l'expérience. Donc  $A$  tend vers 0 plus rapidement que  $u'-u$ .

### Détermination des points critiques.

La détermination de la température critique présente quelquefois de grandes difficultés. Les expériences d'Andrews ont donné pour point critique de l'acide carbonique liquide la température de  $31^\circ$ ; on connaît aussi le point critique de l'Ether depuis les expériences de Cagniard Latour.

Le point critique de l'eau est inconnu. Le chiffre de  $374^\circ$  environ qui a été indiqué est purement théorique; il a été obtenu par extrapolation de la formule empirique de Regnault relative à la chaleur latente de vaporisation  $L$ . On écrit que  $L = 0$ .

D'après les expériences de Cagniard Latour le point critique de l'eau serait un peu inférieur à la température de fusion du zinc; mais la pression critique n'a pu être déterminée. On peut seulement conclure des expériences de Cagniard Latour que le volume de la vapeur est alors égal à 17 fois le volume initial de l'eau.

Dans les expériences, on a certainement trouvé une température correspondant à la vaporisation totale dans un volume donné, mais on ne peut affirmer que l'on ait obtenu le point critique. En effet, pour que l'on soit au point critique, il faut que le volume occupé par la vapeur soit égal au volume primitif du liquide. Le volume de l'eau étant 1 celui de la vapeur 17, le volume total est 18. Donc  $u' = 18$ . Or à la température critique  $u = u'$ . Donc il faudrait que de 0 à  $374^\circ$  l'eau se dilatât de 18 fois son volume primitif.

# Fusion et Solidification.

## Application des principes de la Thermodynamique à l'étude de la fusion et de la solidification.

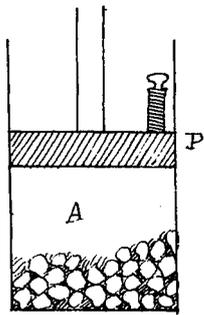
Nous allons maintenant nous occuper d'autres changements d'états.

1<sup>o</sup> Passage de l'état solide à l'état liquide ou fusion.

2<sup>o</sup> Passage de l'état liquide à l'état solide ou solidification.

Voilà d'abord s'il est possible d'appliquer à un mélange d'un solide et du liquide produit de sa fusion, à un mélange d'eau et de glace par exemple, le calcul que nous avons développé pour un mélange d'eau et de vapeur.

Dans notre étude intervenait la tension maxima de la vapeur  $p$  qui était fonction de la température  $t$  seulement et non du volume  $v$  occupé par le mélange. Pour appliquer les résultats obtenus, il nous faut d'abord montrer qu'un mélange de glace et d'eau présente une tension maxima indépendante du volume et fonction seulement de la température  $t$  du mélange.



Soit dans un corps de pompe  $A$  maintenu à une température constante  $t$  un mélange de glace et d'eau; le mélange supporte une certaine pression qui s'exerce par l'intermédiaire d'un piston  $P$ . Augmentons la pression, la température restant constante; une certaine quantité de glace va fondre; comme la glace a un volume supérieur à l'eau qui résulte de sa fusion, le piston descendra sans que la pression augmente; donc la pression est indépendante du volume tout à fait comme dans le cas des vapeurs saturées.

Cette disposition suppose que  $t = t_e$ . Cette condition fait que l'expérience paraît ne pas réussir immédiatement; elle ne réussit que lentement. Cela se conçoit facilement, car une augmentation de pression est accompagnée d'un phénomène thermique qui

fait varier la température; ce n'est qu'au bout d'un certain temps que la constance de la température est obtenue.

Application de la formule de Thomson à la fusion.

Ceci posé nous pouvons appliquer au mélange de liquide et solide, la formule de Thomson démontrée précédemment

$$L = \frac{\theta}{E} (u' - u) \frac{dp}{dt}$$

$u'$  étant le volume spécifique de l'eau.

$u$ , celui de la glace.

$\theta$ , la température absolue.

Applications de la formule de Thomson.

La formule de Thomson donne une relation entre la variation de la pression et la variation de la température du fusion. Si l'on fait varier la pression de  $dp$ , la température de fusion varie de  $dt$  et l'on a :

$$dt = \frac{1}{E L} \theta (u' - u) dp$$

Pour l'eau à  $0^\circ$ , et  $dp = 1$  atmosphère, on a :

$$dt = \frac{273}{425 \times 80.000} (0,917 - 1) \times 10334$$

$L$  est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour fondre l'unité de poids de glace.

Or le travail étant mesuré en kilogrammètres, l'unité de longueur est le mètre, l'unité de volume est le mètre cube; l'unité de poids est donc le poids du mètre cube d'eau, c'est-à-dire la tonne,  $L$  est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour fondre 1000 kilogrammes de glace, soit 80.000 calories.

Le calcul précédent effectué donne  $dt = -0,0074$ . — Donc sous l'influence d'un accroissement de pression de 1 atmosphère, le point de fusion de la glace s'abaisse de  $0,0074$ .

Il est à remarquer que dans cette question on a commencé par supposer  $dp$  et  $dt$  infiniment petits, cependant on donne à  $dp$  une valeur numérique considérable 10334. Malgré tout, notre calcul est légitime. On doit considérer comme infiniment petits au point de vue pratique des quantités telles que si on leur donne une variation, les autres quantités varient proportionnellement ou encore si la proportionnalité n'existe pas la différence est un infiniment petit d'ordre supérieur.

Dans le cas qui nous occupe par exemple  $dp$  variant de 1 atmosphère, la variation de  $0,917 = u'$  est très faible, de l'ordre des millièmes comme les coefficients de compressibilité, cette variation peut donc être considérée comme infiniment petite par rapport à  $dp$  ou  $dt$ .

Expériences de James Thomson.

On doit à James Thomson des expériences pour la vérification des conclusions théoriques que nous venons d'exposer. Un mélange de glace et d'eau est comprimé dans un piézomètre. En enfonçant le piston à vis, on produit un accroissement de pression; la température est donnée par un thermomètre placé à l'intérieur d'une enveloppe de verre qui empêche la déformation du réservoir sous l'influence de la pression. La pression est donnée par un petit manomètre à air comprimé. Le résultat obtenu pour l'abaissement du point de fusion du  $\alpha$  à une augmentation de pression est sensiblement égal à la valeur calculée. Thomson a trouvé  $0,0075$ .

Expériences de Tyndall.

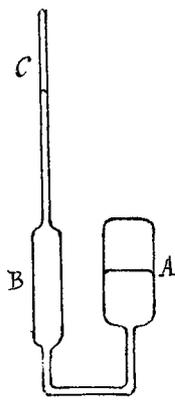
Les expériences de Tyndall sur le regel et la fabrication par pression de lentilles de glaces offrent aussi une vérification qualitative de la théorie précédente.

Variation de la température de fusion avec la pression.

Le signe du phénomène qui résulte d'une variation de la température de fusion est réglé par le signe de  $u' - u$ , les autres quantités  $E$ ,  $L$  sont toujours positives.

Si  $u' - u$  est négatif, (eau, fonte de fer, antimoine, bismuth) c'est-à-dire si le corps diminue de volume en fondant ( $u' < u$ ), à un accroissement de la pression correspond un abaissement de la température de fusion ( $dt < 0$  pour  $dp > 0$ ). Si au contraire  $u' - u$  est positif, (c'est le cas général des corps qui augmentent de volume par la fusion), à un accroissement de la pression correspond une élévation de la température de fusion.

Expériences de Bunsen.



La vérification expérimentale de ce fait est due à Bunsen qui a opéré principalement sur le blanc de baleine et la paraffine. Son appareil rappelle par sa forme celui qui a servi à Cagniard Latour dans l'étude de la vaporisation totale. C'est un tube à deux branches d'inégale longueur; la partie inférieure contient du mercure;

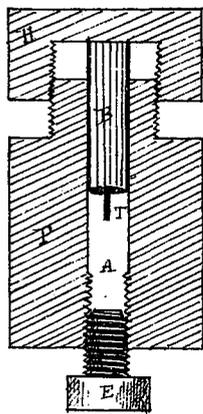
au-dessous du mercure, en A on introduit la substance sur laquelle on opère ; la partie supérieure de la grande branche sert de manomètre à air comprimé. L'appareil est plongé dans un bain dont on peut élever la température ; la pression sous laquelle se produit la fusion est mesurée par le manomètre à air comprimé, un thermomètre donne la température correspondante du bain.

Voici un tableau des résultats de Bunsen.<sup>(1)</sup>

| Substances       | Pressions<br>en atmosphères | Températures de fusion. |
|------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Blanc de Baleine | 1                           | 47.7                    |
|                  | 29                          | 48.3                    |
|                  | 96                          | 49.7                    |
|                  | 256                         | 50.9                    |
| Paraffine.       | 1                           | 46.3                    |
|                  | 85                          | 48.9                    |
|                  | 100                         | 49.9                    |

Comme on le voit dans toutes ces expériences, on n'a jamais observé que des faibles variations de température. Pour avoir des variations de température plus importantes, il faudrait exercer des pressions très considérables.

Expériences de Mousson



C'est ce qu'a essayé de faire M. Mousson.

Un bloc cylindrique d'acier P est percé suivant son axe d'une cavité que l'on ferme à la partie inférieure par une vis E. La cavité est bouchée à son autre extrémité par un piston plongeur B ; un écrou H vissé sur le bloc d'acier P et manœuvré à l'aide d'un levier permet de faire avancer le piston plongeur B dans l'intérieur de la cavité.

On commence par renverser l'appareil et remplir d'eau

<sup>(1)</sup> Poggenorff's Annalen. 1850, t. 21, p. 562 .. Annales de Chimie et de physique 1852 tome 35. Page 383

le corps de pompe A en dévissant E ; on y introduit un petit indese de cuivre I, on fait congeler l'eau ; puis on ferme l'ouverture E à l'aide de la vis. L'appareil étant ainsi préparé, on le retourne, on le place dans un mélange réfrigérant et on comprime la glace en faisant avancer l'érou E. M. Moisson a pu obtenir des pressions qu'il évalue jusqu'à 13 000 atmosphères. Il a constaté que dans ces conditions à  $-18^{\circ}$  l'eau est encore à l'état liquide. Le petit indese I se déplace quand on retourne l'appareil ; on perçoit le bruit de son choc contre la partie inférieure.

Expériences  
de Hopkins

M. Hopkins a repris cette étude par un procédé analogue à celui de Moisson ; il a opéré sur le blanc de baleine, la cire, la stéarine et le soufre. Il obtint les résultats suivants :

| Pressions en<br>atmosphères | Températures de Fusion |                |                |                 |
|-----------------------------|------------------------|----------------|----------------|-----------------|
|                             | Blanc de baleine       | Cire           | Stéarine       | Soufre          |
| 1                           | $51^{\circ}$           | $64^{\circ} 5$ | $72^{\circ} 5$ | $107^{\circ}$   |
| 519                         | $60^{\circ}$           | $74^{\circ} 6$ | $73^{\circ} 6$ | $135^{\circ} 2$ |
| 792                         | $80^{\circ} 2$         | $80^{\circ} 2$ | $79^{\circ} 2$ | $140^{\circ} 5$ |

Application  
à la Géologie.

Les considérations qui précèdent ont une grande importance en géologie. Lorsqu'on descend de 10<sup>m</sup> dans l'épaisseur de la couche terrestre l'accroissement de la pression est de 10 atmosphères. Si on descend de 1 kilomètre, l'accroissement est de 300 atmosphères, et pour 100 kilomètres 30.000 atmosphères. En extrapolant les résultats relatifs à la cire, on trouve qu'à 100 kilomètres à l'intérieur de la terre, la cire ne fondrait que vers 600 degrés, c'est-à-dire au rouge.

On a des raisons de considérer la température de la masse intérieure du globe comme très élevée. On peut se demander quelles seraient les déformations d'un globe terrestre supposé liquide. Les attractions du soleil et de la lune sur les masses liquides sont à la surface du globe produisent le phénomène des marées, si le globe était liquide, toute sa masse participerait à ce phénomène. Si la plus

grande partie du globe était liquide, l'écorce terrestre serait soulevée par l'action de la marée intérieure. En supposant le globe soumis à ces attractions, Thomson a calculé quelle devrait être sa rigidité pour qu'il put résister à toute déformation; il a trouvé qu'elle était supérieure à celle de l'acier. Donc non seulement la masse terrestre n'est pas à l'état liquide, mais le globe présente une rigidité plus grande que celle de l'acier.

## Passage de l'état solide à l'état solide. Modifications allotropiques.

Transformation  
allotropique de  
l'iode d'argent.  
Expériences de  
Mallard  
et Le Chatellier.

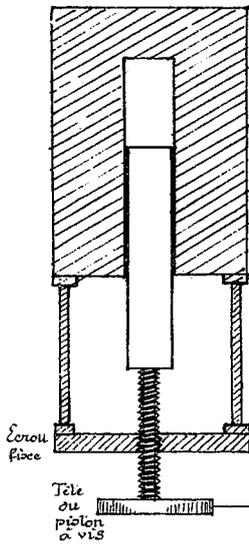
Un corps peut changer de propriétés physiques sans changer d'état physique sous l'influence de la pression ou d'une élévation de température. M. M. Mallard et Le Chatellier (1) ont étudié à ce point de vue l'iode d'argent.

L'iode d'argent à la température ordinaire se présente sous la forme de beaux cristaux jaunes appartenant au système hexagonal et biréfringents. Lorsqu'on le chauffe à  $146^{\circ}$ , il subit un changement allotropique, devient cubique et monoréfringent; en même temps il change de couleur en passant du jaune au rouge, et de volume en diminuant de densité. La température de  $146^{\circ}$  est pour ce corps une sorte de point de fusion; au dessous, on a la modification jaune, au dessus, la modification rouge.

Ce phénomène est donc comparable à celui de la fusion; on peut se demander s'il serait possible d'abaisser la température de transformation par une variation de la pression.

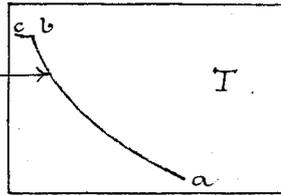
Pour résoudre cette question, Mallard et Le Chatellier ont enfermé de l'iode d'argent hexagonal dans un cylindre d'acier analogue à celui de Moissan. Par la compression on abaisse la température de transformation jusqu'à la température ordinaire; la pression correspondante ne peut être connue exactement, on sait seulement que cette pression est très considérable;

(1) Mallard et Le Chatellier... sur le dimorphisme de l'iode d'argent. (Journal de Physique 2<sup>e</sup> série, tome IV Juillet 1885, p. 305)



On l'a évaluée approximativement à 3000 kilogrammes par centimètre carré, ou 3000 atmosphères.

On ne peut voir ce qui se passe à l'intérieur du cylindre d'acier; mais on constate que lorsqu'on a élevé peu à peu la pression jusqu'à 3.000 atmosphères, si on enfonce ensuite le piston à vis, on n'éprouve plus aucun effort pour tourner la vis, on en conclut que la pression reste constante.



On a même cherché à trouver la courbe qui relie les volumes et les pressions. Pour cela devant la tête de la vis on déplace horizontalement un tableau noir d'une

quantité proportionnelle au déplacement du piston. La variation de l'abscisse est alors la variation du volume de l'iode. La variation de la pression était donnée par un manomètre inscripteur qui indiquait à chaque instant les ordonnées sur le tableau; on obtient d'abord une courbe inclinée  $ab$ , puis quand on arrive au voisinage de 3000 atmosphères, la courbe suit une ligne presque horizontale.

Le changement allotropique d'iode jaune en iode rouge est accompagné d'une absorption de chaleur de  $6^{\text{cal}}$  par kilogramme.

