LEÇONS

DE

THERMODYNAMIQUE

PAR

LE Dr MAX PLANCK

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A L'UNIVERSITÉ DE BERLIN

Avec une conférence du même auteur à la Société chimique de Berlin

SUR

LE THÉORÈME DE NERNST ET L'HYPOTHÈSE DES QUANTA

Ouvrage traduit sur la troisième édition allemande (augmentée)

PAR

R. CHEVASSUS

CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES DE PHYSIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

OR 536.7 P699L 1913

I.F. U.F.R.J. BIBLIOTECA REGISTRO 21 DATA 16-1-73

OFERTA DO PROFESSOR Antenor Rangel Filho 1958

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS

LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1913

PRÉFACE DE LA PREMIÈRE ÉDITION

La première idée de rédiger le présent livre m'a été suggérée par de nombreuses demandes qui m'étaient adressées pour me prier de faire paraître en un seul volume mes mémoires relatifs au domaine de la Thermodynamique, ou de rédiger avec eux un exposé d'ensemble. Bien que le premier procédé se présentât dès l'abord comme le plus simple, et que d'autre part, je n'eusse aucune raison de changer rien d'essentiel à la suite des pensées poursuivie dans mes travaux jusqu'à ce jour, je me décidai pourtant à reprendre le sujet, à nouveau et dans son ensemble. J'y étais conduit par cette première raison de vouloir donner une forme plus complète et plus intelligible à de nombreuses réflexions et démonstrations générales exposées trop laconiquement dans quelques mémoires ; mais, principalement, parce que j'avais ainsi l'occasion d'embrasser tout le domaine de la Thermodynamique en un exposé bien cohérent, à condition d'élargir convenablement le sujet traité. Ainsi l'ouvrage a perdu tout à fait le caractère d'un travail de recherche, et pris plutôt celui d'un traité destiné à faciliter l'étude de la Thermodynamique à toute personne possédant le cours élémentaire de Physique et de Chimie, et familière avec les éléments du calcul différentiel et intégral.

Toutefois, je ne pense pas qu'avec ce livre mes publications antérieures sur le même sujet soient devenues tout à fait inutiles. Car, outre le caractère de l'exposition qui y est maintenu plus près des origines même, en un certain sens, il s'y trouve aussi maintes particularités de la théorie exposées avec un développement plus complet qu'il n'a été possible de le faire dans le présent traité, de cadre plus étendu. Pour faciliter au lecteur dans certains cas la comparaison ou le retour à la forme originelle, on a donné à la fin du livre un index de mes publications thermodynamiques jusqu'à ce jour ; et à chacune de celles-ci on

a joint l'indication des passages du présent livre où le même sujet se trouve traité.

Les valeurs numériques utilisées dans les exemples d'applications de la théorie proviennent toutes de travaux originaux : un petit nombre de grandeurs déterminées par de multiples mesures est emprunté à des résultats coordonnés en tables, spécialement dans le *Guide de Physique pratique* de KOHLRAUSCH. Cependant, je veux encore faire remarquer que les divers nombres utilisés, malgré tous nos efforts, n'ont pas été cependant soumis à un examen critique aussi serré que les propositions et les déductions présentées ici, et qui s'étendent à un objet plus vaste.

Avec le développement que la Thermodynamique a reçu jusqu'à ce jour, on peut distinguer nettement trois méthodes de recherches bien différentes l'une de l'autre. La *première* pénètre au plus profond de l'essence même des phénomènes examinés. Si donc on pouvait la mettre exactement en œuvre, on devrait la regarder comme la plus parfaite. D'après elle, la chaleur est fournie par des mouvements déterminés des molécules et atomes chimiques, imaginés comme des masses isolées ; celles-ci auraient dans les corps gazeux des propriétés relativement simples, tandis que, pour les corps solides et liquides, on ne pourrait indiquer qu'à grands traits leurs propriétés. Cette théorie cinétique a été fondée par JOULE, WATERSTON, KRŒNIG et CLAUSIUS ; elle a reçu particulièrement de MAXWELL et de BOLTZMANN des aperçus notablement plus larges et plus approfondis ; mais elle paraît à cette heure se heurter à des obstacles qui paraissent provisoirement insurmontables. Ces obstacles proviennent, non seulement du traitement mathématique extrêmement compliqué qu'il faut faire subir aux hypothèses introduites, mais encore et surtout de difficultés fondamentales qu'on ne veut pas exposer plus amplement ici, et qui se présentent dans l'interprétation mécanique des principes de la Thermodynamique.

Les difficultés particulières de ce genre sont évitées par l'emploi d'une *deuxième* méthode pour traiter la Thermodynamique et mise au point surtout par HELMHOLTZ : elle se borne à l'hypothèse la plus importante de la théorie mécanique de la chaleur, à savoir que la chaleur repose sur le mouvement ; mais elle renonce d'abord en principe à spécialiser les représentations touchant la nature de ces mouvements. Cette méthode est plus sûre que la précédente, elle accorde toute la pleine satisfaction philosophique que peut donner absolument la conception mécanique de la nature, mais l'appui qu'elle offre n'est jusqu'à présent pas assez

large pour pouvoir établir sur elle une théorie particulière. Tout ce qu'on peut obtenir avec ce point de départ, c'est la confirmation de quelques lois générales déjà directement déduites de l'expérience.

Jusqu'à présent, la plus féconde a été une *troisième* méthode pour traiter la thermodynamique. Elle se distingue notablement des deux premières qu'on vient de décrire, en ce qu'elle ne met pas au premier plan la nature mécanique de la chaleur ; mais, en se gardant complètement d'hypothèses déterminées sur l'essence même de la chaleur, elle remplace celles-ci en partant directement de quelques faits d'expérience très généraux, en premier lieu de ce qu'on appelle les deux principes de la théorie mécanique de la chaleur. De là résulte ensuite par des procédés de logique pure, une nombreuse série de nouvelles propositions de physique et de chimie, qui se sont montrées susceptibles de larges applications, et qui ont été jusqu'à présent vérifiées partout sans aucune exception.

Ce dernier mode de traitement, plus inductif, qui est exclusivement employé dans le présent ouvrage, correspond le mieux à l'état présent de la science : mais on ne peut guère le regarder comme définitif ; il devra probablement dans l'avenir céder la place à une conception d'ordre mécanique ou peut-être électromagnétique. Car si, pendant quelque temps, il peut y avoir aussi avantage à présenter d'abord les diverses actions naturelles, chaleur, mouvement, électricité, etc., comme qualitativement différentes l'une de l'autre, et à négliger la question de leur communauté possible dans leur essence même, cependant nous ne nous lasserons jamais de tendre tous nos efforts, déjà si puissamment incités par la découverte de la conservation de l'énergie, vers une conception unitaire de la nature, que ce soit sur une base mécanique ou sur une base d'un autre ordre. Aujourd'hui déjà, abandonner l'hypothèse de l'identité fondamentale de tous les phénomènes physiques équivaudrait à renoncer à comprendre toute une série de correspondances déjà reconnues entre des domaines naturels différents. Il est évident que les résultats déduits ici des deux principes de la théorie mécanique de la chaleur ne sont point ébranlés, mais ces deux principes ne sont plus introduits isolément et pour eux-mêmes ; ils devront aussi être déduits de principes différents et encore plus généraux. Mais on n'aperçoit pas encore le temps dans lequel pourra être parcourue la longue route qui mène à ce but.

Berlin, avril 1897.

PRÉFACE DE LA DEUXIÈME ÉDITION

Les recherches nombreuses et importantes dont s'est enrichie la Thermodynamique depuis l'apparition de la première édition de ce livre, ont notablement accru la liste des faits connus, surtout dans le domaine de la Chimie physique, sans cependant modifier en ancune manière les bases de la théorie. Comme ce livre est uniquement destiné à l'exposition de la théorie, et que les applications spéciales données ici ont plutôt le caractère d'exemples explicatifs, j'ai cru pouvoir me dispenser tout à fait d'un remaniement de l'ouvrage, et je me suis borné à corriger quelques valeurs numériques et à reviser soigneusement pour le reste les exposés d'idées assez générales. J'ai trouvé utile d'introduire une série de petites corrections et additions, dont un grand nombre m'ont été amicalement indiquées par des savants connus et par des spécialistes. Une partie de celles-ci a été déjà introduite dans la traduction anglaise autorisée faite par M. le Dr A. Ott (Londres, Longmans Green et Co).

Relativement à la conclusion de la préface pour la première édition, qu'il me soit permis encore de faire remarquer que la théorie de la chaleur a accompli dans l'intervalle un remarquable progrès, à ce qu'il me semble, dans la voie qui y était indiquée. Les résultats expérimentaux les plus récents dans le domaine du rayonnement thermique, pour lesquels je n'ai qu'à citer les noms de W. Wien, F. Paschen, O. Lummer et E. Pringsheim, H. Rubens et F. Kurlbaum, ont fait reconnaître d'une manière toujours plus nette ce fait, de même que le premier principe de la Thermodynamique forme seulement une face du principe universel de la conservation de l'énergie, de même, le second principe, celui de l'augmentation de l'entropie ne possède pas un sens isolé. Mais on le comprendra dans toute son étendue quand on en cherchera la racine, d'après la large conception fondée par Clausius et Maxwell et élaborée ensuite surtout par L. Boltzmann, dans les propositions connues du calcul des probabilités. D'après cette théorie, l'entropie

d'un état naturel quelconque, abstraction faite d'une constan additive restant arbitraire, est égale d'une façon tout à fait gén rale au logarithme naturel de la « probabilité » de l'état en que tion, multiplié par une constante universelle qui a la dimensi d'une énergie, et divisé par une température qui, rapportée à l'e et au degré centigrade, est égale numériquement à $1{,}35 \times 10^{-}$ Il serait hors du cadre expressément imposé antérieurement à c ouvrage, d'entrer dans une description plus serrée de cette rel tion, qui fait pénétrer plus profondément qu'on ne l'a pu jusqu présent dans la connaissance des phénomènes moléculaires, aus bien que dans celle des lois du rayonnement. On l'a donc laissée c côté, d'autant plus que je pense traiter ce sujet dans un ouvra spécial.

On a fait par rapport à la première édition un changement da les désignations. D'accord avec les propositions émises dans l'i tervalle par le comité de la Société allemande de physique, on adopté le symbole T de Clausius à la place du symbole ϑ c Helmholtz pour la température, et les phénomènes qui se font pression constante, ont été nommés « isobares » au lieu d' « is piestiques ».

Berlin, janvier 1905.

PRÉFACE DE LA TROISIÈME ÉDITION

On a conservé aussi dans cette nouvelle édition le plan de l'exposition et l'ordre des matières. Cependant, en plus d'une révision nouvelle de toutes les données numériques, on trouvera dans l'ouvrage un certain nombre d'éclaircissements et d'additions, d'importance plus ou moins grande, et dont l'utilité m'a été suggérée par des savants étrangers. Je mentionnerai particulièrement parmi ces passages, la loi des états correspondants, la définition du poids moléculaire, l'établissement du deuxième principe, la fonction thermodynamique caractéristique, la théorie de l'effet JOULE-THOMSON, la vaporisation des mélanges de liquides. — Je recevrai toujours de nouvelles critiques avec une particulière reconnaissance.

L'ouvrage a reçu l'addition d'un important principe par l'introduction du théorème thermique établi en 1906 par W. NERNST. Si cette proposition devait, comme il semble, se vérifier dans toutes les directions, la thermodynamique se trouverait enrichie d'un principe dont la portée dépasserait nos prévisions, tant dans le domaine pratique que dans la théorie moléculaire.

Afin de pouvoir présenter ce théorème sous une forme tout à fait pure et aussi appropriée que possible à la vérification expérimentale, il est selon moi nécessaire de laisser d'abord complètement de côté sa signification pour la théorie atomique qui n'a nullement encore été clairement exposée. Ce point de vue correspond exactement à la méthode suivie d'ailleurs partout dans ce livre. J'ai cru d'autre part devoir donner à ce théorème une forme aussi étendue que possible, pour que les applications en fussent aussi simples que générales, et j'ai ainsi dépassé encore

un peu, tant dans la forme que dans le fond, la portée qui lui avait été attribuée par NERNST lui-même. J'insiste sur ce fait, pour qu'on ait bien présent à l'esprit que, si cette portée générale ne se vérifiait point, la conception primitive de NERNST pourrait encore subsister.

Berlin, novembre 1910. L'AUTEUR.

PREMIÈRE PARTIE

Expériences fondamentales et définitions

CHAPITRE PREMIER

TEMPÉRATURE

§ 1. — L'idée de « chaleur » tire son origine de la sensation qui, dans le contact direct d'un corps, nous fait conclure immédiatement à la différence entre le froid et le chaud. Mais cette sensation immédiate, qui reste toujours seulement qualitative et qui même, suivant les conditions extérieures, fournit des résultats variables, ne nous donne pas le moyen d'en déduire une mesure quantitative, et scientifiquement utilisable, de l'état thermique d'un corps. On emploie dans ce but un autre phénomène qui, par expérience, accompagne l'échauffement chez tous les corps, quand la pression reste constante, et qui offre l'avantage de se prêter à une mesure exacte : c'est la variation du volume.

Dans la plupart des corps, l'échauffement est accompagné d'une augmentation de volume. Ainsi, ce n'est pas seulement le contact direct qui permet de décider si un corps s'échauffe ou se refroidit, mais c'est encore une observation d'ordre purement mécanique, et cette dernière méthode est bien plus précise. Et on peut voir aussi et d'une façon exacte, si un corps reprend un état thermique qu'il a déjà possédé une fois auparavant.

§ 2. — Quand deux corps qui se révèlent au toucher comme très inégalement chauds — par exemple une masse métallique chauffée, et de l'eau froide — sont mis en contact, on constate toujours que le plus chaud se refroidit, et que le plus froid se réchauffe

jusqu'à une certaine limite où cesse toute variation. On dit alors, d'après une expression empruntée à la mécanique : « les deux corps se trouvent en équilibre thermique ». On sait par expérience qu'un pareil équilibre thermique finit toujours par se produire, même quand non pas seulement deux corps, mais un nombre quelconque de corps inégalement chauds, sont amenés en contact mutuel. De là résulte immédiatement cette importante proposition :

« Quand un corps A est en équilibre thermique avec deux autres corps B et C, B et C sont également en équilibre thermique l'un par rapport à l'autre. » Si donc on réunit les trois corps A, B, C en une série annulaire, de façon que chacun d'eux touche les deux autres, la supposition d'un équilibre thermique existant aux points de contact (AB) et (AC), entraîne l'existence de cet équilibre au contact (BC) : autrement, il n'y aurait pas possibilité d'un équilibre thermique général, ce qui contredirait le fait expérimental indiqué par la précédente proposition.

§ 3. — Tel est le principe d'où résulte la possibilité de comparer l'état thermique de deux corps quelconques B et C sans les mettre en contact mutuel direct. Chacun séparément sera mis en contact avec un corps A, d'abord choisi arbitrairement et servant d'instrument de mesure (par exemple, un certain volume de mercure débouchant dans un tube étroit) et on peut ainsi, en observant chaque fois le volume de A, décider si B et C sont ou non en équilibre thermique, ou encore lequel des deux corps est le plus chaud. L'état thermique du corps A, et par suite aussi celui de tout corps qui se trouve en équilibre thermique avec A, peut se définir simplement par le volume de A, ou bien aussi comme à l'ordinaire, par la différence du volume de A et d'un « volume normal » arbitrairement fixé ; on prendra par exemple pour celui-ci le volume adopté par A quand il se trouve en équilibre thermique avec la glace fondante sous la pression d'une atmosphère. Si on choisit l'unité de cette différence de volume de telle façon que celle-ci devienne égale à 100 lorsque A est en équilibre thermique avec la vapeur de l'eau bouillant sous la pression d'une atmosphère, cette différence de volume s'appelle alors la *Température* (en degrés centigrades ou échelle Celsius) exprimée par le corps A pris comme substance thermométrique. Deux corps à la même température sont ainsi toujours en équilibre thermique, et réciproquement.

§ 4. — Les indications de température de deux substances thermométriques différentes ne concordent jamais en général, en

dehors des points 0° et 100°; aussi règne-t-il encore une grande incertitude dans cette définition de la température, telle qu'elle est donnée jusqu'ici. Cette indécision ne peut être écartée que dans une certaine mesure ; on s'appuie pour cela sur ce fait expérimental que les divers gaz, et spécialement ceux qui sont difficilement liquéfiables, tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone, et tous ceux qu'on appelle les gaz nobles, employés comme corps thermométriques, présentent entre leurs indications dans une notable étendue de température un accord presque complet, et suffisant pour la plupart des mesures. Et, bien plus : la valeur absolue de la dilatation est la même chez tous les gaz, en ce que des volumes égaux de ceux-ci se dilatent toujours de la même quantité pour un même échauffement, en supposant constante la pression extérieure. La valeur de cette dilatation est, pour un échauffement de 0° à 1°, environ la 273e partie du volume. Comme, finalement, l'influence de la pression extérieure sur le volume d'un de ces gaz se représente par une loi très simple, il est permis de conclure que ces régularités reposent sur une constitution particulièrement simple de ces corps. Il est donc rationnel de définir absolument comme température la température indiquée en commun par ces corps. Ainsi toutes les indications des autres thermomètres doivent être réduites au thermomètre à gaz.

§ 5. — Si on exige une exactitude pour laquelle l'accord entre les données des divers thermomètres à gaz devient insuffisante, la définition de la température reste arbitraire, car il n'y a pas de raison pour préférer un gaz à un autre. Pour obtenir une définition de la température tout à fait indépendante des propriétés des divers corps, valable pour tous les degrés de chaleur ou de froid, il faut s'adresser uniquement au deuxième principe de la théorie de la chaleur (voir plus loin §§ 160 et suiv.). Jusque-là il sera question seulement de températures définies avec une précision suffisante par le thermomètre à gaz.

§ 6. — Nous nous occupons dans ce qui suit surtout de corps homogènes isotropes de forme quelconque, qui possèdent dans leur intérieur une température et une densité uniformes, et qui sont soumis à une pression uniforme agissant normalement en tout point de leur surface et qui par conséquent exercent aussi vers le dehors la même pression. Nous laissons ici de côté les phénomènes qui se passent à la surface. L'état d'un pareil corps est

déterminé par sa nature chimique, sa masse M, son volume V et sa température t. Toutes les autres particularités de son état dépendent ainsi d'une façon bien déterminée des conditions données, et surtout de la pression qui règne uniformément dans tout l'intérieur, et qui réagit de même vers l'extérieur. La pression p est mesurée par la force qui agit sur l'unité d'aire à la surface. Dans le système C. G. S., elle s'exprimera en dynes par centimètre carré, une dyne étant la force qui communique à la masse de 1 gramme en une seconde la vitesse de 1 centimètre par seconde.

§ 7. — Pratiquement, on mesure d'ordinaire la pression en atmosphères ; il faut donc calculer ici la valeur d'une atmosphère dans le système C. G. S. d'unités absolues. La pression d'une atmosphère est la force qu'exerce sur sa base, en vertu de son poids, une colonne de mercure de 0° C. de 76 centimètres de hauteur et de 1 centimètre carré de section, quand elle est dressée dans un lieu dont la latitude géographique est 45°. Cette dernière addition est nécessaire, parce que la pesanteur produite par l'attraction de la terre varie avec le lieu. Le volume de mercure est 76 ; sa masse est obtenue en multipliant le volume par la densité de mercure à 0°, soit $76 \times 13{,}596$; par suite son poids, en multipliant la masse par l'accélération de la pesanteur en un lieu à 45° de latitude :

$$76 \times 13{,}596 \times 980{,}6 = 1.013.250 \ \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \text{ ou } \frac{\text{g}}{\text{cm. sec}^2}.$$

Telle est la pression d'une atmosphère dans le système absolu C. G. S. Si on ne prenait pas pour unité de force la dyne, mais comme cela se faisait auparavant en mécanique, le poids d'un gramme en un lieu de latitude 45° ; la pression d'une atmosphère serait alors :

$$76 \times 13{,}596 = 1.033{,}3.$$

§ 8. — Comme la pression du corps examiné ne dépend évidemment que de sa constitution interne et pas de sa forme extérieure ni de sa masse, il s'ensuit que p, en dehors de la température, dépend seulement du *rapport* de la masse M au volume V, c'est-à-dire de la densité, ou encore, du rapport inverse, le volume de l'unité de masse :

$$\frac{\text{V}}{\text{M}} = v,$$

que nous appellerons comme d'ordinaire, le volume spécifique du

corps. Il existe ainsi une relation déterminée, particulière à chaque corps :

$$p = f(v,t),$$

qui s'appelle *l'équation caractéristique* du corps. La fonction f a des valeurs toujours positives pour les gaz, mais pour les liquides et les solides ces valeurs peuvent dans certaines conditions devenir négatives.

§ 9. **Gaz parfaits.** — La forme de l'équation caractéristique est la plus simple pour les corps que nous avons employés au paragraphe 4 à la définition de la température, et qui, dans la mesure où ils fournissent des indications concordantes de température, peuvent être appelés « idéaux » ou « parfaits ». Si la température est maintenue constante, alors d'après la loi de MARIOTTE-BOYLE, le produit de la pression et du volume spécifique reste constant :

$$pv = \theta, \tag{1}$$

θ étant une quantité qui, en dehors de la nature du gaz, dépend seulement de t.

Mais si la température est maintenue constante, alors, d'après la définition du paragraphe 3, la température est proportionnelle à la différence du volume actuel v et du volume normal v_0, c'est-à-dire :

$$t = (v - v_0)\mathrm{P}, \tag{2}$$

où P dépend seulement de p. Et on a ici, d'après l'équation (1) :

$$pv_0 = \theta_0, \tag{3}$$

θ_0 étant la valeur que prend pour $t = 0$ la fonction de la température désignée par θ.

Enfin, employons encore le fait énoncé au paragraphe 4, que la valeur de la dilatation pour un échauffement de 0° à 1° est la même fraction α $\left(\text{environ } \frac{1}{273}\right)$ du volume à 0°, pour tous les gaz parfaits (Loi de GAY-LUSSAC). Posons alors $t = 1$; il vient ; $v - v_0 = \alpha v_0$, et l'équation (2) se transforme en :

$$1 = \alpha v_0 \mathrm{P}. \tag{4}$$

Par élimination de P, v_0 et v dans les équations (1), (2), (3), (4), on obtient la fonction de la température :

$$\theta = \theta_0(1 + \alpha t),$$

qui dépend ainsi linéairement de la température, et l'équation caractéristique (1) devient :

$$p = \frac{\theta}{v}(1 + \alpha t).$$

§ 10. — Cette équation reçoit une forme notablement plus simple, quand on déplace de $\frac{1}{\alpha}$ degré le zéro de température arbitrairement établi au paragraphe 3 ; c'est-à-dire que le point de fusion de la glace n'est plus 0°, mais $\frac{1}{\alpha}$, ou environ 273°. Si on écrit : $t + \frac{1}{\alpha} = \mathrm{T}$ (température absolue) et si, pour abréger, on pose la constante $\alpha\theta_0 = \mathrm{C}$, l'équation caractéristique devient :

$$p = \frac{\mathrm{C}}{v}\mathrm{T} = \mathrm{C}\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{V}}\mathrm{T}. \qquad (5)$$

L'introduction de la température absolue revient simplement à mesurer la température, non plus comme au paragraphe 3 par une différence de volume, mais par le volume lui-même.

Quel sens faut-il attribuer physiquement au zéro de la température absolue ? C'est que cette température absolue égale à 0 représente celle où un gaz parfait dans un volume fini possède une pression nulle, ou bien sous une pression finie, possède un volume nul. Pour des gaz réels cette proposition n'a aucun sens, car ceux-ci offrent sous un refroidissement convenable des écarts notables entre eux, et par conséquent aussi par rapport à l'état parfait. Le degré d'écart entre un gaz réel et l'allure parfaite, pour les variations moyennes de température, ne peut naturellement être vérifié qu'après avoir rendu la définition de la température indépendante de son rattachement à tel ou tel corps (voir § 5).

§ 11. — La constante C caractéristique pour la nature d'un gaz parfait est déterminée quand on connaît, pour un couple quelconque les valeurs de T et p par exemple 0° C. et la pression atmosphérique, le volume spécifique v du gaz, et il est évident que pour divers gaz, pris à la même température et sous la même pression, les valeurs des constantes C sont comme les volumes spécifiques v, ou en raison inverse des densités $\frac{1}{v}$. On peut donc dire : prises à la même température et à la même pression, les densités de tous les gaz parfaits restent dans des rapports invariables. Aussi définit-on souvent un gaz par le rapport constant de sa densité à la densité d'un gaz normal à la même pression et à la même tempé-

ture (Densité spécifique rapportée à l'air ou à l'hydrogène) — à 0° C. (T = 273) et sous une pression de 1 atmosphère ces densités sont :

Hydrogène.	0,00008988 $\frac{g}{cm^3}$
Oxygène	0,0014291
Azote	0,0012507
Azote « atmosphérique » . .	0,0012567
Air	0,0012928
Argon	0,0017809

Les valeurs correspondantes de C en mesures absolues se calculeront facilement avec ce tableau.

L'équation caractéristique d'un corps permet de répondre complètement à toutes les questions relatives à l'allure de la substance en présence de variations quelconques de la température, du volume et de la pression.