## Dissolution.

### Dissolution d'un gaz dans un liquide.

#### Dissolution de gaz

Considérons le cas des gaz peu solubles dans l'eau, mais s'y dissolvant sans action chimique, par exemple l'acide carbonique, l'air, l'oxygène. On peut appliquer à ces gaz la loi de Dalton, il y a un coefficient de solubilité déterminé, le poids des gaz qui se dissout est proportionnel à la pression extérieure du gaz.

Soit  $\lambda$  le coefficient de solubilité,  $v$  le volume occupé par le gaz au-dessus du liquide;  $V$ , le volume liquide. Le volume du gaz dissous mesuré sous la pression finale  $p$  exercée par le gaz au-dessus du liquide est  $\lambda v$ , de sorte que le volume total du gaz

mesure sous une pression égale à l'unité est d'après la loi de Mariotte  $p(V + \lambda V_1)$ ; d'après la loi de Gay-Lussac, on a :

$$p(V + \lambda V_1) = K \theta \quad (1)$$

Calculons la chaleur latente de dissolution. La formule de Thomson donne :

$$l = \frac{\theta}{E} \frac{\partial p}{\partial T}$$

Or de (1) on tire  $\frac{\partial p}{\partial T}$ . Il suffit pour cela de remarquer que le coefficient de solubilité  $\lambda$  est une fonction de la température, et que les volumes  $V$  et  $V_1$  doivent rester constants; on a alors :

$$\frac{\partial p}{\partial T} (V + V_1 \lambda) + p V_1 \frac{\partial \lambda}{\partial T} = K$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{K - p V_1 \frac{\partial \lambda}{\partial T}}{V + \lambda V_1}$$

$$\text{or} \quad V + \lambda V_1 = \frac{K \theta}{p}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\partial p}{\partial T} = p \frac{(K - p V_1 \frac{\partial \lambda}{\partial T})}{K \theta} = \frac{p}{\theta} - \frac{p^2}{K \theta} V_1 \frac{\partial \lambda}{\partial T}$$

$$\text{On en tire} \quad l = \frac{1}{E} \left[ p - \frac{p^2 V_1}{K} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right]$$

Si l'on avait  $\frac{\partial \lambda}{\partial T} = 0$ ,  $l$  serait proportionnel à  $p$ ; donc tout se passerait comme si l'on avait affaire à un gaz parfait.

En réalité  $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$  est  $\neq 0$  en général  $\frac{\partial \lambda}{\partial T} < 0$ ; donc le deuxième terme est positif; la valeur de  $l$  est donc toujours positive et par suite lorsqu'on fait dissoudre un gaz il y a dégagement de chaleur; lorsqu'on chasse un gaz d'une dissolution il y a absorption de chaleur.

Vérifications  
expérimentales.

Les vérifications expérimentales manquent à peu près complètement; les seules études qui aient été faites sont relatives à la dissolution de l'ammoniaque et de l'acide sulfureux; or ces gaz n'obéissent pas à la loi de Dalton et par suite la formule que nous avons trouvée ne leur est pas applicable.

Remarque sur le choix des unités.

Unités employées.

Jusqu'ici nous nous sommes servis indifféremment des divers systèmes d'unités. L'étude des phénomènes électriques que nous allons entreprendre exige que nous fassions un choix parmi ces systèmes. Dans les études précédentes nous avons fait principalement usage

Physique 14.

du kilogrammètre et de la thermie correspondante; dans l'étude des phénomènes dépendant à la fois de la chaleur et de l'électricité, le choix des unités absolues C.G.S s'impose, car toutes les grandeurs électriques sont exprimées avec ces unités.

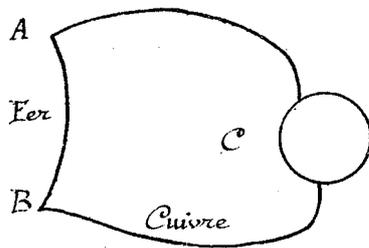
## Phénomènes Thermoélectriques.

### Application des principes de la Thermodynamique à l'étude des Phénomènes Thermoélectriques.

Conditions à remplir. Pour faire l'application analytique des principes de la thermodynamique, il faut que le cycle des transformations soit fermé, réversible, et que, pendant qu'on parcourt le cycle, du travail mécanique soit produit.

Donc avant d'entreprendre l'application de nos principes aux phénomènes thermoélectriques, nous devons constater que ces conditions sont satisfaites; elles le sont toujours dans le cas des phénomènes thermoélectriques présentés par les métaux.

Pour le constater, imaginons un circuit comprenant deux soudures thermoélectriques A et B et un moteur magnétoélectrique C.



Ce circuit est une véritable machine thermique; lorsque l'état stationnaire est établi on se trouve dans les conditions d'un cycle fermé et réversible.

Lorsqu'on établit une différence de températures entre les soudures A et B il se développe dans le circuit un courant qui provoque le mouvement de la machine magnéto-électrique. Celle-ci développe à son tour une force électromotrice d'induction qui va en croissant avec la vitesse; lorsqu'elle devient égale à la force électromotrice thermoélectrique, l'équilibre est établi. On se trouve alors dans les conditions requises pour la réversibilité. Une variation infiniment petite de la vitesse peut détruire l'équilibre dans un sens ou dans l'autre.

Il résulte de là que la machine est réversible quand le courant qui circule dans le fil a une intensité infiniment faible ; par suite on ne recueillera qu'infiniment peu de travail. Si on veut recueillir une quantité finie de travail, il faudra faire fonctionner la machine pendant un temps infiniment long. Nous reconnaissons là toutes les propriétés des machines réversibles.

Phénomène  
Electrier.

soit  $e$  la force électromotrice d'induction,  $dm$  la quantité d'électricité qui passe pendant le temps  $dt$ . On a, en désignant par  $i$  l'intensité du courant.

$$dm = i dt$$

Le travail produit par la machine est  $ed m = e i dt$ .

Le travail total pendant un temps fini sera donc  $\int e i dt$  ; ce travail pourra avoir une grandeur finie si les limites de l'intégrale sont assez écartées.

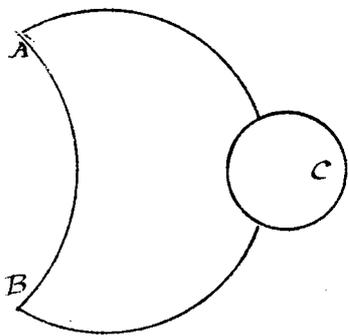
Ce travail correspond à la quantité de chaleur dégagée dans le circuit d'après la loi de Joule, soit  $\int r i^2 dt$  ( $r$  désignant la résistance du circuit total) <sup>(1)</sup>.

Comparons ces deux intégrales  $\int e i dt$  et  $\int r i^2 dt$  supposées prises entre les mêmes limites. Si  $i$  est infiniment petit, la seconde intégrale est infiniment petite par rapport à la première. Or les conditions où il faut se placer pour appliquer les principes de thermodynamique, qui sont les conditions de réversibilité supposent  $i$  infiniment petit ; donc la quantité de chaleur développée dans le circuit en vertu de la loi de Joule est négligeable.

Mais puisque il y a production de travail, il faut que la chaleur correspondante soit absorbée quelque part. Elle est absorbée aux soudures. Nous verrons par la suite s'il y a d'autres causes d'absorption de chaleur. Supposons actuellement qu'il n'y ait de chaleur absorbée qu'aux soudures.

Soit  $A$  la soudure chaude à la température absolue  $\theta$ ,

(1) Il faut bien remarquer qu'ici l'on n'a pas  $e = ir$ . Cette relation qui résulte de la loi d'Ohm n'est exacte que si le premier membre représente la somme algébrique des forces électromotrices qui se trouvent dans le circuit.



B la soudure froide à la température absolue  $\theta'$   
 soit  $Q$  la quantité de chaleur prise à la soudure  
 chaude,  $Q'$  la quantité de chaleur dégagée  
 à la soudure froide.

Le travail produit est  $\zeta = Q - Q'$  (1)  
 d'après le principe de l'équivalence  
 D'après le principe de Carnot, on a :

$$\frac{Q}{\theta} - \frac{Q'}{\theta'} = 0 \quad (2)$$

par définition même de  $\theta$  et  $\theta'$ .

$Q$  et  $Q'$  sont les quantités de chaleur qui interviennent dans l'effet Peltier. Or dans ce phénomène, on sait par l'expérience que la quantité de chaleur dégagée à une soudure est proportionnelle à la quantité d'électricité qui passe. Cela est d'ailleurs évident théoriquement, l'état de la soudure étant maintenu le même la quantité de chaleur est proportionnelle au temps et à l'intensité donc le produit est précisément la quantité d'électricité.

Donc  $Q = Km$ ,  $K$  étant une constante caractéristique de l'état actuel de la soudure, ou la quantité d'électricité qui passe. De même  $Q' = K'm$  pour la seconde soudure

$$\text{Donc } \frac{Q}{Q'} = \frac{K}{K'}$$

$$\text{d'où } \frac{K}{\theta} - \frac{K'}{\theta'} = 0 \quad (2')$$

$$\text{D'autre part } \zeta = \int e \, d m$$

$$\text{et si } e \text{ est constant } \zeta = e \int d m = e m$$

D'ailleurs la force électromotrice dans le circuit  $e$  est la résultante des deux forces électromotrices inverses  $\mathcal{E}$  et  $\mathcal{E}'$  aux soudures A et B. Donc :

$$e = \mathcal{E} - \mathcal{E}'$$

$$\text{d'où } \zeta = (\mathcal{E} - \mathcal{E}') m \quad (3)$$

La comparaison des équations (1) (2) (2') et (3) nous conduit immédiatement à écrire :

$$K = \mathcal{E} \quad K' = \mathcal{E}'$$

$$\text{d'où } \frac{\mathcal{E}}{\theta} - \frac{\mathcal{E}'}{\theta'} = 0 \quad \text{Donc}$$

Les forces électromotrices aux soudures sont proportionnelles aux

températures absolues de ces soudures.

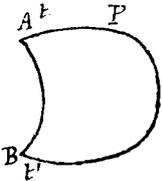
Il en résulte qu'un tel couple thermoélectrique qui ne présenterait de phénomène thermique qu'aux soudures pourrait servir comme thermomètre absolu.

Il reste à savoir si les conditions supposées remplies le sont réellement - si l'équation  $\frac{\varepsilon}{\theta} - \frac{\varepsilon'}{\theta'} = 0$  était toujours satisfaite la force thermoélectrique totale développée serait proportionnelle à la différence de températures entre les soudures. Or cette condition n'est jamais réalisée. Si on a, par exemple un circuit composé de fer et de cuivre, on trouve qu'entre certaines limites la force électromotrice est proportionnelle à la différence des températures, passe par un maximum puis décroît, il y a inversion.

La plupart des circuits thermoélectriques présentent des phénomènes analogues; la proportionnalité de la force électromotrice à la différence des températures n'a lieu que dans certain intervalle.

Nous avons admis qu'il n'y avait de phénomènes thermiques qu'aux soudures; cette hypothèse nous conduisant à des conséquences contraires à l'expérience, il est nécessaire d'examiner si en d'autres points du circuit il n'y a pas des quantités de chaleur mises en jeu.

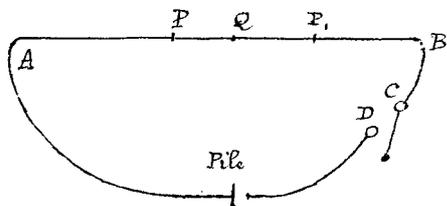
Phénomène Thomson  
Transport électrique  
de la chaleur.



Les points A et B du circuit étant supposés aux températures  $t$  et  $t'$  le long du circuit la température varie d'une façon continue de  $t$  à  $t'$ . Supposons que le fil APB ne soit parcouru par aucun courant; alors chaque point du circuit atteindra une température stationnaire. Pour voir s'il se produit en P un effet Peltier, plaçons-y un thermomètre qui d'abord prend une température stationnaire  $t_1$ , puis faisons passer le courant. Si par le passage il y a dégagement de chaleur en P, la température stationnaire  $t_1$  variera.

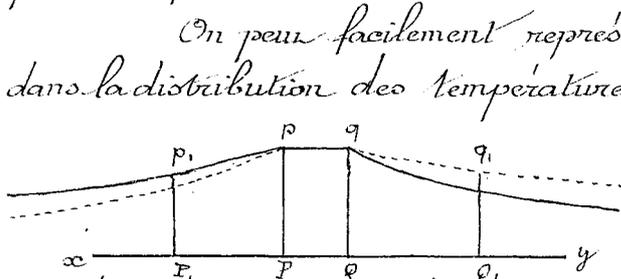
Mais dans cette expérience on pourrait craindre que la variation de la température stationnaire de P ne fut due à un phénomène calorifique qui se produirait à la soudure voisine A. Du chef de la perturbation en A résulterait une perturbation en P. Pour se mettre à l'abri de cette perturbation il faut répéter l'expérience en supprimant les soudures.

Prenez par exemple un fil de cuivre AB. Maintenons une portion PQ du fil à une température de  $100^\circ$ . Un thermomètre placé en un point de P, du fil indique au bout d'un certain temps une



température stationnaire  $t$ ; les températures stationnaires des divers points du fil décroissent d'une manière continue depuis  $100^\circ$  jusqu'à  $t$ . Faisons passer le courant en amenant la clef du commutateur C sur le contact D, nous observerons que la température stationnaire variera et prendra une valeur  $t, \neq t,$ .

Représentation graphique du phénomène Thomson.



On peut facilement représenter graphiquement cette dissymétrie dans la distribution des températures le long du circuit. Supposons le circuit développé suivant une droite  $xy$ ; la portion PQ est portée à  $100^\circ$ , nous prendrons sur des perpendiculaires à la droite  $xy$  des longueurs proportionnelles aux températures. Les extrémités de ces perpendiculaires formeront la courbe représentative des températures; de P en Q la température étant constante et égale à  $100^\circ$ , la courbe se réduit à une parallèle  $pq$  à  $xy$ . Le fil étant supposé homogène, il est évident que si aucun courant ne passe les points P, et Q, symétriques par rapport au milieu de PQ atteindront une même température stationnaire  $t$ . La courbe des températures sera donc composée de deux branches symétriques par rapport à la perpendiculaire à  $xy$  menée par le milieu de PQ.

Faisons passer le courant. Les températures stationnaires que prennent les points P, et Q, sont alors différentes. Le courant produit de part et d'autre de PQ des effets thermiques de sens contraires. D'un côté de PQ toutes les ordonnées de la courbe des températures seront augmentées, de l'autre, elles seront diminuées. La courbe prendra la forme représentée en pointillé. En réalité tout se passe comme si une certaine quantité de chaleur avait été transportée d'un côté de PQ à l'autre.

Aussi voir William Thomson qui a le premier découvert ce phénomène l'avait appelé le transport électrique de la chaleur.

Le phénomène du transport électrique de la chaleur peut être constaté avec presque tous les métaux. Pour le plomb toutefois, les variations de température sont trop faibles pour pouvoir être mesurées.

Relation théorique entre le phénomène Thomson et le phénomène Peltier par les considérations suivantes.

On peut se faire une idée de la possibilité du phénomène Thomson au contact de deux métaux de nature

différentes, il se produit toujours un phénomène Peltier. Considérons alors un fil homogène chimiquement, mais dont les températures varient d'une façon continue le long du fil. Une section quelconque partage le fil en deux parties qui sont à des températures différentes; ces deux parties peuvent donc être considérées comme étant de natures différentes; on a finalement deux fils hétérogènes au contact. Il se pourrait donc que la différence de température des diverses sections du fil fut suffisante pour expliquer le phénomène Thomson. Mais on peut remarquer de plus que les corps solides sont toujours soumis à des tensions intérieures qui peuvent varier avec sa température. Une tranche échauffée est plus dilatée que la tranche voisine; la variation des tensions intérieures dans ce cas, peut être mise en évidence; par exemple, une baguette de verre chauffée en un de ses points se casse.