§ 12. **Allure à pression constante** (Variations isobares ou isopiestiques). — On appelle coefficient de dilatation l'augmentation du volume pour une élévation de température de 1° rapportée au volume à 0° C., c'est-à-dire la quantité : $\frac{V_{t+1} - V_t}{V_0}$. Pour un gaz parfait, d'après l'équation caractéristique (5) on a :

$$V_{t+1} - V_t = \frac{CM}{p}, \text{ et } V_0 = \frac{CM}{p} \cdot 273,$$

et ainsi le coefficient de dilatation du gaz est $\frac{1}{273} = \alpha$.

§ 13. **Allure à volume constant** (Variations isochores, isopycnes ou isostères). — On appelle coefficient de tension le rapport de l'accroissement de pression pour une élévation de température de 1°, à la pression de 0° C. : c'est-à-dire la quantité $\frac{p_{t+1} - p_t}{p}$. Pour ce gaz parfait, d'après l'équation caractéristique (5), on a :

$$p_{t+1} - p_t = \frac{CM}{V} \text{ et } p_0 = \frac{CM}{V} \cdot 273,$$

et ainsi le coefficient de tension du gaz, $\frac{1}{273}$, est égal à son coefficient de dilatation.

§ 14. **Allure à température constante** (Variations isothermes). — On appelle coefficient d'élasticité le rapport d'une augmenta-

tion infiniment petite de la pression à la contraction produite par elle sur l'unité de volume. C'est-à-dire la quantité dp : $\left(-\frac{dV}{V}\right)$, pour un gaz parfait ; d'après l'équation caractéristique (5) on a :

$$-dV = \frac{CMT}{p^2}\,dp = \frac{V}{p}\,dp,$$

et, par suite, le coefficient d'élasticité du gaz est dp : $\frac{dp}{p} = p$, c'est-à-dire égal à la pression.

L'inverse de la valeur du coefficient d'élasticité, c'est-à-dire le rapport d'une contraction infiniment petite de l'unité de volume à l'accroissement de pression correspondant, s'appelle le coefficient de compressibilité.

§ 15. — Les trois coefficients qui caractérisent l'allure d'un corps dans des changements isobares, isochores et isothermes ne sont pas indépendants les uns des autres : mais pour tout corps, ils sont rattachés par une relation définie. La différentiation de l'équation caractéristique donne d'une manière générale :

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv,$$

comme d'ordinaire, l'indice ajouté aux quotients différentiels désigne la variable qu'on doit regarder comme constante dans la différentiation. Si on pose : $dp = 0$, on obtient la condition, valable pour un changement isobare, entre les différentielles dT et dv, et on écrira alors :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}. \qquad (6)$$

Ainsi pour chaque état d'un corps on peut calculer l'une des trois quantités : coefficient de dilatation, coefficient de tension, coefficient de compressibilité, par le moyen des deux autres.

Par exemple, prenons le mercure à 0° C. et sous la pression atmosphérique. Le coefficient de dilatation est, d'après le paragraphe **12**

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{1}{v_0} = 0{,}00018$$

Le coefficient de compressibilité exprimé en atmosphères est, d'après le paragraphe **14** :

$$-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{1}{v_0} = 0{,}0000039$$

ainsi, d'après (6), le coefficient de tension (§ 13) exprimé en atmosphères, sera :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{0{,}00018}{0{,}0000039} = 46$$

c'est-à-dire que pour maintenir au même volume du mercure quand on l'échauffe de 0° à 1°, il faut une augmentation de pression de 46 atmosphères.

§ 16. **Mélanges de gaz parfaits.** — Quand des quantités différentes et de grandeur quelconque d'un seul et même gaz, à la même température et à la même pression, précédemment séparées par des cloisons, se trouvent amenées au contact par la suppression subite de celles-ci, il va de soi que le volume de tout le système est et reste égal à la somme des volumes isolés.

Mais quand les gaz amenés au contact sont de nature différente, l'expérience montre qu'ici aussi en maintenant constantes et uniformes la température et la pression, le volume total reste constamment égal à la somme des volumes particuliers primitifs, bien qu'il s'accomplisse simultanément un phénomène, la diffusion, qui se termine seulement quand la composition du mélange est partout la même, c'est-à-dire quand le mélange est devenu physiquement homogène.

§ 17. — On peut imaginer dès maintenant deux modes de constitution pour le mélange produit : *ou bien*, on peut admettre que dans l'acte du mélange, chacun des gaz se partage en petites parties, en nombre incalculable, mais dont chacune conserve son volume et sa pression inaltérés, et que ces petites parties des différents gaz se mélangent par la diffusion sans se pénétrer réciproquement ; alors, la diffusion terminée, chaque gaz aurait encore au total son ancien volume (volume partiel) et tous les gaz auraient ensemble la même pression. *Ou bien encore* — et cette conception se montrera plus loin (§ 32) comme la seule justifiée — on peut admettre que les gaz isolés changent et se pénètrent jusque dans leurs plus petites portions de volume et qu'ainsi, la diffusion finie, chaque gaz, autant qu'on peut encore parler ainsi, adopte le volume de tout le mélange, et par suite s'y trouve sous une pression moindre qu'auparavant. Nous allons calculer cette pression d'un gaz isolé dans le mélange, c'est-à-dire sa pression partielle.

§ 18. — Si on désigne les différents gaz par des indices numé-

riques, tandis que la température T et la pression p sont laissées sans indice, on a, avant le début de la diffusion et d'après l'équation caractéristique (5)

$$p = \frac{C_1 M_1 T}{V_1}, \qquad p = \frac{C_2 M_2 T}{V_2}, \ldots\ldots$$

le volume total

$$V = V_1 + V_2 + \ldots\ldots$$

n'est point altéré par la diffusion, d'après le paragraphe 16. Mais comme à la fin de la diffusion, chaque gaz particulier a occupé tout le volume V, les pressions partielles sont alors, d'après l'équation (5) et d'après les dernières équations :

$$p_1 = \frac{C_1 M_1 T}{V} = \frac{V_1}{V} p \; ; \qquad p_2 = \frac{C_2 M_2 T}{V} = \frac{V_2}{V} p \ldots\ldots \quad (7)$$

on obtient, par addition :

$$p_1 + p_2 \ldots = \frac{V_1 + V_2 + \ldots}{V} p = p \qquad (8)$$

C'est la loi de Dalton, qui dit que dans un mélange gazeux homogène la pression est égale à la somme des pressions partielles de chaque gaz en particulier. On voit en même temps que :

$$p_1 : p_2 : \ldots = V_1 : V_2 : \ldots = C_1 M_1 : C_2 M_2 : \ldots \qquad (9)$$

c'est-à-dire que les pressions partielles de chacun des gaz sont dans les mêmes rapports que les volumes que possédaient les gaz avant la diffusion, ou bien encore les volumes partiels que les gaz devraient avoir dans le mélange d'après la première conception exposée au paragraphe 17.

§ 19. — L'équation caractéristique du mélange est, d'après (8) et (7) :

$$p = (C_1 M_1 + C_2 M_2 + \ldots\ldots) \frac{T}{V} \qquad (10)$$

$$p = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \ldots\ldots}{M} \cdot \frac{M}{V} \cdot T$$

elle correspond ainsi complètement à l'équation caractéristique (5) d'un gaz parfait, et dont la constante caractéristique serait

$$C = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \ldots\ldots}{M_1 + M_2 + \ldots\ldots} \qquad (11)$$

Par suite, l'examen de l'équation caractéristique ne peut jamais permettre de décider si un gaz parfait est chimiquement simple,

ou s'il est formé par un mélange de gaz simples chimiquement différents.

§ 20. — La composition d'un mélange gazeux se définit, soit par les rapports des masses M_1, M_2....., soit par ceux des pressions partielles p_1, p_2..... ou des volumes partiels V_1, V_2 ....., des gaz en particulier. Selon le cas, on parle de pourcentages en poids ou de pourcentages en volume. Prenons par exemple l'air atmosphérique, mélange d'oxygène (1) et d'azote « atmosphérique » (2).

Le rapport des densités de l'oxygène, de l'azote atmosphérique et de l'air est, d'après le paragraphe 11,

$$0{,}001\,429\,1 : 0{,}001\,256\,7 : 0{,}001\,292\,8 = \frac{1}{C_1} : \frac{1}{C_2} : \frac{1}{C}$$

En tenant compte de la relation (11)

$$C = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{M_1 + M_2}$$

on calcule avec ces données le rapport :

$$M : M_2 = \frac{C_1 - C}{C - C_1} = 0{,}3009$$

c'est-à-dire 23,1 0/0 d'azote et 76,9 0/0 d'azote en poids. Au contraire le rapport

$$C_1 M_1 : C_2 M_2 = p_1 : p_2 = V_1 : V_2 = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_2}}{\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C}} = 0{,}2649,$$

c'est-à-dire 20,9 0/0 d'oxygène et 79,1 0/0 d'azote en volumes.

§ 21. **Equation caractéristique d'autres corps.** — L'équation caractéristique des gaz parfaits représente déjà pour les corps traités jusqu'ici à titre d'exemple, une approximation assez notable de la réalité : mais les autres corps gazeux, et particulièrement ceux qui se laissent facilement liquéfier, et qui avaient été pour cette raison rangés autrefois dans la classe spéciale des vapeurs, offrent une allure qui s'écarte nettement des propriétés convenant aux gaz parfaits ; et il faut faire subir pour eux une modification à l'équation caractéristique. Il est cependant à remarquer que les écarts par rapport à l'allure des gaz parfaits sont d'autant moindres d'ordinaire, que la densité est prise plus petite ; aussi peut-on dire en général que les corps gazeux se conduisent comme des gaz parfaits pour une densité suffisamment faible. L'équation

caractéristique des gaz et des vapeurs quelconques doit ainsi se présenter comme une généralisation de celle des gaz parfaits, qui prend la forme spéciale (5) traitée plus haut pour de grandes valeurs attribuées à v.

§ 22. — Le sens et la grandeur des écarts par rapport à l'état d'un gaz parfait peuvent se représenter par la méthode graphique, et de diverses manières. Ainsi on peut tracer une courbe « isotherme » en portant dans un plan les couples de valeurs correspondantes de v et p, l'une en abscisse et l'autre en ordonnée d'un point, pour une température quelconque T maintenue constante. L'ensemble de toutes les isothermes donne une représentation complète de l'équation caractéristique. Plus l'allure du gaz examiné se rapproche de celle du gaz parfait et plus les isothermes sont voisines des hyperboles équilatères qui ont pour asymptotes les axes des coordonnées. Car pour un gaz parfait l'équation d'une isotherme est : $pv = C^{te}$. L'écart par rapport à la forme de cette hyperbole donne ainsi en même temps une mesure de l'écart par rapport à l'état gazeux parfait.

§ 23. — Ces écarts sont encore plus manifestes si, dans le tracé des isothermes, on porte en ordonnées non pas p, mais le produit pv, en prenant comme abscisses p.

Pour un gaz parfait les isothermes sont évidemment des droites, parallèles à l'axe des abcisses. Pour les gaz réels, ces isothermes offrent un minimum aplati, dont la position et la valeur dépendent naturellement de la température et de la nature du gaz. Pour des pressions assez faibles (à la gauche du minimum) le volume décroît ainsi plus vite, quand la pression monte, et pour des pressions un peu fortes (à la droite du maximum) il diminue quand la pression augmente, plus lentement que pour les gaz parfaits. Au minimum même la compressibilité est exactement celle d'un gaz parfait. Pour l'hydrogène le minimum est rejeté très loin à gauche, et n'a pu être décelé que pour des températures très basses.

§ 24.— La première formule analytique utilisable également pour l'état liquide, et formant une généralisation de l'équation caractéristique, a été imaginée par Van der Waals, lequel a donné en même temps une explication physique des écarts par rapport à l'état gazeux parfait, en se plaçant au point de vue de la théorie cinétique des gaz.

Comme nous voulons ne point nous assujettir ici aux hypothèses de

la théorie cinétique des gaz, nous nous occuperons seulement de la formule de Van der Waals elle-même, comme expression approchée des faits. Elle s'exprime ainsi :

$$p = \frac{RT}{v - \beta} - \frac{0}{v^2} \qquad (12)$$

R, α et β étant des constantes qui dépendent de la nature du corps. Pour de grandes valeurs de v, l'équation devient effectivement celle d'un gaz parfait : pour de petites valeurs de v et les T correspondantes, elle représente l'équation caractéristique du corps liquide et réductible en gouttes.

Quand la pression p est exprimée en atmosphères, et le volume spécifique V pour T = 273 et p = 1, supposé égal à 1, on a, d'après Van der Waals pour l'acide carbonique

$$R = 0{,}00369 \qquad \alpha = 0{,}00874 \qquad \beta = 0{,}0023.$$

Comme le volume de 1 gr. d'acide carbonique à 0° C. et sous la pression de 1 atmosphère occupe 506 cm³, on a encore à multiplier par 506 les valeurs de v résultant de la formule, pour obtenir les volumes spécifiques en grandeur absolue.

§ 25. — La formule de Van der Waals ne s'est pas montrée absolument exacte. Elle a été complétée par Clausius, et plus tard par d'autres physiciens, qui y ont introduit une nouvelle constante. Voici la formule de Clausius :

$$p = \frac{RT}{v - a} - \frac{c}{T(v + b)^2}. \qquad (12\,a)$$

Cette formule fournit également pour de grandes valeurs de v l'équation caractéristique d'un gaz parfait. Avec les mêmes unités que précédemment, on a, d'après Clausius, pour l'acide carbonique :

$$R = 0{,}003688, \quad a = 0{,}000843, \quad b = 0{,}000977, \quad c = 2{,}0935.$$

Les observations sur la compressibilité de l'acide carbonique gazeux et liquide aux diverses températures sont représentées par la dernière formule d'une façon assez satisfaisante.

§ 26. — Quand on trace la famille des isothermes telles qu'elles sont représentées par la formule de Clausius pour l'acide carbonique, en prenant pour les points d'une courbe représentative d'une température maintenue constante, les valeurs de v comme

abscisses, et les valeurs de p comme ordonnées, on obtient un graphique particulier, représenté par la figure 1 (1).

Pour de hautes températures, on voit apparaître des hyperboles équilatères, comme cela peut se reconnaître sur l'équation caractéristique (12 *a*). Mais, en général, à une valeur déterminée de p correspondent trois valeurs de v. Ainsi une isotherme est en général coupée en trois points par une droite parallèle à l'axe des abscisses. Deux de ces points peuvent être imaginaires, comme cela a lieu en effet pour de grandes valeurs de T. Ainsi pour des températures élevées il y a, à une pression donnée, un seul volume réel, tandis que pour des températures plus basses, à une valeur déterminée de la pression peuvent correspondre trois valeurs réelles de volume. De ces trois valeurs qui sont représentées sur la figure par exemple par les points α, β, γ, la plus petite (α) et la plus grande (γ) peuvent seules signifier un état stable du corps réalisable dans la nature. Car, pour la valeur moyenne (β), sur l'isotherme, la pression s'élève quand le volume s'accroît, et la compressibilité devient ainsi négative. Par suite, un pareil état n'a qu'une signification toute théorique.

§ 27. — Le point α correspond à l'acide carbonique liquide, le point γ à l'acide carbonique gazeux à la température de l'isotherme et à la pression représentée par la droite $\alpha\beta\gamma$. Cependant en général, de ces deux états un seul est stable (sur la figure, c'est l'état α), car si on comprime de l'acide carbonique gazeux, enfermé par exemple dans un cylindre avec un piston mobile, et qu'on maintienne bien constante la température de l'isotherme examinée (sur la figure, 20°), les états qui se succèdent sont désignés par les points de l'isotherme placés tout à fait à droite. A mesure que le volume diminue, le point représentatif de l'état se déplace toujours vers la gauche, jusqu'à ce qu'il atteigne une position déterminée C. Une nouvelle compression isotherme du corps ne fait pas franchir cette position au point figuratif, mais le corps se condense en partie, c'est-à-dire il se partage en une portion liquide et une portion gazeuse, lesquelles possèdent évidemment une pression et une température communes.

L'état de la partie gazeuse, à mesure que la compression continue, est toujours représenté après comme avant par le point C ; l'état de la partie liquide est représenté par le point A de la même

(1) Le calcul et le tracé des courbes ont été exécutés d'après l'équation caractéristique de Clausius par M. le Docteur Richard Apt.

Isothermes de l'acide carbonique

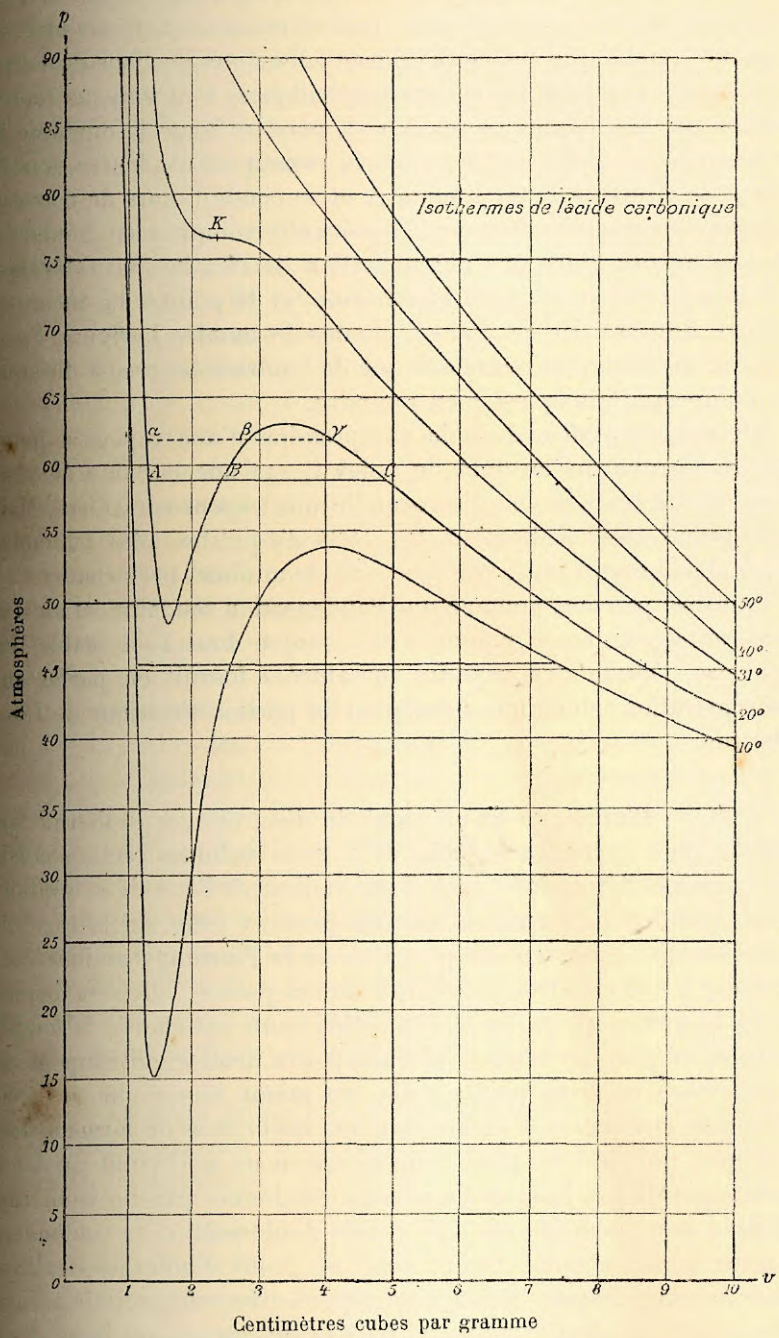

Fig. 1. — Isothermes de l'acide carbonique d'après CLAUSIUS.

isotherme. C s'appelle le point de saturation de l'acide carbonique gazeux. Pendant toute la durée de la compression isotherme, le seul changement consiste en ce qu'il se condense toujours plus de vapeur, tandis que les états internes des deux portions du corps (pression, température, volumes spécifiques) sont toujours représentés par les mêmes points A et C pendant toute la durée de la condensation. Enfin, quand toute la vapeur est condensée, tout le corps se trouve à l'état liquide A et se conduit alors de nouveau comme un corps homogène. La nouvelle compression isotherme donne encore alors une augmentation de densité avec élévation de la pression le long de l'isotherme, et le point α lui-même se trouve dépassé. De ce côté-ci, comme le montre la figure, l'isotherme est bien plus redressée que de l'autre côté, c'est-à-dire que la compressibilité y est bien moindre.

On réussit parfois dans la compression d'une vapeur à poursuivre l'isotherme au delà du point C sur une certaine étendue vers γ, et à réaliser ce qu'on appelle une vapeur sursaturée. Mais on obtient alors seulement des états d'équilibre plus ou moins instables, comme on le voit à ce que de minimes perturbations de l'équilibre peuvent amener une condensation soudaine, et ainsi il y a rentrée du corps par un saut brusque dans l'état stable. En tout cas, l'étude des vapeurs sursaturées fournit en partie une interprétation immédiate aussi pour la portion théorique de l'isotherme.

§ 28. — D'après ce qu'on vient de dire, chaque isotherme qui admet pour certaines valeurs de p trois volumes réels, possède deux points déterminés A et C qui indiquent l'état de saturation. Leur position ne s'aperçoit pas du premier coup sur le tracé de l'isotherme. Cependant les principes de la thermodynamique conduisent à une construction simple de ces points : elle sera donnée dans la quatrième partie (§ 172). Plus haute est choisie la température, et plus se rétrécit le champ des droites qui coupent les isothermes en trois points réels, en même temps que ces trois points se resserrent. La transition aux isothermes de forme hyperbolique, qui ne sont plus coupées qu'en un seul point par toute droite parallèle à l'axe des abscisses, est donnée par une isotherme définie pour laquelle les trois points d'intersection se confondent en un seul. Ce point forme ainsi un point d'inflexion de l'isotherme, dans lequel la tangente à la courbe est parallèle à l'axe des abscisses. C'est le point *critique* K du corps (voir la fig. 1), il représente la température critique, le volume spécifique critique et

la pression critique. En ce point la vapeur saturée devient identique à son précipité. Au-dessus de la température critique il n'y a absolument aucune condensation, comme cela se voit facilement sur la figure. Par suite, toutes les tentatives pour liquéfier l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, devaient échouer tant qu'on n'aurait pas abaissé la température au-dessous de la température critique, laquelle est très basse pour ces corps.

§ 29. — On voit encore sur la figure 1 qu'il n'y a pas de limite définie entre l'état gazeux et l'état liquide, car on peut facilement passer de la région des états nettement gazeux par exemple à partir du point C, sur une courbe qui contourne en dessus le point critique, et arriver dans la région des états nettement liquides, par exemple vers A, sans franchir en un point quelconque un état de saturation Qu'on chauffe, par exemple, la vapeur à volume constant au-dessus de la température critique, et qu'on la refroidisse ensuite en maintenant constante la pression jusqu'au-dessous du volume critique. Il n'y aura alors jamais condensation, et cependant on se trouve finalement dans la région des états indubitablement liquides. La distinction initiale antérieure entre les liquides, les vapeurs et les gaz doit donc être abandonnée comme ne correspondant plus aux faits.

On a proposé aussi en ces derniers temps, de désigner sous le nom d'états gazeux les états appartenant à une température plus élevée que la température critique ; les autres seraient appelés états de vapeur ou états liquides, selon qu'ils tomberaient sur la figure 1 à droite ou à gauche des régions théoriques ; mais cette proposition a quelques désavantages : elle établirait en effet une distinction d'une part entre le liquide et le gaz, d'autre part entre la vapeur et le gaz, distinction qui n'aurait aucune signification physique immédiate. Car la traversée de la température critique à une pression autre que la pression critique ne se distingue pas du tout foncièrement d'avec le passage à une autre température.

§ 30. — Le point critique se calcule aisément avec l'équation caractéristique générale. En effet, on a pour lui, d'après le paragraphe 28, les équations :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0,$$

la première signifie que la tangente à l'isotherme au point K est parallèle à l'axe des abscisses, la seconde que l'isotherme possède en K un point d'inflexion.

Si on part de l'équation caractéristique de Van der Waals (12), on obtient, d'après elle, pour le point critique :

$$T_k = \frac{8\alpha}{27\beta R}, \qquad p_k = \frac{\alpha}{27\beta^2}, \qquad v_k = 3\beta,$$

et ainsi pour l'acide carbonique d'après les nombres cités plus haut :

$$T_k = 305 = 273^\circ + 32^\circ, \qquad p_k = 61{,}2 \text{ atm.}, \qquad v_k = 0{,}0069,$$

et en unités absolues $v_k = 0{,}0069 \times 506 = 3{,}49 \ \frac{cm^3}{g}$.

Au lieu des trois constantes α, β, R on peut aussi introduire les constantes T_k, p_k et v_k dans l'équation caractéristique ; alors il n'entre plus dans celle-ci, en outre des variables T, p et v, que les constantes T_k, p_k, v_k. Mais comme les unités qui servent à mesurer la température, la pression et le volume, sont complètement indépendantes l'une de l'autre, il s'ensuit que ce sont seulement les *rapports* des grandeurs T et T_k, p et p_k, v et v_k qui peuvent s'introduire dans l'équation caractéristique, ou en d'autres termes, si on introduit les rapports

$$\frac{T}{T_k} = \tau \qquad \frac{p}{p_k} = \pi \qquad \frac{v}{v_k} = \varphi$$

« température réduite », « pression réduite » et « volume réduit », l'équation caractéristique ne contient plus, en dehors des variables τ, π et φ, aucune constante se rapportant à la nature spéciale du corps. Et on obtient finalement de cette manière pour l'équation caractéristique de Van der Waals la forme :

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}$$

Pour $\tau = 1$ et $\varphi = 1$ on a naturellement $\pi = 1$. Cette loi, d'après laquelle l'équation caractéristique exprimée avec les valeurs réduites de la température de la pression et du volume est la même pour tous les gaz, s'appelle « la loi des états correspondants ». D'après ce qu'on vient de dire, tout cela s'applique non seulement à la formule de Van der Waals, mais absolument à toute équation caractéristique dans laquelle n'entrent pas plus de trois constantes se rapportant à la nature du corps. Cependant, en réalité, la loi n'est valable qu'avec une certaine approximation. La théorie moléculaire-cinétique doit nous en rendre compte, parce qu'il n'y a pas un seul corps qui garde absolument la même composition au sens chimique à travers tous les changements de température et de volume.