Un fil chimiquement homogène peut même servir à construire un couple thermoélectrique. En effet un fil tendu se comporte par rapport à un fil non tendu de même métal comme un fil de métal différent.

Impossibilité de l'étude complète des phénomènes thermo-électriques.

Il résulte de cette étude que le circuit tout entier est le siège de phénomènes thermiques; donc les hypothèses simples sur lesquelles nous avons basé notre raisonnement ne sont pas satisfaites.

Supposons nous simplement placés dans les conditions de réversibilité. Soit  $P$ , un point quelconque du circuit.  $\theta$ , la température absolue de ce point,  $dQ$ , la quantité de chaleur absorbée en ce point.

L'intégrale  $\int \frac{dQ}{\theta}$  étendue à tous les points du circuit fermé est nulle, car le cycle est supposé réversible. Donc  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$ .

D'ailleurs d'après le principe de l'équivalence on a  $\mathcal{E} = \int dQ$ .

C'est là tout ce que l'on peut dire, car il est impossible d'explicitement les équations.

Si on veut faire un théorie des couples thermoélectriques, il faut nécessairement éliminer l'effet Thomson; il est impossible de le faire avec la disposition d'une soudure froide et d'une soudure chaude.

Influence de la conductibilité du circuit.

Pour bien faire comprendre la complexité du problème, nous rappellerons qu'il est encore d'autres phénomènes thermiques que nous avons négligés. La quantité de chaleur dégagée dans le fil par le partage du courant est, nous l'avons dit, négligeable, mais il n'en est pas de même de celle qui traverse le fil par conductibilité.

Physique 15.

La chaleur que perd une soudure A dépend des conditions de l'expérience. Elle peut être réduite à son minimum qui est la perte par conductibilité si la soudure est entourée de substances mauvaises conductrices empêchant la perte de chaleur par convection au contact de l'air froid.

Comparaison de l'effet Peltier et de l'effet dû à la conductibilité.

On peut alors comparer la chaleur enlevée à la soudure par le phénomène Peltier à la chaleur mise en jeu par la conductibilité.

L'effet Peltier est proportionnel à l'intensité du courant, par suite proportionnel à la conductibilité électrique, c'est-à-dire  $\frac{\rho^2}{\rho}$ .

La quantité de chaleur transportée par conductibilité thermique spécifique, c'est-à-dire  $\frac{\rho' \rho}{\rho}$ .

Le rapport des deux quantités de chaleur est celui des quantités  $\rho$  et  $\rho'$  donc  $\frac{\rho}{\rho'}$ .

Ce rapport des coefficients de conductibilité électrique et thermique est sensiblement le même pour les différents métaux, l'ordre des conductibilités pour la chaleur et pour l'électricité est le même. Toutefois il faut remarquer que ces quantités sont mal déterminées. Deux échantillons d'un même métal peuvent avoir des conductibilités différentes; il faudrait opérer les mesures caloriquement et électriquement sur les mêmes échantillons de fil.

Le rapport  $\frac{\rho}{\rho'}$  n'est pas négligeable. On trouve que la quantité de chaleur mise en jeu par la conductibilité est 300 fois plus considérable que celle qui est enlevée par l'effet Peltier.

On peut se demander s'il n'y aurait pas une relation entre les phénomènes thermoélectriques et la conductibilité calorifique. C'est là une question que l'état actuel de la science ne permet pas de résoudre.

Application des principes à un circuit particulier

On peut envisager les phénomènes thermoélectriques sous un autre point de vue. Soit un circuit fermé. Si tous les points du circuit sont à la même température il n'y a pas de phénomène électrique. Si on veut produire un phénomène électrique il faut détruire la symétrie en ne fermant pas le circuit.

Soit un circuit composé de fer et de cuivre; terminons le fil de fer par un plateau de fer, le fil de cuivre par un plateau de cuivre. Nous formerons ainsi un condensateur qui se chargera, c'est

l'expérience de Volta. La température étant  $t$  on observera une attraction entre les deux plateaux.

si la température devient  $t'$ , la charge du condensateur changera, l'attraction changera.

Dans ce cas le phénomène Thomson est éliminé. On peut même faire parcourir à ce système un cycle de Carnot.

Soit  $x$  la distance entre les deux lames,  $F$  la force d'attraction.

Les déformations du système à température constante constituent les isothermes; celles qui s'opèrent à chaleur constante correspondent aux adiabatiques.

Appliquons à ce système les principes de Thermodynamique. Soit  $dm$  la quantité d'électricité qui traverse le fil en un point pendant que la température varie de  $dt$ . On a

$$dQ = c dt + l dm$$

$l$  étant la chaleur absorbée au point considéré, lorsque la température restant constante, l'unité d'électricité traverse le fil;  $c$  est donc une quantité qui représente l'effet Peltier.

$$\text{D'autre part } dE = e dm.$$

$$\text{Donc } dV = e dm - E (c dt + l dm)$$

d'où les équations de condition

$$\frac{\partial c}{\partial m} = \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial e}{\partial t} \quad (1)$$

$$\text{ou } \frac{l}{e} = \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2)$$

On en déduit l'équation de Thomson:  $l = \theta \frac{\partial e}{\partial t}$

Cette analyse ne résout pas le problème. On ne sait en effet s'il n'existe pas de force électro-motrice particulière entre les deux plaques, c'est-à-dire dans l'épaisseur du diélectrique.

S'il y avait une de ces forces électromotrices, deux cas pourraient se présenter:

1° Elle ne serait pas fonction de la température, alors  $l$  n'en dépendrait pas.

2° Elle serait fonction de la température, alors  $l$  en dépendrait; or  $l$  est l'absorption de chaleur au siège de la force électromotrice. Il en résulterait ce fait singulier qu'il suffirait de charger un condensateur

hétérogène pour faire varier la température à sa surface. L'expérience n'a pas été tentée, de sorte que la discussion complète de  $I = \theta \frac{de}{dT}$  n'est pas possible et qu'on ne sait pas où est le siège de la force électromotrice.

## Piles hydroélectriques

Conditions pour  
qu'on puisse appliquer  
les principes

Pour qu'on puisse appliquer à une pile les principes de la thermodynamique, il faut d'abord que le système des corps qui la constituent parcoure un cycle fermé. Or si on laisse la pile s'épuiser, le cycle n'est pas fermé. Pour avoir un cycle fermé, il faut se placer dans des circonstances convenables, par exemple prendre des piles dont la force électromotrice soit variable avec la température. Les piles au chlorure d'argent dont les forces électromotrices sont plus grandes à chaud qu'à froid rentrent dans ce type.

Piles fonctionnant  
suivant un cycle  
fermé et réversible.

Prenez par exemple un élément de pile au chlorure d'argent et cherchons à lui faire parcourir un cycle fermé avec production de travail. Il suffit pour cela de le placer dans un circuit comprenant une machine magnétoélectrique. Supposons qu'on chauffe l'élément de pile, la force électromotrice augmentant, il en résultera un courant qui produira le mouvement de la machine magnétoélectrique. On pourra ainsi en dépensant une quantité de chaleur  $Q$  recueillir un travail  $E$ . On laisse ensuite l'élément se refroidir; une quantité de chaleur  $Q$  est restituée; on fait fonctionner la machine magnéto en dépensant un travail  $E'$ , ce travail sera employé à produire un courant de sens inverse à celui qui avait pris naissance dans la première phase de l'expérience. Par suite le travail  $E'$  à fournir sera  $< E$ , car la force électromotrice à vaincre est plus faible que la force électromotrice qui avait produit le mouvement. En même temps ce courant de sens inverse régénérera l'élément de pile et le ramènera dans son état primitif.

Le système parcourt donc un cycle fermé et réversible où du travail est produit. C'est là une véritable machine thermique dont l'électricité serait un des jouages.

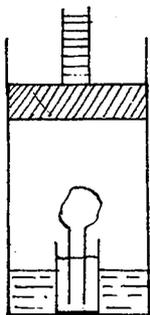
Les propriétés de ces piles ont été étudiées par Helmholtz (1)

(1) Thermodynamique des phénomènes chimiques, par M. N. Helmholtz

Application des principes de thermodynamique.

121  
 soit  $e$  la force électromotrice de l'élément,  $m$  la quantité d'électricité qui a traversé le circuit à un instant quelconque,  $\theta$  la température absolue

Le fonctionnement de l'élément altère la concentration des liquides de la pile; il faut pour obtenir une concentration constante ajouter ou retrancher de l'eau, et cela de façon qu'on se trouve toujours dans les conditions de réversibilité. Il suffit pour cela de placer l'élément dans un corps de pompe rempli de vapeur saturée et fermé par un piston. En soulevant ou abaissant le piston on détermine la vaporisation ou la condensation de l'eau. La concentration du liquide de la pile dépend donc du volume total  $v$  de l'eau et de la vapeur. Ceci posé, le principe de l'équivalence donne  $dV = d\mathcal{E} - dQ$ .



Les quantités de chaleur sont exprimées en thermies.

D'ailleurs le travail  $d\mathcal{E}$  se compose de deux termes

1° Le travail de la machine magnétique  $edm$

2° Le travail dû au déplacement du piston  $p dv$ , donc

$$d\mathcal{E} = edm + p dv$$

$$\text{D'autre part } dQ = c d\theta + \lambda dm + l' dv$$

$c$  étant la capacité calorifique du système sans courant et à volume constant,  $\lambda$  la chaleur absorbée lorsque le volume et la température restent constants,  $l'$  l'unité d'électricité traversée le circuit, enfin  $l$  la chaleur latente de vaporisation à température constante quand le courant ne passe pas.

$$\text{On a donc } dV = edm + p dv - (cd\theta + \lambda dm + l' dv)$$

$$\text{ou } -dV = cd\theta + (\lambda - e) dm + (l' - p) dv$$

Cette expression doit être une différentielle exacte, donc :

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial m} = \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} - \frac{\partial e}{\partial \theta}$$

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial v} = \frac{\partial l'}{\partial \theta} - \frac{\partial p}{\partial \theta}$$

$$(3) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial v} - \frac{\partial e}{\partial v} = \frac{\partial l'}{\partial m} - \frac{\partial p}{\partial m}$$

De même le principe de Carnot exige que :

Traduit par M. Chaperon dans le Journal de Physique 1884 .. 2<sup>e</sup> série  
 tome III page 396.

Auég. C. Laroche & ses Fils, 3 rue Mabillon, Paris.

Physique n° 16.

$$\frac{dQ}{\theta} = \frac{c}{\theta} d\theta + \frac{\lambda}{\theta} dm + \frac{l}{\theta} dv$$

soit une différentielle exacte

$$(1) \text{ donc } (4) \quad \frac{\partial c}{\partial m} = \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} - \frac{\lambda}{\theta}$$

$$(5) \quad \frac{\partial c}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial \theta} - \frac{l}{\theta}$$

$$(6) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial m}$$

Entre les équations (1) et (4) on peut éliminer  $\frac{\partial c}{\partial m}$ . On obtient alors :

$$\lambda = \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \quad (7) \text{ équation d' Helmholtz}$$

Conséquences de l'équation d' Helmholtz  $\frac{\partial c}{\partial \theta}$  si la force électromotrice  $c$  est fonction de la température ; si la force électromotrice  $c$  n'est pas nul, donc  $\lambda \neq 0$ . Or  $\lambda$  est la quantité de chaleur absorbée quand, la température et la dilution restant constantes, le courant passe et que l'unité d'électricité passe dans le circuit. Cette quantité  $\lambda$  est toujours du signe de  $\frac{\partial c}{\partial \theta}$ . Si  $\frac{\partial c}{\partial \theta} > 0$  c'est-à-dire si la force électromotrice croît avec la température,  $\lambda$  est positif ; donc l'élément de pile emprunte de la chaleur au milieu ambiant quand le courant passe ; si on ne fournit pas de chaleur, l'élément de pile se refroidit.

Dans ces sortes de piles, l'énergie mise en jeu sous forme de courant n'est pas égale à l'énergie chimique mesurée au calorimètre ; elle lui est supérieure ; la différence provient de ce que la chaleur empruntée au milieu ambiant vient s'ajouter à la chaleur dégagée dans les réactions chimiques du couple ; c'est la somme de ces deux quantités de chaleur que l'on peut transformer en travail électrique ou mécanique. Cette idée d'emprunt de chaleur a été émise et justifiée analytiquement par Helmholtz et vérifiée expérimentalement par Capoki<sup>(1)</sup>.

Il serait intéressant de connaître le rapport de la quantité d'énergie empruntée au milieu ambiant à la quantité totale d'énergie mise en jeu dans le circuit. L'énergie empruntée au milieu ambiant est  $\lambda dm$  l'énergie totale  $cdm$ . Le rapport  $\frac{\lambda dm}{cdm} = \frac{\lambda}{c} = \theta \frac{\partial c}{\partial \theta}$ .

Or  $\frac{\partial c}{\partial \theta}$  est la variation de la force électromotrice  $c$  par degré de température.

Appliquons par exemple à l'élément Latimer-Clark. Cet élément a pour pôle négatif du mercure pur ; on le recouvre d'une

<sup>(1)</sup> Annales de Midemann. Année 1884. Tome XXI p. 209. Résumée par M. Boutij dans le journal de Physique 1885. 2<sup>e</sup> série Tome IV. p. 578.

Élément Latimer-Clark.

pâte obtenue en faisant bouillir du sulfate mercurieux avec une solution saturée de sulfate de zinc. Le pôle positif est une lame de zinc pur se posant sur la pâte. La force électromotrice de cet élément varie de 0,06 pour 100 par degré ou en nombres absolus 0,0006.

$$\text{Donc on a } \frac{1}{e} \frac{\partial e}{\partial \theta} = 0,0006$$

$$\text{et } \frac{\lambda}{e} = \theta \times 0,0006.$$

à + 27° c'est-à-dire pour une température absolue de 300°

$$\text{on a } \frac{\lambda}{e} = 300 \times 0,0006 = 0,18.$$

Si on faisait travailler une machine magnéto électrique avec un Latimer Clark, 18 pour 100 du travail recueilli serait dû à la chaleur empruntée au milieu ambiant.

Quand on met un excès de sel de zinc dans le Latimer-Clark de manière à avoir un excès de cristaux de sulfate de zinc, la variation de la force électromotrice par degré s'élève à 0,08 p % de sorte que pour une température de 27°, 24 p % de la chaleur mise en jeu sont empruntées au milieu ambiant.

$$\text{Entre les équations } \lambda = \theta \frac{\partial e}{\partial \theta} \quad (7)$$

$$\text{et } \frac{\partial e}{\partial m} = \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} - \frac{\lambda}{\theta} \quad (4)$$

$$\text{Éliminons } \lambda. \text{ on a } \frac{\lambda}{\theta} = \frac{\partial e}{\partial \theta} \text{ et}$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \theta} = \frac{\partial e}{\partial \theta} + \theta \frac{\partial^2 e}{\partial \theta^2}$$

$$\text{d'où } \frac{\partial e}{\partial m} = \theta \frac{\partial^2 e}{\partial \theta^2} \quad (8)$$

Application à la source au système pour élever la température de 1° lorsque la vérification indirecte covariant ne passe pas ( $dm=0$ ) et que la dilution reste constante ( $dv=0$ ). de la loi de Kopp et Westyn.  $\frac{\partial c}{\partial m}$  est la variation de cette capacité calorifique résultant du passage de l'unité d'électricité dans la pile; or quand cette unité d'électricité traverse l'élément, un équivalent de zinc s'est substitué à un équivalent de mercure. C'est la seule modification qu'a subie la pile, donc c'est à cette action chimique seule qu'est due la variation de  $\frac{\partial c}{\partial m}$ . D'ailleurs d'après la loi de Kopp et Westyn, la chaleur spécifique d'un corps composé est la somme des chaleurs spécifiques des éléments qui le constituent. Si donc  $\gamma$  désigne la chaleur spécifique du zinc et  $\delta$  celle du mercure, la variation de la capacité calorifique résultant

de la substitution des équivalents sera  $x, Zn - x' Hg$ .