§ 30 *a*. — Si on part de l'équation caractéristique de CLAUSIUS avec quatre constantes (**12** *a*) on obtient pour le point critique :

$$T_k^2 = \frac{8v}{27(a+b)R}\, p_k^2 = \frac{cR}{216(a+b)^3}\; v_k = 3a + 2b$$

et ainsi pour l'acide carbonique d'après les nombres donnés plus haut :

$$T = 304 = 273^\circ + 31^\circ \qquad p = 77 \text{ atm.} \qquad v = 2{,}27\ \frac{cm^3}{g}$$

ces nombres sont, par rapport aux valeurs mesurées

$$T_k = 273^\circ + 31^\circ \qquad p_k = 72 \text{ atm.}$$

notablement plus approchés que ceux fournis par la formule de VAN DER WAALS.

§ 31. — Le passage de l'état liquide à l'état solide donne lieu exactement aux mêmes réflexions que le passage de l'état gazeux à l'état liquide. On peut également dans ce cas tracer le système des isothermes, et ici encore, si les ressources de l'étude expérimentale le permettaient, on pourrait constater aussi bien des régions « théoriques » sur les isothermes que l'existence d'un point critique. On pourrait passer, en le contournant, depuis l'état liquide jusqu'à l'état solide par un trajet continu. Et en réalité, il y a quelques phénomènes, comme la surfusion d'un liquide, qui indiquent l'existence d'états liquides plus ou moins instables.

L'équation caractéristique la plus parfaite serait celle qui embrasserait en même temps les états gazeux, liquide et solide. Mais on n'a réussi jusqu'à présent à l'établir pour aucun corps.

§ 32. **Mélanges des différents corps**. — Si l'équation caractéristique d'un mélange de gaz parfaits se ramène d'une façon simple, comme nous l'avons vu au § 19, à celle des divers composants, il n'en est plus de même dans les mélanges de substances quelconques, en général.

C'est seulement pour les gaz et les vapeurs qu'est valable, au moins avec une grande approximation, la loi de DALTON suivant laquelle la pression totale d'un mélange est égale à la somme des pressions particulières que chaque gaz (ou chaque vapeur) exercerait, s'il remplissait à lui seul tout le volume, à la même température. Cette proposition permet évidemment de donner l'équation caractéristique d'un mélange gazeux quelconque, pourvu qu'on connaisse celle des divers gaz : elle permet de plus de

décider la question laissée ouverte au paragraphe 17 : à savoir si dans un mélange, il faut assigner aux divers gaz même pression et divers volumes, ou bien même volume et pressions diverses. La dernière interprétation est la seule admissible, comme le montre l'examen d'une vapeur qui s'écarte notablement de l'état gazeux parfait. Prenons par exemple un mélange d'air atmosphérique et de vapeur d'eau à 0° C. sous la pression atmosphérique. Il est impossible de penser que la vapeur d'eau se trouve là sous la pression de 1 atmosphère, attendu qu'à 0° C. elle ne peut du tout exister sous cette pression. Il ne nous reste qu'à attribuer à l'air et à la vapeur d'eau un volume commun (celui du mélange) et des pressions différentes (pressions partielles).

Pour des mélanges de corps solides et liquides, on ne connaît aucune loi d'application générale, qui ramène l'équation caractéristique du mélange à celle des divers corps composants.

CHAPITRE II

POIDS MOLÉCULAIRES

§ 33. — Jusqu'à présent nous avons parlé seulement de changements d'états intéressant uniquement la température, la pression et la densité, mais qui laissaient tout à fait intacte la nature chimique de la matière ou du mélange en question. Mais il arrive fréquemment — et même plus fréquemment qu'on le croyait autrefois — qu'une variation de la température ou de la pression fasse changer aussi la constitution chimique d'un corps. Même au point de vue thermodynamique il existe une différence de principe entre les changements physiques et chimiques d'un corps, laquelle exclut la possibilité d'une transition continue des uns aux autres. C'est ce qu'on doit constater et ce que le récent développement de la thermodynamique a fait ressortir toujours plus nettement (voir § 42 *f* et § 238), bien que jusqu'à présent on n'ait pas pu établir de caractère distinctif approprié pratiquement à tous les cas. Car, malgré l'évidence avec laquelle les phénomènes chimiques se séparent des phénomènes physiques, soit par la soudaineté et la violence de leur cours, soit par quelque discontinuité manifeste (production de chaleur, changements de couleur, et d'autres propriétés), il existe encore d'autre part de nombreux phénomènes, indubitablement de nature chimique, par exemple ceux de dissociation, qui tout au moins, d'après leur aspect extérieur, se déroulent d'une façon parfaitement continue et avec une lenteur relative. Ce sera l'une des principales tâches urgentes de la chimie physique d'élucider de plus en plus clairement cette différence de principe.

§ 34. — Le caractère propre de tous les changements chimiques est qu'ils se font d'après des rapports pondéraux constants. Par suite, l'expression caractéristique pour la nature d'un corps chimiquement homogène, soit élément simple, soit combinaison, peut être obtenue en utilisant la grandeur d'un poids (ou plus justement d'une masse) : le poids équivalent. On établira arbitrairement le

INSTITUTO DE FÍSICA DA U.F.R.J.
BIBLIOTECA

poids équivalent pour un élément déterminé quelconque, par exemple pour l'hydrogène, = 1 g. et on trouvera ensuite pour un autre élément, par exemple l'oxygène, le poids équivalent correspondant, c'est-à-dire la quantité pondérale qui se combine chimiquement avec 1 g. d'hydrogène. Le poids de la combinaison produite est alors aussi le poids équivalent de celle-ci. En procédant ainsi, on arrive facilement à des valeurs du poids équivalent pour tous les corps chimiquement homogènes, et même pour des éléments qui ne s'unissent pas directement avec l'hydrogène : on peut toujours en effet trouver un certain nombre d'éléments qui se combinent aussi bien avec l'élément en question qu'avec l'hydrogène, et qui permettent ainsi le passage de l'un à l'autre.

Le poids total d'un corps chimiquement homogène, divisé par son poids équivalent, s'appelle le nombre de poids équivalents ou simplement d'*équivalents* contenus dans le corps. Aussi peut-on dire : dans toute transformation chimique les nombres d'équivalents des divers corps qui réagissent les uns sur les autres sont égaux.

§ 35.— Cette définition présente cependant une lacune, car deux éléments peuvent fréquemment se combiner entre eux en formant plus d'une seule combinaison, et par suite la grandeur du poids équivalent est indéterminée entre plusieurs valeurs. Cependant l'expérience montre que dans un pareil cas les divers rapports pondéraux possibles sont toujours des multiples ou des sous-multiples *simples* d'un rapport déterminé. L'indétermination dans la valeur du poids équivalent se réduit uniquement à un facteur entier simple dans le numérateur ou dans le dénominateur de cette grandeur, et on doit généraliser la conclusion qui terminait le précédent paragraphe, c'est-à dire que des équivalents réagissent en nombre égal, en lui donnant la forme suivante : les équivalents réagissent les uns sur les autres suivant des rapports entiers simples (1).

(1) Si ces nombres entiers pouvaient grandir indéfiniment, le poids équivalent serait au fond une grandeur variable continuellement car on peut exprimer *toute* grandeur avec une approximation quelconque par le rapport de deux nombres entiers. Et alors la valeur du poids ne pourrait pas être absolument définie d'après les quantités pondérales réagissant l'une sur l'autre, et tout l'exposé précédent serait illusoire. La discontinuité dans la variation du poids équivalent est ainsi caractéristique pour la nature chimique d'un corps, à l'inverse de ses propriétés physiques. En résumé, on peut donc dire que des phénomènes physiques se font d'une façon continue, et des phénomènes chimiques, d'une façon discontinue. Par suite, la physique compte surtout avec des grandeurs à variation continue, et la chimie surtout avec des nombres entiers.

Ainsi par exemple 16 parties en poids d'oxygène se combinent avec 28 parties en poids d'azote pour former l'oxyde azoteux, ou avec 14 parties pour l'oxyde azotique, ou avec 9 parties et demie pour l'anhydride azoteux, ou 7 parties pour l'acide hypoazotique, ou avec 5 3/5 pour l'anhydride azotique. On peut ainsi, en prenant égal à 16 le poids équivalent de l'oxygène, attribuer à l'azote pour poids équivalent l'un quelconque des nombres ci-dessus. Mais ceux-ci sont des rapports rationnels car :

$$28 : 14 : 9\,1/2 : 7 : 5\,3/5 : = 60 : 30 : 20 : 15 : 12$$

§ 36. — L'indétermination, relevée par la dernière série de nombres, dans la définition de la grandeur pondérale caractéristique pour l'azote, est alors levée en prenant dans cette série un nombre déterminé, qu'on désignera comme *poids moléculaire* de l'azote. La définition du poids moléculaire comme grandeur tout à fait déterminée, dépendant seulement de l'état particulier du corps, mais indépendante des transformations chimiques possibles avec d'autres corps, constitue l'une des conquêtes les plus importantes et les plus fructueuses que la chimie théorique puisse offrir. Il est vrai cependant que cette notion s'exprime exactement jusqu'à présent seulement pour des cas spéciaux, à savoir les gaz parfaits, et les solutions diluées. Le dernier cas peut se représenter comme déterminé par le premier, ainsi que nous le montrera la thermodynamique ; c'est donc par celui-ci que nous allons commencer.

La définition du poids moléculaire pour un gaz parfait chimiquement homogène est rendue possible par cette nouvelle proposition expérimentale : que les gaz parfaits se combinent non seulement comme le font absolument tous les corps, suivant des nombres équivalents simples, mais aussi, quand on les prend à la même température et à la même pression, suivant des rapports volumétriques simples (Gay-Lussac). Il s'ensuit immédiatement que les nombres équivalents des différents gaz renfermés dans le même volume sont dans des rapports simples. Les valeurs de ces rapports peuvent varier, il est vrai, d'après le caractère arbitraire signalé dans le choix du poids équivalent.

Cet arbitraire se trouve écarté présentement par la définition du poids moléculaire. Si on fait tous ces rapports en général égaux à 1, c'est-à-dire si on pose la condition que les nombres des équivalents contenus dans les mêmes volumes gazeux soient *égaux* entre eux, on établit par là-même un choix spécial parmi les diverses possibilités. On obtient ainsi un poids équivalent déterminé pour chaque gaz lequel est alors appelé le poids moléculaire

du gaz, et de même, pour une masse gazeuse donnée, la division du poids total par le poids moléculaire donne un nombre déterminé d'équivalents, qui est appelé le nombre (1) de molécules contenues dans la quantité de gaz donnée.

Ainsi sous les mêmes volumes tous les gaz parfaits renferment le même nombre de molécules (Avogadro). Par suite, dans des gaz chimiquement homogènes les rapports des poids moléculaires sont donnés directement par les masses renfermées dans des volumes égaux, c'est-à-dire par les densités. Le rapport des densités est égal au rapport des poids moléculaires. Appelons donc m_1 et m_2 les poids moléculaires de deux gaz parfaits, nous aurons d'après le paragraphe 11 :

$$m_1 : m_2 = \frac{1}{C_1} : \frac{1}{C_2}. \qquad (12\ b)$$

§ 37. — Si on fait égal à m_H le poids moléculaire de l'hydrogène, on aura alors pour le poids moléculaire d'un gaz quelconque chimiquement homogène ; le produit de m_H et du poids spécifique du gaz, ce dernier rapporté à l'hydrogène (§ 11). Le tableau suivant renferme pour quelques gaz et vapeurs les poids spécifiques rapportés à l'hydrogène, en nombres ronds, et le poids moléculaire :

	Poids spécifique rapporté à H	Poids moléculaire
Hydrogène	1	m_H
Oxygène	16	16 m_H
Azote	14	14 m_H
Vapeur d'eau. . . .	9	9 m_H
Ammoniac	8 1/2	8 1/2 m_H
Oxyde azoteux . . .	22	22 m_H
Oxyde azotique . . .	15	15 m_H

Ce tableau permet de résoudre absolument sans ambiguïté la question de savoir comment le poids moléculaire d'une combinaison est composé avec les poids moléculaires de ses éléments.