$Zn$  et  $Hg$  étant les équivalents du zinc et du mercure. Mais d'après la loi de Odulong et Petit  $x Zn = x' Hg$ .

Donc si la loi de Hopp et Westyn est exacte, la variation de la capacité calorifique dans la transformation considérée est nulle; donc  $\frac{dc}{dm} = 0$ . Dans ce cas  $\frac{\partial^2 e}{\partial \theta^2} = 0$ , alors  $e$  est constant ou fonction linéaire de  $\theta$ .

Inversement si on constate que dans un élément de pile la électromotrice est indépendante de la température ou est fonction linéaire de la température, la loi de Hopp et Westyn est satisfaite. On a donc là un moyen de vérifier l'exactitude de cette loi et ce procédé de vérification est susceptible d'une grande précision.

Prenons par exemple un Daniell réversible, c'est-à-dire à sulfate de zinc et sulfate de cuivre. Si la densité de la solution de sulfate de zinc est égale à 1,013, la force électromotrice est indépendante de la température; la loi de Hopp et Westyn est alors applicable. Si la dissolution est plus étendue, la force électromotrice croît avec la température; si la dissolution est moins étendue, la force électromotrice décroît quand la température croît, mais sans qu'il y ait une relation linéaire entre  $e$  et  $\theta$ . La loi de Hopp et Westyn n'est donc vérifiée que pour un degré donné de concentration, dans ce cas particulier.

M. Berthelot depuis longtemps déjà avait montré que si dans une série d'actions chimiques, il y a changement d'état physique, dissolution d'un corps solide par exemple, la loi de Hopp et Westyn n'est plus vérifiée. C'est pour cette raison que les éléments à dépolari-sant solide sont sensibles aux variations de température.

On peut mettre en évidence cette action de l'état physique; comme on l'a vu (page 123), si dans un élément Latimer-Clark contenant une solution de sulfate de zinc saturée, on ajoute un excès de ce sel en cristalle, l'accroissement de la force électromotrice par degré de température passe de 0,06 % à 0,08 % c'est-à-dire augmente du tiers de sa valeur. Or les cristalles ne changent évidemment pas l'action chimique qui s'accomplit à l'intérieur de la pile.

La variation de la force électromotrice ne peut donc être attribuée qu'au changement d'état physique.

En résumé les piles où un corps change d'état physique sont celles où il faut s'attendre à trouver une force électromotrice fonction de la température. C'est ce qui arrive pour les piles dans la composition desquelles entre un sel solide. Dans les piles à chlorure d'argent, à calomel, dans les Latimer-Clark etc..., les considérations précédentes relatives à la loi de Hopp et Woodlyn sont dues à M. Lippmann.

Relation entre la force électromotrice et la concentration.

Revenons à la discussion de nos formules. La comparaison des relations

$$(3) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial v} - \frac{\partial e}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial m} - \frac{\partial p}{\partial m}$$

$$\text{et } (6) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial m}$$

donne la relation  $\frac{\partial e}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial m}$  (9)

Pour comprendre la signification de cette équation, reportons-nous à notre point de départ (page 121). — si l'on abaisse le piston, on fait varier  $v$  et par suite  $p$ , de même si le courant passe, on fait varier la concentration  $e$  par suite  $p$ .

soit  $\gamma$  la concentration, c'est-à-dire le rapport du poids  $s$  de sel dissous au poids  $x$  du liquide dissolvant,  $\gamma = \frac{s}{x}$ .

La concentration  $\gamma$  est évidemment fonction de  $v$  et de  $m$ .

$$\text{de sorte que } \frac{\partial e}{\partial v} = \frac{\partial e}{\partial \gamma} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial v} \quad \text{et} \quad \frac{\partial p}{\partial m} = \frac{\partial p}{\partial \gamma} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial m}$$

$$\text{d'où } \frac{\partial e}{\partial \gamma} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial \gamma} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial m}$$

mais le volume  $v$  est la somme :

- 1° du volume du liquide,
- 2° du volume de la vapeur,
- 3° du volume  $C$  de l'élément

soit  $u$  le volume spécifique du liquide,  $u'$  le volume spécifique de sa vapeur.

On a évidemment :

$$v = ux + u'(a-x) + C$$

$a$  étant le poids total de l'eau (liquide et vapeur) On en déduit

$$v - au' - C = x(u - u') \quad \text{ou} \quad x = \frac{v - au' - C}{u - u'}$$

Physique A.C.

$$\text{Donc } \gamma = \frac{\delta}{x} = \frac{(u - u') \delta}{v - au' - c}$$

Or  $\delta$  resté constant quand on fait varier  $v$

$$\text{Donc } \frac{\partial \delta}{\partial v} = - \frac{(u - u') \delta}{(v - au' - c)^2}$$

$$\text{ou } \frac{\partial \gamma}{\partial v} = - \frac{\gamma}{x(u - u')}$$

$$\text{D'autre part } \frac{\partial \gamma}{\partial m} = \frac{1}{x} \frac{\partial \delta}{\partial m} = \frac{\mathcal{E}}{x}$$

$$\text{en posant } \mathcal{E} = \frac{\partial \delta}{\partial m}$$

$\mathcal{E}$  est le poids de sel qui se dissout ou qui se décompose par le passage de l'unité d'électricité, c'est donc l'équivalent électrochimique de l'élément

La relation (9 bis) devient alors :

$$-\frac{\partial e}{\partial \gamma} \frac{\gamma}{x(u - u')} = \frac{\partial p}{\partial \gamma} \cdot \frac{\mathcal{E}}{x}$$

$$\text{ou } \frac{\partial e}{\partial \gamma} = \frac{\partial p}{\partial \gamma} (u' - u) \frac{1}{\left(\frac{\delta}{\mathcal{E}}\right)} \quad (10)$$

Cherchons la signification du rapport  $\frac{\delta}{\mathcal{E}}$ . Or  $\gamma$  est le poids de sel dissous dans l'unité de poids du liquide dissolvant;  $\frac{\delta}{\mathcal{E}}$  est donc le nombre d'équivalents électrochimiques que contient un gramme du liquide dissolvant. Soit  $n$  ce nombre;  $\frac{\delta}{\mathcal{E}} = n$ ; on a alors :

$$\frac{\partial e}{\partial \gamma} = \frac{\partial p}{\partial \gamma} (u - u') \frac{1}{n} \quad (10)$$

Cette relation (10) entre la force électromotrice et la tension de vapeur est susceptible d'être vérifiée expérimentalement. Car pour certaines piles on connaît l'influence de  $\gamma$  sur  $e$  et  $p$ . Pour la solution de chlorure de zinc en particulier, cette équation est vérifiée à  $\frac{1}{100}^{\circ}$  près. — Pour des dissolutions électriques,  $p$  est reliée à  $\gamma$  d'une façon simple. D'après Willner :

$$p = p_0 - K \gamma \quad \text{d'où } \frac{\partial p}{\partial \gamma} = -K$$

$K$  est la constante de Willner. L'équation (10) contient :

$$\frac{\partial e}{\partial \gamma} = \frac{K(u - u')}{n}$$

cette relation peut également se vérifier.

Autre démonstration.

On peut donner de l'équation (10) une démonstration plus simple. Imaginons deux éléments de piles à chlorure d'argent identiques, ayant même  $\theta$ , même  $\gamma$ ....., et mettons-les en opposition; puis sur le circuit, intercalons une machine magnéto-électrique. Les deux éléments étant de tous points semblables, leurs forces électromotrices se compensent et il ne se produit rien dans la machine magnéto-électrique. Si l'on fait fonctionner la machine, le passage d'une quantité d'électricité  $d m$  dans les deux éléments  $\gamma$

produit des actions chimiques de sens contraire. Dans l'un le degré de concentration  $\gamma$  variera de  $d\gamma$  et dans l'autre de  $-d\gamma$ . La différence finale de concentration est  $2d\gamma$ ; la différence initiale était 0; donc la différence moyenne est  $d\gamma$ .

La différence des forces électromotrices moyennes pendant le passage du courant est donc  $\frac{\partial e}{\partial \gamma} d\gamma$  et le travail développé par la machine  $\frac{\partial e}{\partial \gamma} d\gamma dm$ .

Revenons maintenant à l'état initial. Pour cela remarquons qu'au début les deux éléments étant identiques, les tensions de vapeur primitives étaient égales; les concentrations ayant varié, les tensions sont inégales et la solution la plus étendue à la tension de vapeur la plus forte. Utilisons ces différences de tension à faire mouvoir un piston qui fera passer de la vapeur d'un élément à l'autre jusqu'à ce que les concentrations étant redevenues identiques, les tensions de vapeur aient repris la même valeur. Evaluons le travail qui est ainsi fourni. Il est égal au produit de la variation moyenne du volume par la variation moyenne de la force élastique. Or la variation moyenne du volume est  $dv$ ; celle de la force élastique est  $\frac{\partial p}{\partial \gamma} d\gamma$ ; donc le travail est  $\frac{\partial p}{\partial \gamma} d\gamma dv$ .

Je dis que ces deux travaux sont égaux. En effet par cette double opération, on a rétabli la concentration initiale; mais le poids de la dissolution a augmenté dans un des éléments et diminué dans l'autre. On peut rétablir l'état initial en prenant avec une pipette un poids convenable de la dissolution dans l'élément qui en contient le plus et le portant dans l'autre élément.

$$\text{On a donc } \frac{\partial e}{\partial \gamma} d\gamma dm = \frac{\partial p}{\partial \gamma} dv d\gamma \text{ ou}$$

$$\frac{\partial e}{\partial \gamma} dm = \frac{\partial p}{\partial \gamma} dv.$$

Soit d'ailleurs  $\pi$  le poids de vapeur qui a dû passer d'un élément à l'autre pour que la concentration soit rétablie; c'est le poids d'eau qui était nécessaire pour dissoudre le poids  $\varepsilon dm$  de sel qui s'était déposé; donc le rapport  $\frac{\varepsilon dm}{\pi} = \gamma$  d'où  $dm = \frac{\pi \gamma}{\varepsilon}$ .

D'autre part  $dv$  est la différence entre le volume occupé par le poids  $\pi$  de vapeur et par le poids  $\pi$  de liquide. Donc

$$dv = \pi (u' - u)$$

$$\text{d'où finalement } \frac{\partial e}{\partial \gamma} \cdot \frac{\pi \gamma}{\varepsilon} = \frac{\partial p}{\partial \gamma} \pi (u' - u)$$

$$\text{ou } \frac{\partial e}{\partial \gamma} = \frac{\partial p}{\partial \gamma} (u' - u) \frac{1}{\varepsilon} \text{ identique à l'équation (10)}$$

# Rendement des machines thermiques.

L'étude du rendement des machines thermiques a été l'origine de la Thermodynamique ; c'est en effet, comme nous l'avons dit, en étudiant les conditions de meilleur rendement des machines à vapeur que Carnot a été conduit à énoncer le principe qui porte son nom.

Cette étude du rendement est très complexe pour les machines à vapeur qui sont les machines thermiques les plus employées, car, si l'on connaît bien les propriétés des vapeurs saturées, il n'en est pas de même de celles des vapeurs sèches que l'on connaît seulement par des formules empiriques. D'ailleurs l'équation adiabatique de la vapeur d'eau est inconnue ; de plus, dans le corps de pompe, la détente ne se fait ni suivant une adiabatique, ni suivant une isotherme, parce qu'il y a emprunt de chaleur au corps de pompe. Enfin la température n'est pas la même en chaque point de la masse de la vapeur. Le rendement d'une machine à vapeur ne sera donc pas celui d'une machine thermique parfaite.

Rendement pratique d'une machine à vapeur.

Au point de vue pratique, le rendement varie avec la machine à vapeur, que l'on considère ; d'une façon générale, les bonnes machines consomment un kilogramme de charbon par heure et par cheval-vapeur ; les mauvaises en consomment deux et plus. La plupart des machines consomment des poids de charbon intermédiaires.

Calculons le rendement d'une bonne machine en supposant qu'elle consomme 1 kilog. de charbon par heure et par cheval. Le charbon est une substance mal définie. La quantité de chaleur dégagée par la combustion de 1<sup>re</sup> de charbon est en moyenne 7.500 calories

Or le travail produit est un cheval vapeur = 75 kilogrammètres par seconde ; donc en une heure le travail produit est  $75 \times 60 \times 60$ .

La quantité de chaleur équivalente est  $\frac{75 \times 3600}{425}$ .

Le rendement, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de chaleur utile et la quantité de chaleur dépensée est :

$$\frac{75 \times 3600}{425} = \frac{36}{425} = 0,08.$$

Donc une très bonne machine à vapeur ne transforme en travail que 8 % de l'énergie qu'on lui fournit ; pour les mauvaises machines, le rendement serait de 4 % seulement.

Rendement d'une machine parfaite.

Comparons ce résultat pratique, au rendement théorique d'une machine thermique parfaite. Comme on l'a vu, le rendement est le rapport <sup>ou coeff. économique</sup> de la quantité de chaleur transformée en travail à la quantité de chaleur fournie par la source chaude ; c'est

$$\frac{Q - Q'}{Q} = \frac{\theta - \theta'}{\theta}$$

$\theta$  et  $\theta'$  étant les températures absolues des sources chaude et froide.

Or d'ailleurs si l'on prend  $\theta = 273 + t$  et  $\theta' = 273 + t'$

$$\text{on a : } \frac{\theta - \theta'}{\theta} = \frac{t - t'}{273 + t}$$

Le rendement d'une machine sera donc connu si on connaît les quantités  $t$  et  $t'$  relatives à cette machine.

Prenons le cas d'une machine à moyenne pression travaillant à 5 atmosphères ; alors la température de la chaudière est celle à laquelle la force élastique maxima de la vapeur est égale à 5 atmosphères ; les tables de Regnault donnent  $t = 150^\circ$ , la température du condenseur  $t'$  peut être prise égale à  $40^\circ$  ; donc si la machine était parfaite, son rendement serait :

$$\frac{t - t'}{273 + t} = \frac{150 - 40}{273 + 150} = \frac{110}{423} = 0,26$$

Comparaison des rendements théorique et pratique.

ainsi le rendement théorique est de 26 %, tandis que le rendement réel est au maximum de 8 p %. Donc une très bonne machine est environ quatre fois plus faible qu'une machine parfaite fonctionnant entre les mêmes limites de température.

La différence entre le rendement théorique et le rendement pratique tient à des causes multiples ; nous allons les passer en revue successivement.

1<sup>o</sup> Pertes par la chaudière

Causes de l'infériorité du rendement pratique.

Une portion de la chaleur du combustible est employée à échauffer l'eau de la chaudière ; une autre portion inutilisée se perd dans la cheminée et ne sert qu'à activer le tirage. Pour diminuer la perte provenant de ce chef, il faut diminuer la grandeur du foyer et augmenter la surface de chauffe.

Le plus souvent, la proportion de chaleur utilisée est comprise entre 60 et 80 %.

Le rendement total est 8 p. % ou 0,08, soit en nombre rond  $\frac{1}{10}$ ; si toute la chaleur fournie par le combustible était utilisée à la chaudière, le rendement serait  $x$

$$\text{Donc } \frac{6}{10} x = \frac{1}{10}$$

$$\text{d'où } x = \frac{1}{6} = 0,16$$

Le rendement pratique serait donc de 16 % et présenterait encore une différence de 10 % sur le rendement théorique.

2° Pertes résultant de ce que la détente est incomplète.

On trouve que la perte correspondante est environ  $\frac{1}{4}$  du rendement théorique de la machine. Le rendement théorique étant 26 p. % la perte correspondante est environ 7 %. L'écart avec le rendement théorique n'est plus que de 3 p. %

3° Pertes diverses résultant du frottement de la vapeur contre les parois solides, des espaces nuisibles de la communication de chaleur de la vapeur aux parois du corps de pompe, etc

Impossibilité  
d'obtenir un  
rendement pratique  
plus élevé.

Mais s'il y a des causes, pour qu'en réalité le rendement soit plus petit que le maximum théorique, n'existe-t-il pas aussi des moyens de le rendre plus élevé ?

Théoriquement, la solution de cette question est aisée; il suffit en effet d'augmenter le rendement théorique; on y arrive en augmentant le numérateur  $t - t'$  dans  $\frac{t - t'}{273 + t}$ , il suffit pour cela de prendre  $t$  de plus en plus grand, et  $t'$  de plus en plus petit. Mais pratiquement  $t$  ne peut pas croître au delà d'une certaine limite parce que la pression croît rapidement avec la température, et qu'à partir d'une certaine valeur de la pression, les parois de la machine ne pourraient plus résister. C'est ainsi qu'à  $150^\circ$  la pression dans une machine à vapeur est de 5 atmosphères, et qu'à  $180^\circ$  elle est déjà de 10 atmosphères. D'ailleurs bien avant que la machine n'éclate une trop grande pression rend l'obturation imparfaite. On ne peut pas d'avantage diminuer  $t'$  à volonté;  $t'$  ne peut pas être inférieur à la température ambiante, sans dépense de travail; encore faut-il employer un condenseur à cette température. Dans les machines sans condenseur, la température ne peut s'abaisser que jusqu'à  $100^\circ$ .

Une machine sans condenseur et à 5 atmosphères ne peut donc fonctionner qu'entre  $150$  et  $100^\circ$ .

Machines  
à deux liquides.

Pour obtenir une plus grande différence entre les températures de la source chaude, et de la source froide, on a imaginé d'employer des machines à deux liquides. Une machine à vapeur d'eau fonctionnant entre  $150^{\circ}$  et  $100^{\circ}$  sert à faire marcher une machine à vapeur d'éther, qui travaille entre  $100^{\circ}$  et la température ambiante. L'ensemble de ces deux machines constitue une machine thermique fonctionnant entre  $150^{\circ}$  et la température ambiante. Mais ce système, d'ailleurs peu répandu, a l'inconvénient de laisser perdre, à cause du défaut d'obturation, de l'éther, dont le prix est assez élevé.

Machines à air  
à vapeur surchauffée.

On a pensé alors à employer d'autres substances que la vapeur d'eau. Les machines à air présentent cet avantage que la force élastique ne croît pas aussi vite que dans les machines à vapeur; elle s'élève seulement d'une atmosphère quand  $t-t'$  croît de  $273^{\circ}$ . On emploie aussi les machines à vapeur d'eau surchauffée, comme la machine Siemens; mais l'usage dans l'industrie en est encore peu répandu. D'ailleurs l'économie, qui résulte de leur emploi est assez faible en pratique, bien que dans certains cas, on ait pu abaisser la dépense en charbon d'un kilogramme, à 700 grammes, par heure et par cheval vapeur.

Machines à gaz.

Les machines à gaz donnent une économie sur les machines à vapeur. Certaines d'entre elles consomment seulement de 750 g à un kilog. par heure et par cheval vapeur. Théoriquement, une machine à air, par exemple devrait donner un rendement de beaucoup supérieur à celui des machines à vapeur. La marche de cette machine, étudiée à l'indicateur de Watt, paraît se rapprocher de celle d'une machine parfaite; elle devrait donc donner le rendement théorique. Dans une machine à air, fonctionnant de  $273^{\circ}$  à  $0^{\circ}$ , ce qui est possible puisqu'ici la force élastique n'est plus très forte pour une pareille différence de température, le rendement serait donc:

$$\frac{273}{273 + 273} = \frac{1}{2} = 0,5$$

c'est-à-dire de 50 p %. En réalité le rendement des machines à gaz n'est guère supérieur à celui des machines à vapeur. Cela tient à ce que la surface de chauffe y fonctionne dans de plus mauvaises conditions; pour une surface de chauffe donnée, l'air ou les gaz empruntent au foyer moins de chaleur que l'eau.

**Machines thermiques** Les machines thermiques étant réversibles en général au lieu d'en considérées comme retirer du travail on peut leur en fournir et les employer à transporter machines servant à de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud. En opérant ainsi effectuer des trans- on peut ou échauffer un corps ou le refroidir suivant que la machine ports de chaleur. thermique lui cédera la chaleur qu'elle emprunte à un autre, ou qu'elle lui empruntera de la chaleur pour la transporter sur un autre corps. De là, deux destinations distinctes à donner aux machines thermiques fonctionnant en sens inverse.

**Machines réfrigérantes.**

Elles peuvent servir à produire du froid. Dans ce cas, se trouvent la machine à gaz sulfureuse de M<sup>r</sup> Fictet pour fabriquer la glace et la machine à gaz ammoniac. La machine Fictet n'est autre chose qu'une machine à vapeur d'acide sulfureux, fonctionnant à rebours. Les machines à air peuvent être aussi employées à rebours. M<sup>r</sup> Giffard avait inventé une machine à faire de la glace, dans laquelle le refroidissement provenait de la détente de l'air. Au lieu de détendre l'air qui est en contact avec de l'eau, on peut l'injecter dans des espaces vides qu'il refroidira par son expansion. C'est ce qu'on fait pour le transport des viandes d'Amérique en Angleterre.

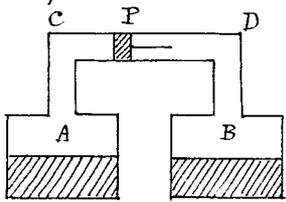
De la même façon on pourrait construire des machines thermiques, destinées à fonctionner à rebours pour chauffer un corps avec la chaleur qu'elles prendraient à un autre. En un mot la machine thermique n'est, en quelque sorte, qu'une pompe aspirant la chaleur, et permettant de la refouler où l'on veut.

**Mode de chauffage le plus économique.**

Mr W. Thomson a même fait remarquer que le mode de chauffage le plus économique consiste précisément à transporter ainsi de la chaleur sur l'air de l'édifice que l'on se propose de chauffer. Il semble, à première vue que toute l'économie possible serait atteinte, si l'on réussissait à transporter directement toute la chaleur, produite dans la combustion du charbon, sur le corps à chauffer. Il n'en est pourtant rien, l'économie sera plus grande, si l'on emploie ce même charbon à faire marcher une machine à vapeur; avec cette machine à vapeur on comprime de l'air, cet air s'échauffe par la compression et si on injecte cet air ainsi échauffé dans un édifice, il y apporte plus de chaleur que n'en pourrait fournir un calorifère parfait qui aurait consommé la même quantité de charbon.

Avec une machine dont le rendement n'est que de  $\frac{1}{10}$ , on peut ainsi accumuler sur un corps une quantité de chaleur double de celle qui a été produite par le combustible.

Ce résultat semble paradoxal. Il est pourtant justifiable. Remarquons en effet, que dans ce mode de chauffage où la machine thermique prend de la chaleur au corps froid, l'eau par exemple pour la céder au corps chaud, l'air, le travail nécessaire à ce transport de chaleur ne dépend que de la différence des températures entre les corps chaud et froid. Or il est facile d'imaginer un cas où avec un travail fini on peut opérer le transport des quantités indéfinies de chaleur. Considérons par exemple le cas limite où la différence de température est nulle.



Soient deux masses d'eau indéfinies A et B, ayant la même température. Dans le canal de communication CD peut se mouvoir un piston P qui reçoit son mouvement d'une machine thermique

Le volume offert à la vapeur de A venant à croître par le mouvement du piston, une certaine quantité d'eau se vaporisera jusqu'à ce que la force élastique maxima relative à la température de l'expérience soit atteinte, il y aura du côté de A absorption de chaleur latente correspondante.

D'autre part le volume offert à la vapeur de B diminuant de la même quantité un poids égal de vapeur se condensera en B et dégagera la même quantité de chaleur. De cette façon, il y aura eu transport d'une certaine quantité de chaleur de A en B. D'ailleurs le travail nécessaire pour effectuer ce transport de chaleur est théoriquement nul puisque les températures de A et de B étant les mêmes les forces élastiques maxima de la vapeur en A et B sont égales de sorte que le piston P est soumis à des forces égales sur ses deux faces.

C'est là un cas limite. Il n'en subsiste pas moins que si la différence des températures est petite, le travail nécessaire au transport de la chaleur sera petit également.

D'ailleurs un exemple fera bien comprendre l'avantage de la disposition imaginée par Thomson. Supposons que l'air extérieur à un édifice étant à  $0^\circ$ , on veuille amener la température de l'atmosphère intérieure à  $13^\circ$ . Nous aurons à faire fonctionner à rebours une

machine thermique entre 0 et 13° son rendement sera

$$\frac{q - q'}{q} = \frac{t - t'}{273 + t} = \frac{13}{273 + 13} = \frac{13}{286}$$

Inversement le rapport de la chaleur transportée au travail dépense pour son transport sera  $\frac{286}{13} = 22$ . La quantité de chaleur transformée en travail mécanique est donc 22 fois plus petite que la chaleur transportée. Soit  $C$  la quantité de chaleur fournie par la combustion du charbon. supposons que la machine n'utilise que la 1/10 partie de cette chaleur pour la transformer en travail. On recueillera donc dans un travail  $\frac{C}{10}$ , d'ailleurs la chaleur transportée est 22 fois plus forte; donc c'est  $\frac{C \times 22}{10} = C \times 2.2$ . Donc la chaleur transportée vaut plus de 2 fois (soit 2,2) la chaleur produite par la combustion du charbon.

Nous nous sommes servi des données relatives aux machines parfaites pour faire ce calcul; mais on aurait encore un grand profit à opérer ainsi avec les machines ordinaires. D'ailleurs, la machine thermique pourrait encore servir à la ventilation de l'édifice, et en été, dans les pays chauds à rafraîchir l'atmosphère.

Pour refroidir l'air on peut prendre deux corps. Dans l'un l'air est comprimé et par un courant d'eau froide, on lui enlève la chaleur qu'il dégage par la compression puis cet air est amené dans le second corps de pompe entouré de matières mauvaises conductrices de la chaleur, il s'y refroidit par détente et il est lancé ainsi refroidi dans l'édifice dont on veut abaisser la température.

## Transformations non réversibles

Cycles fermés  
non réversibles.

L'étude du principe de Carnot nous a appris que pour un cycle fermé et réversible on avait

$$\int \frac{dQ}{\theta} = 0$$

Cherchons ce que devient cette équation, le long d'un cycle fermé, non réversible. Dans cette équation,  $dQ$  est la quantité de chaleur absorbée ou dégagee par le corps, qui effectue la transformation, et  $\theta$  sa température propre. Certains auteurs, avec Clausius, désignent par

est la température des corps en contact avec celui qui transforme de la chaleur en travail. Quand les conditions de réversibilité sont satisfaites, ces deux températures sont les mêmes. Mais s'il n'y a pas réversibilité dans la série des transformations du corps, ces températures peuvent ne pas être égales; il faut donc les distinguer. Soit  $\theta_c$  la température des corps que l'on met en présence de celui qui est soumis à la transformation; c'est la température  $\theta$  de Clausius.

$\int \frac{dQ}{\theta_c} < 0$  pour les transformations non réversibles.

S'il n'y a pas réversibilité, je dis que l'on a:

$$\int \frac{dQ}{\theta_c} < 0$$

Comparons en effet  $\int \frac{dQ}{\theta_c}$  et  $\int \frac{dQ}{\theta}$

$\int \frac{dQ}{\theta_c}$  se compose d'une somme de termes, les uns positifs, les autres négatifs dont le signe est défini par le signe de  $dQ$ . Dans les termes positifs  $dQ > 0$ , le corps qui se transforme absorbe de la chaleur qui lui est cédée par les corps ambiants, par l'enveloppe; il en résulte que  $\theta_c > \theta$ . Donc pour chacun des termes positifs de  $\int \frac{dQ}{\theta_c}$ , on a  $\frac{dQ}{\theta_c} < \frac{dQ}{\theta}$ . Pour les termes négatifs,  $dQ < 0$  les corps ambiants empruntent de la chaleur au corps qui travaille, donc  $\theta_c < \theta$ . En valeur absolue  $\frac{dQ}{\theta_c}$  est supérieur au  $\frac{dQ}{\theta}$  correspondant; mais, comme ce sont des termes négatifs, on a toujours  $\frac{dQ}{\theta_c} < \frac{dQ}{\theta}$ . Ainsi chaque terme de  $\int \frac{dQ}{\theta_c}$  est inférieur au terme correspondant de  $\int \frac{dQ}{\theta}$ . Donc:

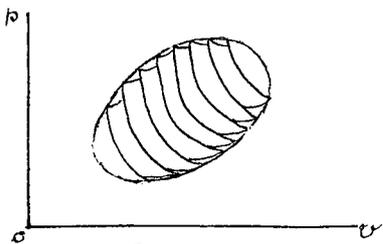
$$\int \frac{dQ}{\theta_c} < \int \frac{dQ}{\theta}$$

Et si  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$  même pour un cycle fermé non réversible:

$$\int \frac{dQ}{\theta_c} < 0$$

$\int \frac{dQ}{\theta} = 0$  pour un cycle fermé quelconque.

Pour légitimer cette conclusion il reste à montrer que  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$  pour un cycle fermé quelconque. La suite des transformations, que subit le corps qui fonctionne, peut toujours se représenter au moyen des coordonnées  $p, v$ , par une courbe fermée, cette courbe peut être découpée par une série d'adiabatiques infiniment voisines, qui permettent de diviser son aire en cycles de Carnot infiniment petits. On remplace ainsi la courbe par une infinité de cycles de Carnot pour chacun desquels  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$ . Les petits triangles curvilignes sont d'ailleurs négligeables. Ici  $\theta_c$  n'intervient pas. Car le cycle considéré est propre au corps étudié. On n'a à s'occuper que



de  $\theta$  seulement. A chaque  $\theta$  correspond un  $dQ$  qui ne dépend que du corps, peu importe son origine. On a donc  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$  pour un cycle fermé quelconque.

Les conditions de réversibilité sont comme on l'a vu, les conditions d'équilibre thermique ou mécanique. Supposons qu'une de ces conditions ne soit pas remplie, on aura à la fois  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$  et  $\int \frac{dQ}{T} < 0$

$T$  étant la température que nous désignerons tout à l'heure par  $\theta$ , imaginons un gaz qui se transforme suivant un cycle réversible, le cycle de Carnot par exemple.  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$  se réduit à :

$$\frac{Q_1}{\theta_1} - \frac{Q_2}{\theta_2} = 0$$

Exemples de cycles non réversibles.