Comme la vapeur d'eau se compose d'après l'analyse, de 1 partie pondérale d'hydrogène et de 8 parties pondérales d'oxygène, la molécule 9 m_H de la vapeur d'eau est formée nécessairement

(1) Ce nombre n'est naturellement pas nécessairement entier, attendu qu'il ne s'agit pas ici des molécules réelles au sens de la théorie atomique, mais seulement des molécules-grammes (ou « mol ») définies d'après une unité arbitraire.

de m_H parties pondérales d'hydrogène et 8 m_H parties pondérales d'oxygène, c'est-à-dire d'après le tableau, d'une molécule d'hydrogène et d'une demi-molécule d'oxygène. Ensuite, comme l'ammoniac, d'après l'analyse, est formé par 1 partie pondérale d'hydrogène et 4 2/3 parties pondérales d'azote, la molécule 8 1/2 m_H de l'ammoniac est nécessairement composée de 1 1/2 m_H parties pondérales d'hydrogène et de 7 m_H parties pondérales d'azote; d'après le tableau, cela signifie qu'il y a une molécule et demie d'hydrogène et une demi-molécule d'azote. Autre exemple, comme l'oxyde azoteux est formé d'après l'analyse, par 16 parties pondérales d'oxygène et 28 parties pondérales d'azote, la molécule 22 m_H de l'oxyde azoteux est formée nécessairement de $8m_H$ parties pondérales d'oxygène et de 14 m_H parties pondérales d'azote ; soit, d'après le tableau, d'une demi-molécule d'oxygène et d'une molécule entière d'azote. En continuant de la même manière, avec la loi d'Avogadro comme base, pour chacun des gaz chimiquement homogènes, dont ont connaît la densité et la composition chimique, on peut établir en nombres parfaitement déterminés la composition de la molécule, à partir des molécules des éléments.

§ 38. — La plus petite quantité pondérale d'un corps simple qui se présente dans les molécules des combinaisons formées par ce corps s'appelle *atome*. Par suite une demi-molécule d'hydrogène s'appelle un atome d'hydrogène : H ; de même une demi-molécule d'oxygène est un atome d'oxygène : O ; et une demi-molécule d'azote est un atome d'azote : N. La molécule de chacun de ces éléments se compose ainsi de deux atomes : H^2O^2 et N^2. Mais dans le mercure, par exemple, l'atome est égal à la molécule entière, parce que dans les molécules des composés mercuriels il entre toujours des molécules entières de la vapeur de mercure.

Pour arriver à des valeurs numériques déterminées pour les poids atomiques et moléculaires, il faut encore fixer arbitrairement le poids atomique d'un élément unique arbitrairement choisi. Autrefois on faisait en général H = 1 et par suite O = 16. Mais quand on eut constaté que le rapport des poids équivalents de l'oxygène et de l'hydrogène n'était pas exactement 16, mais à peu près 15,87, quand on eut réfléchi que les combinaisons oxygénées de la plupart des éléments ont été analysées bien plus exactement que les combinaisons hydrogénées, on prit l'habitude de partir du poids atomique de l'oxygène, fait égal à 16 par définition. Alors le poids moléculaire de l'oxygène devient :

$$O^2 = 32 = 15{,}87\, m_H.$$

Il s'ensuit pour le poids moléculaire de l'hydrogène :

$$m_H = \frac{32}{15,87} = 2,016 = H^2,$$

et le poids atomique de l'hydrogène est H = 1,008. Les poids moléculaires du tableau précédent deviennent ainsi :

Hydrogène	2,016	$= H^2$
Oxygène	32,00	$= O^2$
Azote	28,02	$= N^2$
Vapeur d'eau	18,02	$= H^2O$
Ammoniac	17,03	$= H^3N$
Oxyde azoteux . . .	44,02	$= N^2O$
Oxyde azotique . . .	30,01	$= NO$

§ 39. — D'une manière générale, le poids moléculaire d'un gaz chimiquement homogène est égal à 2,016 fois son poids spécifique rapporté à l'hydrogène, ou 32 fois son poids spécifique rapporté à l'oxygène. Inversement, quand le poids moléculaire m d'un gaz est connu on peut obtenir son poids spécifique et aussi la constante C de l'équation caractéristique (5). Si les grandeurs correspondantes, sont affectées de l'indice O quand on les rapporte à l'oxygène, on aura d'après l'équation (12 *b*) au paragraphe 36 :

$$C = \frac{m_0 C_0}{m}. \qquad (13)$$

Or, $m_0 = 32$, tandis que la constante C_0 se calcule avec la densité de l'oxygène à 0° et sous la pression atmosphérique. Nous avons ici d'après le tableau du paragraphe 11 :

$$\frac{1}{v_0} = 0,001\,429\,1,$$
$$p = 1013250 \text{ (§ 7)},$$
$$T = 273.$$

De plus :

$$C_0 = \frac{pv_0}{T},$$

et d'après (13) :

$$C = \frac{m_0}{m} \cdot \frac{pv_0}{T},$$

ou :

$$C = \frac{32 \times 1013250}{m \times 273 \times 0,0014291} = \frac{83110000}{m} = \frac{m_0 C_0}{m}.$$

En partant du poids moléculaire de l'hydrogène on obtient pour mC un nombre à peine plus grand.

Si, pour abréger, on pose le nombre

$$8{,}315 \times 10^7 = \mathrm{R}, \qquad (13\,a)$$

alors l'équation caractéristique générale d'un gaz parfait chimiquement homogène et de poids moléculaire m, devient :

$$p = \frac{\mathrm{R}}{m} \cdot \frac{\mathrm{T}}{v}, \qquad (14)$$

dans laquelle R est indépendant de la nature du gaz, et par suite, on l'appelle ordinairement « la constante absolue du gaz ».

Cette quantité R nous permet encore de calculer le poids moléculaire m directement à partir de l'équation caractéristique, car :

$$m = \frac{\mathrm{R}}{\mathrm{C}}. \qquad (15)$$

Si maintenant on substitue dans (14) à la place du volume spécifique v, la masse M et le volume V, on obtient :

$$\mathrm{V} = \frac{\mathrm{RT}}{p} \cdot \frac{\mathrm{M}}{m}.$$

Or, $\frac{\mathrm{M}}{m}$ est le nombre des molécules renfermées dans le gaz :

$$\frac{\mathrm{M}}{m} = n,$$

et par suite :

$$\mathrm{V} = \frac{\mathrm{RT}}{p} \cdot n,$$

c'est-à-dire le volume d'un gaz à une pression et à une température toutes deux déterminées, dépend seulement du nombre des molécules qui y sont contenues, mais pour le reste, il est absolument indépendant de la nature du gaz, comme l'exige le principe d'Avogadro.

§ 40. — Dans un mélange de gaz chimiquement homogènes, et de poids moléculaires m_1, m_2...., d'après (9) les rapports des pressions partielles sont :

$$p_1 : p_2 : \ldots = \mathrm{C_1M_1} : \mathrm{C_2M_2} : \ldots$$

Mais comme d'après (15) :

$$\mathrm{C_1} = \frac{\mathrm{R}}{m_1}, \qquad \mathrm{C_2} = \frac{\mathrm{R}}{m_2}, \ldots$$

on a pour ces rapports :

$$p_1 : p_2 : \ldots = \frac{\mathrm{M_1}}{m_1} : \frac{\mathrm{M_2}}{m_2} : \ldots = n_1 : n_2 : \ldots$$

C'est-à-dire : le rapport des pressions partielles donne en même temps le rapport des nombres de molécules contenues dans le mélange n_1, n_2.... On a ensuite, d'après (10) :

$$V = \frac{(C_1M_1 + C_2M_2 + \ldots.)T}{p},$$

$$V = \frac{RT}{p}\left(\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \ldots.\right),$$

$$V = \frac{RT}{p}(n_1 + n_2 + \ldots.) = \frac{RT}{p}n. \qquad (16)$$

C'est-à-dire : le volume du mélange se détermine d'après le nombre total n des molécules qu'il contient, exactement comme pour un gaz chimiquement homogène.

§ 41. — Mais au contraire on ne peut évidemment pas parler d'un poids moléculaire du mélange : tout au plus sera-t-il question d'un poids moléculaire « apparent » ou « moyen » en comprenant sous ce mot le poids moléculaire que devrait posséder un gaz chimiquement homogène, si dans la même masse il contenait le même nombre de molécules que le mélange. Désignons par m le poids moléculaire apparent, alors le nombre de molécules est :

$$\frac{M_1 + M_2 + \ldots.}{m} = \frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \ldots.$$

et par suite

$$m = \frac{M_1 + M_2 + \ldots.}{\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \ldots.}$$

On peut avec cette formule calculer de la façon suivante le poids moléculaire apparent de l'air.

Comme $m_1 = O^2 = 32$, $m_2 = N^2 = 28$ $M_1 : M_2 = 0{,}30$ d'après le paragraphe 20, et on a :

$$m = \frac{0{,}3 + 1}{\frac{0{,}3}{32} + \frac{1}{28}} = 28{,}9$$

nombre un peu plus grand que le poids moléculaire de l'azote.

§ 42. — Bien que l'équation caractéristique donne immédiatement d'après (16) pour tout gaz parfait, chimiquement homogène ou non, le nombre total des molécules qui y sont contenues, elle ne fournit aucun moyen, ainsi qu'on l'a déjà fait remarquer au paragraphe 19, pour décider si les molécules sont de même nature ou

non. Pour examiner cette question, on doit recourir à d'autres méthodes, mais dont aucune n'est pratiquement applicable à tous les cas. On arrive fréquemment à ce but par l'observation de la diffusion spécialement à travers une paroi poreuse ou encore mieux semi-perméable : les divers gaz d'un mélange se séparent alors en vertu de leur vitesse inégale de diffusion, qui peut descendre jusqu'à zéro pour les parois semi-perméables, et l'hétérogénéité chimique du corps est ainsi décelée. Souvent encore l'historique de la production du gaz permet une conclusion immédiate sur sa constitution chimique. Mais la définition fondamentale d'un gaz chimiquement homogène s'obtient seulement par l'expression de l'entropie, paragraphe 237.

§ 43. — Quand un gaz, ou une vapeur, ne suit pas les lois valables pour les gaz parfaits, en d'autres termes ; quand il possède un poids spécifique dépendant de la température ou de la pression, on peut cependant employer encore la définition du poids moléculaire d'Avogadro et, d'après l'équation (16), poser : $n = \frac{pV}{RT}$: seulement le nombre de molécules n ainsi calculé n'est plus constant, il dépend de l'état instantané du corps. On se trouve alors amené à choisir entre les deux partis suivants : ou bien admettre pour ce cas un nombre réellement invariable de molécules, ou bien encore rejeter absolument la définition d'Avogadro pour le nombre de molécules, en d'autres termes : chercher la cause de l'écart par rapport à l'état gazeux parfait soit dans des conditions physiques, soit dans des conditions chimiques. Cette dernière conception laisse inaltérée la nature chimique du gaz, et les molécules restent les mêmes, bien que la température et la pression aient changé : elles sont seulement soumises à une équation caractéristique plus compliquée que la loi de Boyle-Gay-Lussac par exemple, ou bien encore que les lois de Van der Waals ou de Clausius.

Il y a une différence essentielle avec l'autre explication, d'après laquelle un gaz qui offre des écarts par rapport aux lois des gaz parfaits n'est autre chose qu'un mélange de plusieurs espèces de molécules différentes (dans le cas de l'acide hypoazotique, N^2O^4 et NO^2, dans le pentachlorure de phosphore PCl^5, PCl^3 et Cl^2) dont le volume possède à chaque instant exactement la valeur déterminée avec l'équation (16), d'après le nombre total de molécules pour un mélange de gaz parfaits. Si pour des changements de température et de pression il ne se conduit pas comme

un gaz parfait, c'est seulement parce que les molécules d'espèces différentes se transforment en partie les unes dans les autres en vertu de changements chimiques concomitants, et ainsi leur nombre total varie continuellement.