Supposons maintenant que des conditions de réversibilité, celle qui est relative à l'équilibre de température vienne à ne plus être remplie; c'est-à-dire qu'il n'y ait plus égalité de température entre le corps qui travaille et les corps ambiants. Par exemple, au lieu d'être maintenu de A en B, à la température  $\theta$ , par contact avec une source chaude, le gaz sera échauffé par le rayonnement du soleil de façon à parcourir encore l'isotherme AB. La quantité de chaleur absorbée est encore  $Q_1$ . De même en comprimant le long de CD, on enlèvera de la chaleur au gaz de façon qu'il reste à la température  $\theta_2$ , on y arrivera en le mettant en contact avec un mélange réfrigérant qui sera lui-même à une température inférieure à  $\theta_2$ . La chaleur cédée par le gaz de C en D sera encore  $Q_2$ . En l'on aura toujours :

$$\frac{Q_1}{\theta_1} - \frac{Q_2}{\theta_2} = 0$$

En même temps, si  $T_1$  et  $T_2$  sont les températures du soleil et du mélange réfrigérant, on aura :

$$T_1 > \theta_1 \text{ et } T_2 < \theta_2$$

$$\text{d'où } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Ces deux relations sont vraies à la fois. Dans les deux cas, le gaz a parcouru le même cycle. En le considérant seul, abstraction faite de son enveloppe, on peut encore dire dans le second cas que le cycle est réversible. Mais il n'en est plus de même, si on considère l'ensemble complexe : gaz, soleil, mélange réfrigérant. Ce système ne décrit pas un cycle réversible. En comprimant le gaz de B en A, on ne pourra pas faire repasser de la chaleur au soleil. Ce sont là deux points de vue entièrement différents. Dans le premier cas, celui de la réversibilité parfaite, on aura

simplement:  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$ .

C'est le cas ou il convient de se placer pour étudier les propriétés d'un gaz. Dans le second cas, celui de la réversibilité, on a:

$$\int \frac{dQ}{\theta} = 0$$

$$\text{et aussi } \int \frac{dQ}{T} < 0$$

Ces deux relations correspondent à deux phénomènes simultanés: la perte de chaleur par détente, à laquelle  $\int \frac{dQ}{\theta}$  correspond; et la perte par rayonnement, à laquelle  $\int \frac{dQ}{T} < 0$  s'applique. Le second cas convient bien pour l'étude d'une machine thermique. Le premier cas où l'on fait abstraction de tout ce qui n'est pas le corps de transformation, est théorique, le second est pratique. On a de plus pour la réversibilité à remplir des conditions d'équilibre mécanique. Elles sont nécessaires si on considère les transformations du système complexe constitué par le corps et les corps ambiants; elles ne le sont pas si on considère les transformations du corps seul.

Supposons pour plus de simplicité les conditions thermiques de réversibilité remplies, mais les conditions mécaniques non satisfaites.

Prenez un gaz renfermé sous un piston, et supposons qu'il décrive un cycle de Carnot. Il y a deux cas à distinguer: le piston frotte, ou il ne frotte pas. S'il n'y a pas frottement, il peut y avoir réversibilité: à chaque instant il peut y avoir égalité entre la force  $f$  de compression, et la force élastique  $p$  du gaz. S'il y a frottement, on a:

$$f = p + \varphi$$

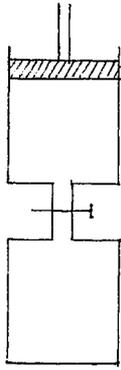
$\varphi$  étant la force de frottement.

Or  $\varphi$  est une constante qu'on ne peut ni augmenter, ni diminuer à volonté; donc il ne suffira pas de faire varier infiniment peu  $f$  pour faire changer le sens du mouvement. Par suite on n'a plus un cycle réversible. Mais cependant les quantités de chaleur dégagées ou absorbées par suite de la détente ou de la compression du gaz sont les mêmes que dans le premier cas. Si l'on ne tient pas compte des effets thermiques dus au frottement, ou plus généralement à ce qui empêche la réversibilité, on a toujours même avec un cycle non réversible

$$\int \frac{dQ}{\theta} = 0 \quad \text{et ici } \frac{Q_1}{\theta_1} - \frac{Q_2}{\theta_2} = 0$$

Nous allons encore donner un autre exemple dans lequel suivant le point de vue la transformation est réversible ou non.

Deux récipients superposés sont réunis par un tube, muni d'un piston; l'un est plein de gaz, l'autre est vide. Si l'on ouvre le robinet, le gaz se détend dans le récipient vide, sans produire de travail. Cette transformation de l'état du gaz n'est pas réversible; car, en refermant le robinet, on ne fait pas reprendre au gaz son état primitif; pour ramener le gaz à sa température et à son volume primitifs abaissons le piston. On a ainsi un cycle fermé. Que devient l'intégrale  $\int \frac{dQ}{\theta}$  le long de ce cycle? Dans cette expression,  $dQ$  est la quantité de chaleur mise en jeu par une variation infiniment petite de l'état du gaz!



$$dQ = c dt + l dv$$

à chaque instant, l'état du gaz est ainsi défini en fonction de  $t$  et de  $v$ . Mais pendant que le gaz, au moment de l'ouverture du robinet, se précipite du récipient qui le contient, dans l'autre, on ne peut pas dire qu'on ait une masse du gaz dont l'état à chaque instant soit défini en fonction de  $t$  et de  $v$ ; pendant cette détente, le gaz est à un état très complexe; la densité et la température varient d'un point à un autre. Pour l'ensemble du système,  $t$  et  $p$  n'ont donc pas de sens; il en est de même de  $dt$  et  $dv$ , et par suite de  $dQ$ . L'équation:

$$dQ = c dt + l dv$$

ne peut plus s'appliquer à l'ensemble du système pour l'appliquer, il faut isoler par la pensée dans la masse du gaz, des éléments de volume, dont la densité et la température soient uniformes. Pour chacun de ces éléments, on pourra supposer calculé le  $dQ$  correspondant à chaque période infiniment petite de la suite de ses transformations; et alors pour chaque élément considéré  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$ . Mais c'est là une analyse pénible. Si l'on prend au contraire comme température la moyenne  $T$  des températures de l'enceinte et comme force élastique du gaz une pression moyenne, qu'on pourrait assimiler à l'action d'un piston, on aura  $\int \frac{dQ}{T} < 0$ .

Mais il n'entre dans cette inégalité que des valeurs moyennes, qui n'ont plus de sens quand il s'agit de rechercher les propriétés des gaz.

Remarque sur l'entropie.

Quand le cycle des transformations du corps n'est pas fermé

la fonction  $\int \frac{dQ}{\theta} = S$  est l'entropie. Cette fonction est définie par :

$$dS = \frac{dQ}{\theta}$$

Entre deux états successifs du corps, la variation de l'entropie est :

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{\theta}$$

Pour un gaz parfait :  $S = L \theta^{c_v} v^{c_p} + \text{conste}$

$$\text{Il s'en suit : } S_2 - S_1 = L \left(\frac{\theta_2}{\theta_1}\right)^{c_p} \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{c_v}$$

On voit par là, que la variation de l'entropie ne que des valeurs initiale et finale des variables, quelle que soit la façon dont on fasse varier celles-ci, c'est-à-dire qu'il y ait réversibilité ou non. Cette équation une fois obtenue, elle subsiste encore quelle que soit la variation imposée aux variables. Il en résulte que pour un cycle fermé, même non réversible, on a encore  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$ . C'est une nouvelle démonstration de ce qui précède.

Quantité d'Entropie  
qui existe dans le  
monde.

On a prétendu que la quantité d'entropie qui se trouve dans l'univers va toujours croissant. En est-il réellement ainsi ? Une variation finie de l'entropie n'est autre chose que  $\int \frac{dQ}{\theta}$  prise entre des limites convenables, une variation infiniment petite sera :  $dS = \frac{dQ}{\theta}$ , et  $\theta$  pouvant être considéré comme constant on a pour une variation finie

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{\theta}$$

La quantité d'entropie est donc le quotient de la quantité de chaleur mise en jeu par la température absolue.

Phénomènes accompagnés  
d'une augmentation  
de l'énergie.

Si un corps dégage de la chaleur, l'entropie qu'il perd sera  $\Delta Q$  ; mais si les corps ambiants sont à la même température  $\theta$ , ils gagneront une quantité d'entropie  $\frac{\Delta Q}{\theta}$  égale à la précédente. En général cela n'est pas réalisé ; c'est un cas limite. Car, le corps chaud à la température  $\theta_1$  perd  $\frac{\Delta Q}{\theta_1}$ , et le corps froid à la température  $\theta_2$  gagne  $\frac{\Delta Q}{\theta_2}$ , par le transport de chaleur du premier au second corps ; et comme  $\theta_2 < \theta_1$ , il en résulte que  $\frac{\Delta Q}{\theta_1} < \frac{\Delta Q}{\theta_2}$ , c'est-à-dire qu'il y a augmentation de l'entropie par le passage d'une quantité de chaleur  $\Delta Q$  d'un corps à l'autre. C'est ce qui arrive toutes les fois qu'il y a passage de chaleur d'un corps chaud sur un corps froid, par conductibilité ou rayonnement.

Le frottement dégage de la chaleur ; il y aura donc un terme positif de plus dans  $\frac{\Delta Q}{\theta}$ , et par suite augmentation de l'entropie à la suite d'un frottement ; il y a donc gain d'entropie sans perte ailleurs ;

il y a bien en même temps perte de travail pour produire le frottement. Mais le travail n'entre pas dans l'expression de l'entropie.

Un courant électrique dégage de la chaleur, comme l'a fait voir Joule, ce courant peut d'ailleurs être produit en faisant fonctionner une machine magnéto-électrique; sa production augmentera donc la quantité d'entropie existante.

Phénomènes où l'entropie ne varie pas. Il est d'autres phénomènes qui ne sont accompagnés d'aucune variation de l'entropie. Lorsqu'un corps travaille ou dans un cycle réversible, on a:  $\int \frac{dQ}{\theta} = 0$ ; la variation de l'entropie est donc nulle pour suite de ce travail; pour les corps ambiants qui se trouvent en contact avec lui les variations de l'entropie se compensent par suite des transports de chaleur des corps ambiants au corps qui travaille et inversement. Quand on dépend du travail, pour faire passer de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud la variation de l'entropie est encore nulle si le cycle est réversible.

Phénomènes accompagnés d'une diminution d'entropie. Jusqu'ici nous n'avons que des phénomènes qui font croître la quantité d'entropie qui existe dans le monde, ou qui, du moins ne la diminuent pas. Il n'en est plus de même pour le rayonnement des corps célestes dans les espaces interplanétaires. Une partie de la chaleur que les corps célestes perdent par rayonnement est arrêtée par les autres corps célestes, mais la plus grande partie se perd à l'infini. C'est une perte sans compensation, et avec nos idées actuelles sur l'éther, elle serait assez grave pour abaisser indéfiniment la température du système du monde. Le phénomène produit donc à la fois une diminution indéfinie de la quantité d'énergie et de la quantité d'entropie dans le monde. Peut-être le rayonnement n'est-il possible que d'un corps céleste à l'autre, que là où il y a un corps pour recueillir la quantité  $\frac{dQ}{\theta}$  perdue. Il y aurait alors compensation. Mais dans cette hypothèse il faudrait supprimer l'éther.

## Energie.

Principe de la conservation de l'énergie. Nous avons vu à propos du principe de l'équivalence, que le long d'un cycle fermé on a:  $\delta - q = 0$ .

de plus si le cycle n'est pas fermé, la différence  $\mathcal{E} - Q$  n'est plus nulle, mais elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final. C'est une fonction du volume des variables qui définissent ces deux états seulement. Si l'on désigne par  $q$  la somme des quantités de chaleur dégagées par le corps qui subit la transformation, et absorbées par les corps ambiants, le long du cycle considéré, on a  $q = -Q$ .

Alors la fonction  $\mathcal{E} + q$ , de même que  $\mathcal{E} - Q$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Cette proposition n'a été établie que dans le cas d'un cycle fermé. On l'étend facilement à tout corps soumis à une série de transformations que l'on peut considérer comme faisant partie d'un cycle fermé. On admet que cette somme  $\mathcal{E} + q$  ne dépend dans tous les cas que de l'état initial et de l'état final même lorsque le corps qui se transforme est incapable de parcourir un cycle fermé; c'est là le principe de la conservation de l'énergie. On a ainsi  $\Delta U = \mathcal{E} + q$ .  $\Delta U$  n'est autre chose qu'une fonction algébrique définie par la relation précédente.

Cette équation peut d'ailleurs être considérée comme représentant une équivalence entre un phénomène particulier au corps qui se transforme  $\Delta U$  et un phénomène extérieur  $\mathcal{E} + q$ . L'énergie est donc la somme des effets mécaniques ou calorifiques, qu'un corps peut produire extérieurement par ses transformations;  $\Delta U$  n'est autre chose que la variation de l'énergie le long du cycle considéré; et l'équation précédente exprime qu'il y a équivalence entre cette variation de l'énergie et la somme  $\mathcal{E} + q$  du travail et de la chaleur, fournis à l'extérieur. En d'autres termes, ce qu'un corps perd en énergie est acquis par les corps ambiants; il y a donc conservation de l'énergie.

Origine du nom  
d'énergie.

Le mot d'énergie a été emprunté à la mécanique, où l'énergie est le travail qu'un système peut fournir virtuellement. En mécanique on a simplement  $\Delta U = \mathcal{E}$ , car on n'a pas à s'occuper des phénomènes thermiques. Ici, au travail, viendra s'ajouter le phénomène thermique.

Prenez un exemple. Pour la pesanteur:  $U = pz$

$$\text{On en tire } \Delta U = p \Delta z = \mathcal{E} + q$$

d'après le principe de la conservation de l'énergie. Cette variation de l'énergie  $\Delta U$  pourra servir soit à exécuter un travail, soit à produire de la chaleur, soit à faire les deux. Si nous regardons l'énergie, comme

quelque chose de propre au corps,  $\mathcal{E} + q$  somme du travail et de la chaleur produits par lui est l'énergie qu'il perd; son énergie décroît; de la quantité de travail fournie extérieurement pour mettre cela en évidence écrivons:  $-\Delta U = \mathcal{E} + q$  et ici  $-p \Delta v = \mathcal{E} + q$ .

Vérifications expérimentales de la conservation de l'énergie.

C'est l'expérience qui permet de vérifier que  $\mathcal{E} + q$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Il en est ainsi, dans tous les cas, où la vérification expérimentale est possible; dans les autres cas, on admet cette loi, comme un postulat. Ainsi considéré, le principe de la conservation de l'énergie s'applique à tout phénomène où il y a production de travail et de chaleur.

Prenez divers exemples:

Dans une batterie électrique, la décharge correspond à une perte d'énergie du système, et cette perte d'énergie peut se traduire extérieurement par la production d'un mouvement ou par un dégagement de chaleur. Il existe donc une fonction  $U$  des variables par lesquelles l'état électrostatique du système est défini, donc la variation sera  $-\Delta U = \mathcal{E} + q$ .

Dans un système magnétique, il y a aussi variation de l'énergie. Un aimant, en se déplaçant exerce en effet une action sur les masses métalliques du champ magnétique; des courants induits y prennent naissance et il y a production de travail et dégagement de chaleur. L'énergie subira donc une variation que l'on peut calculer si l'on connaît le travail produit et la chaleur dégagée.

Application à la thermochimie.

De même tout système où peut se produire une action chimique donne lieu à une dépense d'énergie. On mesure cette dépense en formant la somme des quantités de chaleur dégagées ou absorbées. C'est sous cette forme qu'on applique en thermochimie le principe de la conservation de l'énergie. Ici on se place dans des conditions telles que le travail produit extérieurement n'intervienne pas; on a, en effet

$$\mathcal{E} = \int p dv = p \Delta v$$

la pression restant constante; pour les corps solides et liquides  $\Delta v = 0$ ; pour les gaz, on se sert d'enveloppe à volume constant et l'on a encore

$$\Delta v = 0$$

Dans tous les cas  $\mathcal{E} = 0$ ; la variation d'énergie se réduit à  $-\Delta U = q$

La quantité de chaleur dégagée dans un système chimique ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final, puisqu'il y a conservation de l'énergie; et elle est la même quelle que soit la série des transformations, qui permettent de passer de l'état initial à l'état final. Il faut toutefois se souvenir que l'on a supposé  $T = 0$  et par conséquent que la transformation ne doit être accompagnée d'aucun travail extérieur. C'est là une méthode appliquée en thermo-chimie. On part d'un même état initial, pour aboutir à un même état final de deux manières différentes; dans l'une, les quantités de chaleur sont toutes connues; dans la seconde, une seule est inconnue.

On écrit que la quantité de chaleur mise en jeu dans les deux transformations est la même. On a ainsi une équation d'où l'on tire l'inconnue. Cherchons par exemple la chaleur de formation de l'oxyde de carbone. On fait brûler  $C = 6$  gr de charbon, on a un dégagement de  $q$  par sa transformation en 22 grammes d'acide carbonique. Le même poids de charbon transformé en oxyde fournit un dégagement de chaleur  $x$ ; puis l'oxyde de carbone brûlé redonne de l'acide carbonique avec un dégagement de chaleur  $q'$ .

On a ainsi  $q = x + q'$  d'où  $x = q - q'$   
Donc la différence  $q - q'$  représente la chaleur de formation de  $CO$ . C'est aussi, de cette manière qu'on détermine les différences entre les dégagements de chaleur obtenus, suivant qu'on opère avec des corps dissous ou non, et en général suivant que les corps sur lesquels on opère ne sont pas sous le même état physique.

Lorsque dans une réaction chimique, les corps sur lesquels on opère ne sont pas sous le même état, il faut pour calculer la chaleur dégagée dans la réaction ramener les corps réagissant au même état.

Prends par exemple de l'acide sulfurique étendu et de la potasse on peut prendre de la potasse monohydratée en morceaux et la faire agir sur l'acide sulfurique étendu; on observe pour un certain degré de dilution, un dégagement de chaleur  $q$ . par suite de la formation du sulfate de potasse solide dans un poids convenable d'eau; d'où un dégagement de chaleur  $x$ ; puis ajoutons à la dissolution de l'acide sulfurique, ce qui donne un dégagement  $q'$ . si les dilutions finales de sulfate de potasse sont identiques,

on a  $q = x + q'$  d'où  $x = q - q'$

Réactions chimiques  
accompagnés d'un  
travail extérieur

Il y a des cas où le travail extérieur qui accompagne la réaction chimique n'est pas nul, où il y a intérêt et même nécessité à le considérer. Étudions en effet ce qui arrive dans l'élément Daniell. Le zinc se substitue au cuivre du sulfate de cuivre. Or on peut faire cette substitution de deux manières : d'abord, mettre tout simplement du zinc dans une solution de sulfate de cuivre, et alors le travail produit extérieurement est nul, il ne se dégage qu'une quantité de chaleur  $q_1$ ; ou bien, monter un élément Daniell, et profiter du courant dû à la substitution du zinc au cuivre, pour faire marcher une machine magnéto électrique; ici, il y a un travail produit extérieurement  $\mathcal{E}$ , et une quantité de chaleur  $q_2$  dégagée par la réaction. D'après le principe de la conservation de l'énergie, il y a équivalence entre ces deux manières de faire, pourvu qu'on ait le même état initial et le même état final. Donc :

$$q_1 = \mathcal{E} + q$$

Ce résultat a été vérifié avec soin expérimentalement par Joule et après lui par Favre et Silbermann.

Energie dans les  
phénomènes  
capillaires

Enfin parmi les phénomènes qui peuvent amener une variation de l'énergie se trouvent les phénomènes capillaires. Ce sont les déformations éprouvées par les surfaces liquides dans leur contact avec des solides, ou avec d'autres surfaces liquides. A la suite de ces déformations il y a un travail produit, chaleur dégagée, et par conséquent variation de l'énergie; il faudra donc, dans l'expression générale de l'énergie, ajouter un terme provenant des actions capillaires; ce sera l'énergie capillaire.

Cas où l'on connaît  
l'expression  $\Delta U$

Il y a peu de cas où l'on sache former  $\Delta U$ . Considérons d'abord un système de points électriques, chargés des quantités d'électricité  $m, m'$ , et dont les distances deux à deux sont  $r, r'$  etc..

Energie électrique  
ou électrostatique

On appelle l'énergie électrique ou électrostatique du système, la quantité  $U$  définie par la relation :

$$U = \sum \frac{m m'}{r} + c t^2$$

$$\text{alors : } \Delta U = \Delta \sum \frac{m m'}{r}$$

équation qui s'applique encore à un corps solide d'étendue finie. Pour un système de points magnétiques, on a encore :

$$\Delta U = \Delta \sum \frac{\mu \mu'}{r}$$



l'équivalence, pour savoir quelle est sa véritable signification; ei représente les sommes des quantités de chaleur et de travail dégagés pendant une seconde:  $ei = \mathcal{E} + q$ .

Energie due à l'extra-courant.

On peut déduire de là, l'expression de l'énergie due à l'extra-courant; dans un courant d'intensité  $i$ , la naissance de l'extracourant donne lieu à un accroissement  $e$  de la force électromotrice, donc la valeur est:  $e = P \frac{di}{dt}$  d'où  $ei dt = Pi \frac{di}{dt} dt$ ; pendant un certain temps la variation de l'énergie sera  $\int ei dt = \Delta \frac{1}{2} Pi^2 = \mathcal{E} + q$

Remarques sur l'énergie électrostatique.

L'énergie électrostatique est la fonction  $V = - \sum \frac{m m'}{\epsilon}$ . Dans les raisonnements, qui se rapportent à cette fonction, on rencontre certains points délicats sur lesquels il est bon d'insister.

Considérons d'abord le cas d'un système de corps, tous isolés, donc les divers points  $M M' M'' \dots$  contiennent des quantités d'électricité  $m, m'$ . Nous supposons  $m, m' \dots$  constantes, et, les distances des points  $MM'$  seules variables. Pour deux points  $M$  et  $M'$  seulement, le travail résultant d'un déplacement  $dr$  sera  $d\mathcal{E} = - \frac{m m'}{\epsilon^2} dr$  et comme ici



$m$  et  $m'$  sont des quantités constantes

$$d\mathcal{E} = d \frac{m \cdot m'}{\epsilon} = - dV$$

ce qu'on peut écrire  $d\mathcal{E} = \frac{1}{2} \left[ m d \frac{m'}{\epsilon} + m' d \frac{m}{\epsilon} \right]$

et en appelant  $V$  et  $V'$  les potentiels en  $M$  et  $M'$   $d\mathcal{E} = \frac{1}{2} [m dV + m' dV']$

Pour une série de points  $M, M', M'' \dots$  on aurait de même  $d\mathcal{E} = -dW = \frac{1}{2} \sum m dv$

Prenez maintenant un système de conducteurs qu'on peut déplacer, déformer et mettre en communication les uns avec les autres. On admettra qu'il n'y ait ni air ni force électromotrice, ni induction mises en jeu. Cela revient à dire que les conducteurs et les fils qui servent à les relier entre eux sont de même métal. Soient  $m, m_2$  les charges des différents points du système. La force qui s'exerce entre deux points sera toujours  $-\frac{m_1 m_2}{\epsilon^2}$ . Que devient ici  $d\mathcal{E}$ ? Quand  $r_{1,2}$  varie de  $dr_{1,2}$ , les charges  $m_1$  et  $m_2$  deviennent  $m_1 + dm_1$  et  $m_2 + dm_2$ ; Mais cela ne change rien à la valeur de  $d\mathcal{E}$  qui est toujours  $d\mathcal{E} = -\frac{m_1 m_2}{\epsilon^2} dr_{1,2}$ , en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur au premier.

Ce qui n'est plus vrai c'est la relation  $d\mathcal{E} = -dV$ ,

car on a  $-V = \frac{m_1 m_2}{\epsilon^2}$ ,  $-dV = m_1 m_2 d \frac{1}{\epsilon^2} + \frac{1}{\epsilon^2} (m_1 dm_2 + m_2 dm_1)$

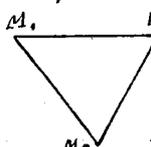
ce qu'on peut écrire  $-dV = \frac{1}{2} \left[ m_1 d \left( \frac{m_2}{\epsilon^2} \right)_{m_2 = C \epsilon^2} + m_2 d \left( \frac{m_1}{\epsilon^2} \right)_{m_1 = C \epsilon^2} \right] + \frac{m_1}{\epsilon^2} dm_2 + \frac{m_2}{\epsilon^2} dm_1$

Comme  $\frac{m_2}{r_{12}}$  et  $\frac{m_1}{r_{12}}$  sont les potentiels  $V_1$  et  $V_2$  en  $M_1$  et  $M_2$ , on aura :

$$-dU = \frac{1}{2} [m_1 dV_1 + m_2 dV_2] + V_1 dm_1 + V_2 dm_2$$

et pour un nombre quelconque de points  $-dU = \frac{1}{2} \sum m dV + \sum V dm$ .

Pour mieux fixer ce résultat, reprenons ce calcul pour trois points  $M_1, M_2$  et  $M_3$  :



$$-dU = m_1 m_2 d\frac{1}{r_{12}} + m_2 m_3 d\frac{1}{r_{23}} + m_3 m_1 d\frac{1}{r_{31}} + \frac{m_1 dm_2 + m_2 dm_1}{r_{12}} + \frac{m_2 dm_3 + m_3 dm_2}{r_{23}} + \frac{m_3 dm_1 + m_1 dm_3}{r_{31}}$$

ou bien:  $-dU = \frac{1}{2} m_1 \left[ m_2 d\frac{1}{r_{12}} + m_3 d\frac{1}{r_{13}} \right] + \frac{1}{2} m_2 \left[ m_3 d\frac{1}{r_{23}} + m_1 d\frac{1}{r_{21}} \right] + \frac{1}{2} m_3 \left[ m_1 d\frac{1}{r_{31}} + m_2 d\frac{1}{r_{32}} \right]$   
 $+ dm_1 \left( \frac{m_2}{r_{12}} + \frac{m_3}{r_{13}} \right) + dm_2 \left( \frac{m_3}{r_{23}} + \frac{m_1}{r_{21}} \right) + dm_3 \left( \frac{m_1}{r_{31}} + \frac{m_2}{r_{32}} \right)$

ou enfin:  $-dU = \frac{1}{2} [m_1 dV_1 + m_2 dV_2 + m_3 dV_3] + V_1 dm_1 + V_2 dm_2 + V_3 dm_3$   
 on a donc en général:  $-dU = \frac{1}{2} \sum m dV + \sum V dm$ .

Pour avoir  $d\mathcal{E}$  il suffit de regarder comme constantes les quantités  $m, m_2$  dans le calcul précédent alors  $d\mathcal{E} = \frac{1}{2} \sum m dV$  donc  $-dU = d\mathcal{E} + \sum V dm$ .

Interprétation du terme  $\sum V dm$  au point de vue physique.

$d\mathcal{E}$  est le travail mécanique dû aux forces de Coulomb;  $\sum V dm$  est un terme complémentaire donc nous allons chercher l'interprétation physique. Quand les masses électriques ne varient pas, on a  $\sum V dm = 0$  et il reste  $-dU = d\mathcal{E}$ .  $d\mathcal{E}$  a donc bien le sens que nous venons de lui attribuer.  $\sum V dm$  peut encore s'annuler dans un autre cas. Supposons, en effet, qu'on déplace des conducteurs isolés, tous au même potentiel  $V$ , ou bien que l'on mette en communication entre eux ces conducteurs. Le terme  $\sum V dm$ , introduit dans l'expression de  $-dU$  à la suite de ce déplacement peut s'écrire  $V \sum dm$  puisque  $V = C^te$ . Si l'on remarque qu'ici  $\sum dm = 0$  car lorsqu'un corps se déplace en restant isolé il ne reçoit ni ne perd d'électricité on voit qu'il en sera de même de  $V \sum dm = \sum V dm = 0$ .

Plaçons-nous maintenant dans le cas de deux conducteurs, à des potentiels différents,  $V$  et  $V'$ , qu'on met en communication. Si  $V$  est plus grand que  $V'$ , le conducteur à potentiel  $V$  cédera à l'autre une quantité d'électricité  $dM$ . Par suite de ce transport d'électricité d'un conducteur à l'autre, la variation, introduite dans le terme  $\sum V dm$  de l'énergie sera  $V dM$  pour l'un, et  $V' dM$  pour l'autre, soit en tout  $(V - V') dM$  quantité toujours positive;  $d\mathcal{E}$  se rapprochera d'autant plus de  $-dU$  que  $(V - V') dM$  sera plus petit, et  $\mathcal{E}$  sera maximum pour  $(V - V') dM = 0$  ou plus généralement pour  $\sum V dm = 0$ .

Le travail  $\mathcal{E}$  sera donc maximum quand l'équilibre électrique aura lieu. On retrouve ici ce que l'on a déjà vu, pour le principe

de Carnot à savoir que le rendement maximum s'obtient avec les machines réversibles, c'est-à-dire avec celles qui sont à chaque instant infiniment près de l'équilibre.

Dans l'équilibre électrique  $\sum V dm = 0$   $\sum V dm$  est donc propre au circuit qui met en relation les conducteurs du système; c'est la quantité de chaleur dégagée dans le circuit par le passage de l'électricité d'un conducteur à l'autre.

Remarque.

Le terme  $\sum V dm$  ne contient pas le facteur  $\frac{1}{2}$ . On peut le vérifier par une remarque. En effet supposons que le système des conducteurs soit immobilisé; alors  $d\mathcal{E}$  fait défaut dans l'expression de  $-dU$ , et l'on a:  $-dU = \sum V dm$ .

La variation de l'énergie ne consiste plus alors que dans le travail, ou la chaleur produits dans le circuit; d'ailleurs, la mesure de cette chaleur et de ce travail est  $e dm'$ , quelque soit le système d'unités employé, donc  $e dm' = \sum V dm$ .

On n'a pas de facteur  $\frac{1}{2}$  dans  $e dm'$ ; il n'en faudra pas d'avantage dans  $\sum V dm$ .

Relation entre les valeurs de la force électromotrice exprimées en unités électrostatiques et en unités électromagnétiques

Exprimé en unités électrostatiques le travail électrique est  $e d\mu$ ; en unités électromagnétiques, c'est  $(V-V') dm$ , donc:

$$e d\mu = (V-V') dm$$

D'ailleurs entre les deux systèmes d'unités, on a:  $d\mu = \frac{1}{v} dm$   $v$  étant une constante convenable  $v = 3 \times 10^{10}$  C. G. S. De là on tire:

$$e = v (V-V')$$

On a vu qu'en général, la variation de l'énergie électrique avait pour expression:  $d \sum \frac{m m'}{r} = \frac{1}{2} \sum m dV + \sum V dm$ . Le second terme n'a pas de facteur  $\frac{1}{2}$ . Cela peut amener une confusion, dans le cas de l'équilibre électrique. Car on peut alors écrire:

$$\sum \frac{m m'}{r} = \frac{1}{2} \sum M V$$

Pour le voir, il suffit de considérer tous les points d'un même conducteur qui sont à un même potentiel, formons la partie de la somme  $\sum \frac{m m'}{r}$  qui est relative au point  $m$  d'un conducteur A. Ce sera  $m \sum \frac{m'}{r} = m V$ ,  $V$  étant le potentiel de ce conducteur; puis pour tous les points du conducteur A on a  $\sum m V = V \sum m = V M$ ,  $M$  étant la charge du conducteur A. Si maintenant on forme la somme  $\sum M V$

par les différents conducteurs  $AA'$  il est évident que chacun des termes de la somme  $\sum \frac{mm'}{\epsilon}$  y sera répété deux fois puisqu'on aura le même terme donc l'action de  $A$  sur  $A'$  et dans celle de  $A'$  sur  $A$ . Donc

$$\sum MV = 2 \sum \frac{mm'}{\epsilon} \quad \text{ou} \quad \sum \frac{mm'}{\epsilon} = \frac{1}{2} \sum MV$$

Cette formule n'est vraie que dans le cas de l'équilibre électrique. S'il se produit alors une variation, telle que l'équilibre subsiste à chaque instant, il viendra:  $d \sum \frac{mm'}{\epsilon} = \frac{1}{2} \sum M dV + \frac{1}{2} \sum V dM$ .