Cette explication s'est jusqu'à présent montrée la plus féconde dans tous les cas où il s'agit d'altérations notables des densités, comme pour ce qu'on appelle les densités anormales, et spécialement quand la densité de la vapeur redevient constante au delà d'un certain intervalle de température ou de pression. C'est qu'alors la transformation chimique s'est achevée, et les molécules ne se transforment plus. Ainsi par exemple le bromhydrate d'amylène se conduit comme un gaz parfait, aussi bien au-dessous de 160° qu'au-dessus de 360°, mais dans ce dernier état, avec une densité réduite de moitié, correspondant à une duplication du nombre des molécules :

$$C^5H^{11}Br = C^5H^{10} + HBr.$$

Mais si les écarts sont insignifiants, rapportés aux lois des gaz parfaits, on les attribue d'ordinaire à des causes physiques, comme pour la vapeur d'eau et l'acide carbonique, et on les regarde comme des signes précurseurs de la condensation. Présentement, on ne peut encore effectuer pratiquement une séparation fondamentale entre les facteurs d'ordre chimique et les facteurs d'ordre physique et, par suite, compléter la définition du poids moléculaire pour toutes les densités variables des vapeurs. L'augmentation de densité que présentent maintes vapeurs au voisinage de leur point de liquéfaction, pourrait être attribuée aussi bien à des phénomènes chimiques, par exemple la formation de molécules doubles, ou en général, de molécules multiples (1). Et effectivement il subsiste sur ce sujet encore assez souvent des divergences d'opinion, comme par exemple sur le poids moléculaire de la vapeur de soufre au-dessous de 800° : certains le font égal à $S^6 = 192$: d'autres supposent un mélange avec des molécules $S^8 = 256$ et $S^2 = 64$; d'autres enfin donnent une interprétation différente. En général, le plus sûr dans les cas douteux sera de laisser la question ouverte et d'attribuer à des altérations aussi bien physiques que chimiques, les écarts par rapport aux lois des gaz. On peut seulement affirmer en toute sécurité — et c'est là

(1) Récemment W. Nernst (*Verhandlungen der deutschen phys. Ges.*, *11*, p. 313, 1909) a ramené l'équation caractéristique de la vapeur d'eau à la formation de molécules doubles $(H^2O)^2$.

ne remarque importante dont nous ferons plus tard usage — que ans les faibles densités les facteurs physiques doivent toujours éder le pas aux facteurs chimiques. Car, d'après tout ce qu'on ait expérimentalement, tous les gaz se rapprochent de l'état par- ait à mesure que leur densité diminue (§ 21).

CHAPITRE III

QUANTITÉ DE CHALEUR

§ 44. — Si on plonge deux morceaux de fer et de plomb de même poids, chauffés tous deux à 100°, dans deux vases identiques, convenablement isolés et contenant la même quantité d'eau à 0°, et si on attend pour chaque vase l'état d'équilibre de température, le vase avec le morceau de fer offrira une élévation de température notablement supérieure à celle du vase avec le morceau de plomb. Inversement, une masse d'eau à 100° est notablement plus refroidie par un morceau de fer à 0° que par un morceau de plomb de poids égal et aussi à 0°. Aussi établit-on une distinction entre la température et la *quantité de chaleur*, et on prend comme mesure de la quantié de chaleur cédée par un corps pendant son refroidissement précisément l'élévation de température que reçoit le corps normal (eau), mis en contact avec le corps qui se refroidit, avec cette condition que les autres causes pouvant faire varier la température, telles que la compression, se trouvent exclues. On suppose aussi l'égalité entre la quantité de chaleur cédée par le corps expérimenté et la quantité de chaleur gagnée par le corps normal. L'expérience ci-dessus décrite amène à conclure qu'un morceau de fer en se refroidissant d'un intervalle déterminé de température, cède une quantité de chaleur plus grande (à peu près le quadruple) de celle d'un même poids de plomb ; et réciproquement, que pour subir une élévation de température déterminé, le fer exige l'apport d'une quantité de chaleur plus grande, en proportion, que le plomb.

§ 45.— L'unité de chaleur était autrefois généralement la quantité de chaleur qu'il faut donner à 1 gramme d'eau pour l'échauffer de 0° à 1° (calorie-0°). Celle-ci est presque égale à celle qui échauffe de 1° 1 g. d'eau pris à une température quelconque. Mais, depuis que les mesures calorimétriques sont devenues assez délicates pour qu'on ait à tenir compte de la température initiale de l'eau, on définit plutôt la calorie comme la quantité de chaleur

qui échauffe un gramme d'eau de 14°,5 à 15°,5. Celle ci est environ 1.008 fois plus petite que la calorie-0°. Enfin, on parle encore de la « calorie moyenne », qui est la centième partie de la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer 1 g. d'eau de 0° à 100°; elle est à peu près égale à la calorie ordinaire à 15°. A chacune de ces « petites » calories correspond une « grande » calorie, qui se rapporte à 1 kg. d'eau et dont la valeur est ainsi 1.000 fois plus grande.

§ 46. — Le rapport de la quantité Q de chaleur reçue par un corps, à l'élévation de température $T' - T = \Delta T$ qu'elle a produite, s'appelle la capacité thermique moyenne du corps entre les températures T et T'.

$$\frac{Q}{\Delta T} = C_m.$$

La capacité thermique rapportée à 1 g. d'une substance s'appelle la chaleur spécifique du corps $\frac{q}{\Delta t} = c_m$.

Par suite, la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 0° et 1° est égale à une calorie 0°. Si on procède par intervalles de température infiniment petits, on obtient la capacité thermique d'un corps, ou la chaleur spécifique d'une substance à la température T :

$$\frac{Q}{\Delta T} = C \quad \text{et} \quad \frac{q}{dT} = c,$$

quantité qui varie en général avec la température, mais très lentement pour la plupart des substances. Par suite, il est permis d'ordinaire de prendre pour la chaleur spécifique à une température quelconque la chaleur spécifique moyenne dans un intervalle de température voisin de celle-ci et d'étendue modérée.

§ 47. — La définition précédente de la capacité thermique et de la chaleur spécifique, prise au sens strict, a besoin d'un complément. L'état thermodynamique d'un corps dépend, en outre de la température, encore d'une deuxième variable, par exemple, la pression, et ainsi la variation d'état qui est associée à une élévation de température n'est pas encore déterminée tant qu'on n'aura pas indiqué quelle allure la deuxième variable a suivie en même temps. Or, en général, chez les corps solides et les liquides, la capacité thermique est presque indépendante du fait que le chauffage est réalisé à pression extérieure constante ou variable : aussi, dans la définition, de la capacité thermique pour ces corps n'ajoute-

t-on en général aucune spécification relative à la pression. Mais, dans les gaz, la valeur de la capacité thermique est influencée très notablement par la nature des conditions extérieures dans lesquelles se fait le chauffage. La capacité thermique d'un gaz est, d'une façon absolue, sa capacité thermique sous la pression atmosphérique constante, laquelle est la plus facilement accessible à la détermination expérimentale.

§ 48. — La réduction des capacités thermiques de diverses matières à l'unité de masse est absolument arbitraire, et provient de ce fait que des quantités diverses de matière se comparent le plus facilement avec la balance. On pourrait aussi bien rapporter par exemple à l'unité de volume la capacité thermique. Mais le procédé le plus rationnel est de comparer des quantités pondérales des diverses matières qui sont entre elles dans le rapport des poids moléculaires ou atomiques, parce que certaines régularités apparaissent alors au premier coup d'œil. Les grandeurs qu'on veut ainsi comparer s'obtiennent en multipliant la capacité thermique rapportée à 1 g. (chaleur spécifique) par le poids moléculaire ou atomique, on désigne alors le produit simplement par l'expression *chaleur moléculaire ou atomique*.

§ 49. — Les chaleurs atomiques des éléments chimiques à l'état solide ont été trouvées presque constamment égales à 6,4 (Dulong et Petit), et particulièrement pour les éléments à poids atomique élevé. Cette loi ne peut cependant pas prétendre à une exactitude absolue, car la capacité thermique dépend aussi bien de la constitution moléculaire de l'élément (par exemple pour le carbone) que de la température. Et ce dernier facteur intervient d'une façon remarquablement importante dans les substances (Carbone, Bore, Silicium) qui offrent les écarts les plus grands par rapport à la loi de Dulong et Petit. Aussi faut-il en conclure que cette loi repose sur une loi naturelle générale que nous n'avons pas encore réussi jusqu'à présent à formuler exactement.

§ 50. — De même que les chaleurs atomiques des éléments, les chaleurs moléculaires des combinaisons, particulièrement de celles qui ont une constitution chimique analogue, offrent certaines régularités. D'après la loi de F. Neumann, qui a été confirmée plus tard par Regnault, et surtout par Kopp, la chaleur moléculaire d'une combinaison solide est simplement égale à la somme des chaleurs atomiques des éléments qui y sont contenus, chaque élément gardant dans chaque combinaison sa chaleur atomique pro-

pre, qu'elle soit égale ou non à 6,4, conformément à la loi de Dulong et Petit. Cependant cette relation ne possède encore qu'une exactitude approchée.

§ 51. — Comme toutes les mesures calorimétriques, conformément à la définition donnée au paragraphe 44, représentent toujours uniquement les valeurs de quantités de chaleurs apportées ou emportées, elles ne permettent absolument aucune conclusion relative à la grandeur de la quantité de chaleur « contenue » au total dans un corps de température déterminée. Ce serait évidemment un non-sens que de supposer la quantité de chaleur contenue dans un corps dont on se donne la température, la densité, etc., égale au nombre de calories qu'il faut lui apporter pour l'amener à l'état donné à partir d'un certain état normal initial. Car la valeur de ce nombre se trouverait tout à fait différente selon le mode suivi par le corps en passant d'un état à l'autre. Par exemple, pour faire passer un gaz pris à 0° et sous la pression atmosphérique, à 100° et sous une pression de 10 atmosphères, on peut procéder de diverses manières : on peut laisser le gaz sous la pression atmosphérique constante, et par un chauffage isobare, l'amener à 100° ; puis, en maintenant constante la température, le comprimer jusqu'à une pression décuple ; ou bien on peut d'abord comprimer le gaz isothermiquement à 0° jusqu'à 10 atmosphères, et alors, par chauffage isobare, l'amener à 100° ; ou bien enfin on peut effectuer simultanément la compression et le chauffage dans des conditions d'alternance tout à fait arbitraires. Dans chacun de ces cas différents et infiniment variés, on obtient pour le nombre total des calories apportées une valeur différente (voir le calcul de Q effectué au paragraphe 77), de telle sorte qu'on ne peut plus parler en ce sens d'une quantité de chaleur déterminée, que le corps doit recevoir pour passer de l'ancien état au nouveau. Si donc on veut introduire comme une grandeur déterminée « la quantité totale de chaleur contenue dans un corps » (ainsi que par exemple cela se fait dans la théorie cinétique de la chaleur, où on regarde la chaleur contenue dans un corps comme la force vive de ses mouvements internes), il faut alors la définir autrement que par la sommation des quantités de chaleur apportées au corps. Mais dans ce qui suit, nous n'aurons pas besoin du tout de cette définition, et nous n'essaierons donc pas d'en donner une de ce genre.

§ 52. — Contrairement à l'état des choses tel que nous venons de le représenter, l'ancienne théorie de Carnot, qui regardait la

chaleur comme une matière indestructible, devait nécessairement arriver à conclure que la chaleur contenue dans un corps est déterminée uniquement par le nombre des calories reçues de l'extérieur ou cédées à l'extérieur. Si donc un corps est échauffé d'autre manière que par apport de chaleur, par exemple par compression ou frottement, d'après cette théorie la quantité de chaleur contenue dans le corps doit rester tout à fait inaltérée par cette modification. Or, puisqu'il y a effectivement une élévation de température, il n'y avait plus qu'à admettre que, par la compression ou le frottement, la capacité thermique d'un corps diminue de telle façon que la même chaleur provoque en lui une température notablement plus haute : tout comme une éponge humectée paraît encore plus humide par compression, bien que la masse du liquide retenu dans ses pores soit restée la même. Cependant Rumford et Davy ont montré par des expériences directes que des corps frottés, dans lesquels on peut engendrer autant de chaleur qu'on veut en leur appliquant un travail convenable, n'offrent pas la moindre altération de leur capacité thermique De même Regnault a établi le premier par des mesures exactes que la capacité thermique des gaz ne dépend que très peu ou même pas du tout de leur volume : elle ne peut donc se réduire par la compression ainsi que cela serait nécessaire pour l'explication de la chaleur de compression d'après la théorie de Carnot. Enfin W. Thomson et Joule ont montré par des expériences très soignées qu'un gaz, se détendant sans avoir à vaincre une pression extérieure, ne subit qu'une variation de température très minime ou nulle (§ 70). Aussi le refroidissement observé d'ordinaire dans l'expansion d'un gaz est-elle attribuable, non à l'augmentation de volume du gaz, mais bien au travail mécanique qui a été fourni alors. Chacun de ces résultats suffit par lui-même à contredire le principe de l'indestructibilité de la chaleur, et à ruiner absolument cette ancienne théorie.

§ 53. — Tandis qu'en général la capacité thermique varie d'une façon continue avec la température, il y a pour chaque substance sous une pression extérieure déterminée, certains points singuliers de température pour lesquels la capacité thermique devient discontinue avec d'autres propriétés. En ces points, une quantité de chaleur apportée ne profite plus au corps entier, mais seulement à une partie de celui-ci, elle sert, en outre, non à élever la température, mais à changer l'état physique, elle sert à la fusion, à la vaporisation, à la sublimation, selon que la substance devient, de solide, liquide : de liquide, gazeuse : de solide, gazeuse. C'est

seulement quand tout le corps est devenu homogène à la même température dans son nouvel état physique, qu'un nouvel apport de chaleur fait monter la température, et alors on peut de nouveau définir une capacité thermique. La quantité de chaleur nécessaire pour faire passer 1 g. d'une substance d'un état physique à un autre s'appelle chaleur latente : de fusion, de vaporisation et de sublimation, suivant les cas. Lors du retour au premier état physique, la même quantité de chaleur redevient libre. La chaleur latente est rapportée de même que la capacité thermique (§ 48) avantageusement non pas à l'unité de masse, mais au poids moléculaire, ou au poids atomique; sa valeur dépend d'ailleurs essentiellement des conditions extérieures dans lesquelles la transformation est effectuée (§ 47), et parmi lesquelles le maintien d'une pression constante est la plus importante.