Mais c'est là un cas tout particulier. Dans le cas de l'équilibre électrique on sait que la charge d'un conducteur est liée à son potentiel par la formule  $M = CV$ ,  $C$  étant la capacité du conducteur.

$$\begin{aligned} \text{Or } \sum \left( \frac{mm'}{\epsilon} \right) &= \frac{1}{2} \sum (MV) = \frac{1}{2} \sum (CV^2) \\ d \sum \left( \frac{mm'}{\epsilon} \right) &= \sum (CV dV) \\ &= \sum (M dV) = \sum \left( \frac{M dM}{C} \right) \\ &= \sum (V dM) \end{aligned}$$

Dans le cas général, où l'équilibre électrique n'est pas atteint, on a:  $d \sum \frac{mm'}{\epsilon} = \frac{1}{2} \sum m dV + \sum V dm$ .

$\frac{1}{2} \sum m dV$  étant le travail des forces de Coulomb et  $\sum V dm$  pouvant être de la chaleur dégagée, ou le travail d'une machine magnéto-électrique.

---

## Conclusion.

---

### Thermodynamique en théorie mécanique de la chaleur.

---

Après l'étude des deux principes de thermodynamique et de leurs applications, il convient de dire quelle différence existe entre la thermodynamique, et la théorie mécanique de la chaleur. La thermodynamique consiste dans l'étude de deux principes résultant directement de l'expérience, le principe de l'équivalence et le principe de Carnot, et dans l'interprétation que ces deux lois conduisent.

à donner d'un certain nombre de phénomènes; La thermodynamique est indépendante de toute hypothèse et subsiste quelle que soit la nature de l'agent que nous appelons chaleur.

Il n'en est pas de même de la théorie mécanique de la chaleur. Ici on se demande d'abord ce que c'est que la chaleur, on fait l'hypothèse qu'elle résulte d'un mouvement moléculaire et on cherche à expliquer à l'aide de cette hypothèse les effets qu'elle produit sur les corps.

Nous laisserons de côté ce point de vue; la théorie mécanique de la chaleur considérée à part est toutefois assez intéressante; elle a été surtout très utile pour populariser la thermodynamique.

L'hypothèse fondamentale de la théorie mécanique de la chaleur à savoir que la chaleur est un mouvement se concilie parfaitement, avec le principe de l'équivalence. On dépense du travail en effectuant un mouvement, il en résulte un effet thermique; ou inversement

Ici donc, rien ne s'oppose à concevoir qu'un mouvement se soit transformé en un autre en satisfaisant à une loi déterminée.

La théorie mécanique s'accorde moins avec le principe de Carnot. D'après ce principe, si on a un système de corps tous à la même température, on ne peut s'en servir pour produire un effet mécanique. Mais si la chaleur est un mouvement. Pourquoi ne pourrait-on prendre une partie de ce mouvement pour l'utiliser à produire du travail? Or nous savons qu'il est impossible dans ces conditions de transformer la chaleur en un mouvement utilisable. D'ailleurs il est de l'essence du mouvement de pouvoir se transformer en un autre; si d'autre part il est impossible dans certaines conditions de transformer la chaleur en mouvement, c'est que la chaleur n'est pas un mouvement.

Toutefois il s'agit de savoir de quelle nature est la restriction apportée par le principe de Carnot à la transformation de la chaleur en travail. L'impossibilité est-elle simplement pratique ou est-ce une impossibilité théorique.

Si on admet qu'on ne peut utiliser le mouvement de molécules isolées, mais seulement celui d'un ensemble de molécules, il est évident qu'on ne recueillerait jamais que la résultante des mouvements de toutes

les molécules d'un corps. Cette hypothèse équivaut au principe de Carnot, comme on le montre dans la théorie mécanique de la chaleur.

Mais on ne peut dire que cette hypothèse soit justifiée, car si on n'a pas prié sur les molécules directement, on a au moins un moyen d'utiliser les mouvements moléculaires, puisque dans certains cas on peut transformer la chaleur en travail.

Hommage à  
Sadi Carnot  
fondateur de la  
Thermodynamique.

En résumé la théorie mécanique de la chaleur ne doit pas être considérée jusqu'ici comme établie. C'est le point de vue auquel se place Sadi Carnot quand dans ses notes inédites <sup>(1)</sup> il rejetait « l'hypothèse pour laquelle on considère le calorique comme une matière, comme un fluide subtil », et la remplaçait par une autre hypothèse « la chaleur est le résultat d'un mouvement ». Carnot admet bien que ce n'est là qu'une hypothèse sujette elle-même à des restrictions, puisque plus loin il ajoute : « mais il serait difficile (dans cette hypothèse), de dire « pourquoi, dans le développement de la puissance motrice par la chaleur, un corps froid est nécessaire, pourquoi en consommant la chaleur d'un corps échauffé on ne peut pas produire du mouvement ».

Sadi Carnot et  
le principe de  
l'équivalence

Puisque le sujet nous amène à parler de Sadi Carnot, qu'il nous soit permis de lui attribuer, et, c'est une justice tardive, la priorité et la découverte du principe de l'équivalence. Dans les notes qui terminent l'ouvrage cité plus haut, on trouve cette phrase <sup>(2)</sup> « D'après quelques idées que je me suis formées sur la théorie de la chaleur, la production d'une unité de force motrice nécessite la destruction de 2.70 unités de chaleur. » La notion d'équivalence est là toute entière. L'unité de puissance motrice ou dynamique représentait pour lui le poids d'un mètre cube d'eau élevé à un mètre de hauteur, si l'on calcule l'équivalent mécanique de la chaleur, d'après ces nombres on trouvera

$$E = \frac{1.000}{2.7} = 370,37$$

nombre évidemment trop faible. Mais Carnot s'était proposé de vérifier par l'expérience ses idées théoriques, il avait projeté toute une série

<sup>(1)</sup> Notes inédites publiées à la fin de l'ouvrage de Sadi Carnot « Réflexions sur la puissance motrice du feu » réédité en 1878 chez Gauthier-Villars. Paris

<sup>(2)</sup> Sadi Carnot. Ouvrage cité page 95.

d'expériences qui sont précisément celles que divers expérimentateurs ont faites depuis, comme on peut s'en rendre compte facilement, en se reportant à l'ouvrage déjà indiqué.

Une mort prématurée l'a seule empêché de livrer au monde savant ses idées sur l'équivalence mécanique de la chaleur, établies d'une manière définitive. On peut donc dire que ceux qui sont venus après lui n'ont fait qu'appliquer ses idées, puisqu'il était en possession des deux principes de thermodynamique c'est à dire de la méthode même qu'on emploie dans les applications; c'est donc encore à bon droit, que la science française peut regarder la thermodynamique comme une de ses créations.

---

## Fin de la Thermodynamique.

A. C.

A. R.

E. M.

# Table des Matières

## Thermodynamique.

|  |    |
|--|----|
| Objet de la Thermodynamique . Historique . Recherches anciennes . Padi Couard .....  | 1  |
| Méthode de la Thermodynamique . Plan du Cours .....  | 3  |
| <b>Principe de l'équivalence</b> .....   |    |
| I. Transformation du travail en chaleur .....  | 4  |
| Énoncé du principe de l'équivalence . Équivalent mécanique . Déterminations expérimentales de l'équivalent mécanique . Expériences de Joule , de Fulyj , de Rowland ; expériences diverses . Conditions pour que l'équation d'équivalence soit vérifiée . Cycles fermés (7) . Expériences d'Edlund (8) . Expériences de Hirn sur le choc (10) . Conclusion . Nécessité de ne déterminer $E$ qu'avec les cycles fermés (10) |    |
| Détermination de $E$ par la considération des gaz .....  | 11 |
| Représentation graphique des cycles .....  | 13 |
| II Transformation de la chaleur en travail .....   | 13 |
| Machines à vapeur (14) . Vérifications expérimentales de Hirn (15) . Indicateur de Watt (16) e Résultats de Hirn .   |    |
| Réversibilité des machines thermiques .....  | 17 |
| Corollaire du principe de l'équivalence . — corollaire de l'état initial et de l'état final ..   | 18 |
| Extension du principe de l'équivalence et de son corollaire aux phénomènes non réversibles   |    |
| Expression analytique du principe de l'équivalence .....   | 19 |
| Conditions nécessaires pour déterminer l'état d'un corps . $\mathcal{E} - E Q$ est une fonction des variables indépendantes .....  | 19 |
| Utilité de la notation différentielle dans les questions de physique .....   | 19 |
| d $\mathcal{E} - E dQ$ est une différentielle exacte (20) . L'intégrale dont la valeur ne dépend pas des valeurs intermédiaires des variables qui y entrent .....  | 21 |
| Travail intérieur .....  | 22 |
| Résumé . Expression générale du principe de l'équivalence au point de vue analytique ..  | 23 |
| Applications .....   | 23 |
| Valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur dans les différents systèmes d'unités   | 24 |
| Kilogrammètre . Calorie . Système absolu C.G.S . Dyne, seconde, centimètre, gramme, erg.   |    |

|   |    |
|---|----|
| Passage du système du kilogrammètre au système C.G.S. et inversement .....  | 26 |
| Chaleur .....   | 27 |
| Valeur de E dans le système C.G.S.  |    |
| Principe de Carnot .....  | 28 |
| Historique, Conditions pour qu'une machine puisse fonctionner (28) Rendement (29)   |    |
| Conditions de rendement maximum (29).   |    |
| Cycles réversibles. Isothermes adiabatiques (32). Cycle de Carnot (33)  |    |
| Corollaire du principe de Carnot; le rendement maximum ne dépend que des températures extrêmes entre lesquelles la machine fonctionne (33). Coefficient de perte (34)   |    |
| Comparaison des moteurs thermiques avec les moteurs hydrauliques.   |    |
| Températures absolues (35) Echelles thermométriques arbitraires. Les températures ne peuvent être que répétées. Intervalles de température absolue; la série en est unique (37)   |    |
| Exemple d'une échelle absolue (38). Représentation graphique des températures absolues (38)   |    |
| Théorème de Maurice Lévy (39).  |    |
| Détermination des Températures absolues .....   | 40 |
| Méthode directe (40). Méthode indirecte (40). Expression analytique de la définition des températures absolues. Théorème de Clausius, $\int \frac{dq}{\theta} = 0$ pour tout cycle fermé en réversible (41). Corollaire - $\frac{dq}{\theta}$ différentielle exacte pour une transformation réversible, $\frac{1}{\theta}$ facteur intégrant de $dq$ (42) |    |
| Entropie (42) propriétés.   |    |
| Calorimétrie au point de vue thermodynamique .....  | 48 |
| Évaluation des températures absolues en fonction des indications d'un thermomètre quelconque (45) Expression analytique de l'intervalle de deux températures absolues (45)  |    |
| Applications. Température absolue en fonction des indications d'un thermomètre à gaz (49)   |    |
| Fonction de Carnot .....  | 51 |
| Propriétés. Relation entre les températures absolues et la fonction de Carnot (52). Expression analytique (53). Utilité (53).   |    |
| Le zéro absolu n'existe pas .....   | 56 |
| Application des principes de la Thermodynamique .....   | 56 |
| Conditions nécessaires pour qu'on puisse appliquer les principes sous leur forme analytique.  |    |
| Equation de Thomson (58). Chaleur latente de dilatation (58)  |    |
| Changements de volume .....   | 58 |
| Vérifications expérimentales .....  | 59 |
| Phénomènes thermiques qui accompagnent la compression (59) Vérifications qualitatives et quantitatives.   |    |

Compression des liquides (61). Regnault. Joule.

Compression des solides (63). Traction des solides. Propriétés particulières du caoutchouc (64)

Magnétisme ..... 65

Variation de l'aimantation avec la température. Machine thermomagnétique. Application des principes.

Capillarité ..... 68

Etude des gaz ..... 69

Définition des gaz parfaits. Expériences de Joule. Application des principes. Gaz réels. Isothermes; adiabatiques.

Détermination de  $\frac{C}{P}$ . Clément et Desormes (73) Röntgen (75)

Machine de Stirling (77)

Etude des gaz réels (79). Expériences de Joule (80). Joule et Thomson (80)

Rapport du travail interne au travail externe dans un gaz réel. (85)

Relation entre la pression, le volume et la température absolue d'un gaz. Démonstration

de la relation  $pv = \frac{R}{\theta} - \frac{A}{\theta^2}$  (86). Détente adiabatique des gaz réels ..... 87

Vaporisation ..... 88

Choix des variables indépendantes. Application des principes. Equation de Thomson.

Vérifications expérimentales (90). Densité des vapeurs saturées. Expér. de Fairbairne et Tate

Chaleurs spécifiques des vapeurs saturées (91) Détente de la vapeur d'eau (94). Compression de la vapeur d'éther (94) Application aux machines à vapeur.

Discussion. Transformations à titre constant; à chaleur constante.

Point critique (100) Cagniard-Latour. Wolf (101) Chaleur de vaporisation au point critique. Phénomènes capillaires au point critique (102) Détermination des points critiques

Fusion et solidification ..... 104

Application des principes. Equation de Thomson. Vérifications expérimentales. James

Thomson. Tyndall. Bunsen. Mouton. Hopkins. Application à la géologie

Modifications allotropiques ..... 109

Expériences de Mallard et Le Chatellier sur l'iode d'argent.

Dissolution des gaz ..... 110

Phénomènes thermoélectriques ..... 112

Phénomène Peltier, Phénomène Thomson. Représentation graphique du phénomène Thomson. Relation entre le phénomène Peltier et le phénomène Thomson. Impossibilité de l'étude complète des phénomènes thermoélectriques. Influence de la conductibilité du circuit.

Comparaison de l'effet dû à la conductibilité à l'effet Peltier.

Piles hydroélectriques ..... 120

Condition pour qu'on puisse appliquer les principes. Biles fonctionnant suivant un cycle fermé  
 ou réversible. Application des principes. Equation d' Helmholtz. Elemens Latimer Clark.  
 Loi de Nopp. et Deostign. Relation entre la force électromotrice et la concentration.

### Rendement des machines thermiques ..... 128

Rendement pratique d'une machine à vapeur .. Rendement d'une machine parfaite.  
 Comparaison des rendements théorique et pratique; causes de l'infériorité du rendement pratique.  
 Machine à deux liquides, à air, à vapeur surchauffée .. Machines servant à transporter  
 la chaleur .. Machines réfrigérantes. Chauffage économique.

### Transformations non réversibles ..... 134

Cycles fermés non réversibles;  $\int \frac{dq}{\theta} < 0$ ,  $\int \frac{dq}{\theta} = 0$  Exemples de cycles non réversibles.  
 Quantité d'entropie qui existe dans le monde (139) Variation de l'entropie. Phénomènes accom-  
 pagnés d'une augmentation et d'une diminution de l'Entropie.

### Energie ..... 140

Principe de la conservation de l'énergie. Vérifications expérimentales. Application à la thermochimie  
 Energie électro mécanique. Energie électrostatique .. Equilibre électrique.

### Conclusion ..... 149

Thermodynamique et théorie mécanique de la chaleur. Hommage à Sadi Carnot. Sadi  
 Carnot et le principe de l'équivalence.

A.C.