§ 54. — L'analogue d'un changement d'état physique nous est fourni encore par tout phénomène de mélange ou de dissolution, ainsi que par toute transformation chimique en général accompagnée d'un dégagement de chaleur plus ou moins grand et variable aussi selon les conditions extérieures. Cette quantité de chaleur est ce que J. Thomson appelle l'*Effet thermique* du phénomène en question qui est suivant les cas la chaleur de mélange, de dissolution, de combinaison, de dissociation, etc., positif, quand il y a libération ou dégagement de chaleur, c'est-à-dire quand la chaleur est cédée à l'extérieur (phénomènes exothermiques), et négatif quand de la chaleur est fixée ou absorbée, c'est-à-dire reçue de l'extérieur (Phénomènes endothermiques).

DEUXIÈME PARTIE

Le premier principe de la théorie de la chaleur

CHAPITRE PREMIER

EXPRESSION GÉNÉRALE

§ 55. — Le premier principe de la théorie de la chaleur n'est autre chose que le principe de la conservation de l'énergie, appliqué aux phénomènes qui ont lieu avec production ou absorption de chaleur. Pour avoir la preuve déductive générale de ce principe, on peut suivre deux méthodes différentes. Ou bien on se place au début sur le terrain de la conception mécanique de la nature, c'est-à-dire on admet que tous les changements naturels peuvent se ramener à des mouvements de points matériels inaltérables entre lesquels s'exercent des forces possédant un potentiel. Et alors le principe de l'énergie est simplement le principe mécanique de la puissance vive, généralisé à tous les phénomènes naturels. Ou bien encore — et cette nouvelle méthode répond au mode d'exposition auquel on s'en tient ici — on laisse complètement irrésolue la question de la réduction des phénomènes naturels à des mouvements, et on part simplement de ce fait, vérifié par des siècles de travail humain et toujours confirmé à nouveau dans tous les cas, qu'il n'est possible d'aucune manière, ni mécanique, ni thermique, ni chimique, ni par d'autres appareils, de construire un *perpetuum mobile* permettant d'obtenir avec rien et d'une façon durable du travail ou de la force vive. Nous n'examinerons pas ici jusqu'à quel point ce principe expérimental pris en lui-même, tout à fait indépendamment de la conception mécanique de la nature, peut servir à démontrer le principe de l'énergie dans

sa généralité, et pour cette raison que la valeur de ce principe ne rencontre plus aujourd'hui d'objection sérieuse. Il en sera tout autrement pour le deuxième principe de la théorie de la chaleur, dont la preuve ne peut pas être facilement établie avec soin dans l'état présent de nos recherches, attendu que sa généralité est encore contestée de diverses parts, et que sa signification est interprétée encore très différemment, même par ses partisans.

§ 56. — On comprend sous le nom d'*Energie* d'un corps ou d'un système de corps une grandeur qui dépend de l'état physique instantané dans lequel se trouve le système. Pour pouvoir exprimer par un nombre déterminé l'énergie d'un système dans un état donné, il faut fixer un certain « état normal » (par exemple 0° C., pression atmosphérique) du système, fixation qui est au début absolument arbitraire. Ensuite, l'énergie du système dans l'état donné, rapportée à l'état normal arbitrairement fixé, est égale à la « somme des équivalents mécaniques de toutes les actions qui ont été produites en dehors du système, quand celui passe d'une façon quelconque de l'état donné à l'état normal ». Aussi désigne-t-on simplement l'énergie comme la capacité inhérente au système de produire des actions extérieures.

Cette définition est muette relativement à la variation possible de la valeur de l'énergie selon le mode de passage pour arriver à l'état normal. Pour la compléter, il faut encore indiquer ce qu'on entend par l'équivalent mécanique d'une action extérieure.

§ 57. — Quand l'action extérieure est de nature mécanique, c'est-à-dire quand elle consiste dans le soulèvement d'un poids qui charge le système des corps examinés ou dans le refoulement de la pression atmosphérique, ou la production de la puissance vive, l'équivalent mécanique de l'action extérieure cédée est simplement égale au travail mécanique que fournit la force exercée par le système sur les autres corps (poids, atmosphère, projectile), avec le signe positif quand le déplacement se fait dans la direction de la force exercée par le système, c'est-à-dire quand le poids est soulevé, quand l'atmosphère est repoussée, quand le projectile est lancé — dans le cas contraire elle a le signe négatif — mais quand l'action extérieure est de nature thermique, quand par exemple elle consiste dans l'échauffement des corps environnants (atmosphère, liquide calorimétrique), on pose alors l'équivalent mécanique de cette action extérieure comme égal au nombre de calories qui produit dans les corps environnant la même élévation

de température, multiplié encore par une constante absolue, dépendant seulement des unités de mesure employées pour la quantité et pour le travail mécanique : ce facteur est ce qu'on appelle l'équivalent mécanique de la calorie.

Cette proposition semble n'être ici qu'une définition : elle acquiert cependant une valeur effective et vérifiable par expérience, en s'appuyant sur le principe de la conservation de l'énergie.

§ 58. — Le *principe de la conservation de l'énergie* exprime d'une façon générale et exclusive que l'énergie d'un système de corps dans un état donné, rapportée à un état normal déterminé, possède une valeur parfaitement déterminée : ou, en d'autres termes, si nous substituons ici les mots mêmes de la définition de l'énergie au paragraphe 56, que : *la somme des équivalents mécaniques de toutes les actions qui ont été produites en dehors du système, quand celui-ci passe d'une manière quelconque de l'état donné à l'état normal, est indépendante du mode de passage.* Le système, en passant à l'état normal, produit ainsi une somme parfaitement déterminée d'actions mécaniquement mesurées, et cette somme — nommée aussi la valeur des actions extérieures « exprimée en travail » — représente précisément l'énergie du système.

§ 59. — La réalité du principe de la conservation de l'énergie dans la nature s'établit expérimentatement de la façon suivante. Un système est amené d'un état initial déterminé, et de différentes manières, jusqu'à un deuxième état que nous désignerons ici comme état normal, et on examine si les équivalents mécaniques des actions extérieures dans chaque cas, calculés en s'appuyant sur les conventions du paragraphe 57, fournissent dans tous les cas la même somme. Il faut ici veiller surtout à ce que le système, dans tous les cas comparés entre eux, parte réellement du même état initial et parvienne au même état final, et que, parmi les actions extérieures, aucune ne soit négligée ni aucune comptée deux fois.

§ 60. — Nous décrirons comme première application les célèbres expériences de Joule. Ce savant compara les actions extérieures qui se produisent lorsque certains poids en tombant d'une certaine hauteur produisent seulement du travail (par exemple, le soulèvement d'une charge), et lorsqu'une autre fois ils engendrent de la chaleur par frottement au moyen d'un dispositif approprié. On

peut ici regarder comme premier et deuxième états du système les positions initiale et finale des poids, et le travail produit et la chaleur produite comme les actions extérieures. Dans le premier cas, lorsque la descente des poids produit seulement du travail mécanique, le calcul de l'équivalent mécanique des actions extérieures est simple, et n'exige pas une expérience spéciale. Cet équivalent, d'après les lois de la mécanique, est toujours égal au produit du poids des masses qui tombent par la hauteur parcourue, tout à fait indépendamment de la constitution de l'appareil qu'on emploie à produire du travail mécanique (levier, poulie, palan) et du poids de la charge soulevée. Cette indépendance forme déjà une des conditions du principe de la conservation de l'énergie (§ 58). Dans le deuxième cas, il est nécessaire de mesurer exactement l'élévation de température que reçoivent les corps frottés environnants (eau, mercure), ainsi que leur capacité thermique, pour pouvoir en déduire le nombre de calories qui y produit la même élévation de température. Peu importe ici, comme on le pense bien, l'idée qu'on se fait relativement à la production de chaleur par le frottement en particulier, ainsi que sur la persistance dans le corps frotté de la chaleur qui y a été engendrée. Il faut uniquement que l'état produit par le frottement dans le liquide en question soit identique avec celui que peuvent produire un nombre déterminé de calories apportées.

Tandis que Joule, conformément au principe de la conservation de l'énergie, a identifié le travail mécanique correspondant à la chute de poids, avec l'équivalent mécanique de la chaleur engendrée par le frottement, tel qu'il est déterminé par le nombre de calories gagnées, il a trouvé que l'équivalent mécanique d'une calorie-gramme est égal dans tous les cas au travail qui est représenté par l'élévation de 1 gramme à $423^{m},55$. Le fait que dans toutes les expériences avec différents poids, diverses substances, et des températures variées, on obtient toujours le même nombre, est une confirmation du principe de la conservation de l'énergie.

§ 61. — Dans le calcul de l'équivalent mécanique de la calorie en unités absolues il faut d'abord tenir compte de ce fait que la calorie de Joule se rapporte à la température ordinaire (§ 45) et aux indications d'un thermomètre à mercure. A la température ordinaire 1° du thermomètre à mercure de Joule vaut une différence de température plus petite que 1° du thermomètre à gaz, dans le rapport approximatif 1 : 1,007. Par suite une calorie rap-

portée au thermomètre à gaz (§ 4) possède un équivalent mécanique un peu plus grand. Cet équivalent est donc :

$$423{,}55 \times 1{,}007 = 427$$

De plus, il y a encore à tenir compte de l'accélération de la pesanteur, attendu que l'élévation de 1 gramme à une hauteur déterminée en différents lieux représente en général des travaux différents. La valeur absolue du travail fourni est obtenue en multipliant par l'intensité de la pesanteur, et ainsi, en faisant le produit de la masse et de l'accélération due à la pesanteur par la hauteur. De là, en se reportant aux relations de grandeur des diverses calories données au paragraphe 45, on obtient le tableau suivant des valeurs de l'équivalent mécanique de la calorie.

Unité de chaleur rapportée au thermomètre à gaz	Hauteur correspondante, en m, de l'élévation de 1 g en un lieu de latitude *moyenne*	Valeur absolue de l'équivalent de la calorie dans le système C. G. S. (ergs)
Calorie-15°	427	$4{,}19 \times 10^7$
Calorie-0°	430	$4{,}22 \times 10^7$

Les nombres de la deuxième colonne proviennent de ceux de la première, en les multipliant par le facteur 98 100 qui provient de l'accélération due à la pesanteur et de la réduction des mètres en centimètres. Les résultats de Joule ont été confirmés dans l'essentiel par les mesures récentes et très soignées de Rowland et autres expérimentateurs.

§ 62. — On peut utiliser la connaissance de l'équivalent mécanique de la calorie pour exprimer directement en ergs, au lieu de calories, des quantités de chaleur, et on a ainsi l'avantage de rendre la quantité de chaleur non pas seulement proportionnelle, mais immédiatement égale à son équivalent mécanique, ce qui simplifie l'expression mathématique de l'énergie. Cette unité de quantité de chaleur sera employée surtout dans les équations qui vont suivre. Dans les calculs numériques on peut toujours revenir aux calories en divisant par $4{,}19 \times 10^7$.

§ 63. — L'expression donnée plus haut pour le principe de l'énergie nous fournit immédiatement deux nouvelles propositions. Comme l'énergie U est déterminée par l'état instantané du système, sa valeur changera dès que changera l'état du système. Pour

avoir la valeur de cette variation de l'énergie qui se produit quand le système passe d'un état (1) à un autre état (2), et qui est déterminée par la différence $U_1 - U_2$. Il faut, d'après la définition de l'énergie, mesurer la valeur du travail (§ 58) de toutes les autres actions extérieures, qui ont lieu dans le passage du système, une première fois depuis l'état (1), une deuxième fois depuis l'état (2), jusqu'à l'état normal, et soustraire l'une de l'autre ces deux valeurs qui sont celles de U_1 et de U_2. Si on imagine le premier de ces passages disposé de telle sorte que le système partant de l'état (1) traverse l'état (2) pour arriver à l'état normal, il est clair qu'il reste comme différence cherchée seulement la valeur du travail, des actions extérieures correspondant au passage du système de l'état (1) à l'état (2). Par suite, $U_1 - U_2$, c'est-à-dire la diminution d'énergie d'un système dans une transformation quelconque est égale à la valeur en travail des actions extérieures qui sont accomplies pendant cette transformation ; ou bien, ce qui revient au même, l'*accroissement* d'énergie du système dans une transformation quelconque, est égale à la valeur en travail des actions extérieures *appliquées* ou *dépensées* dans cette transformation.

$$U_1 - U_2 = Q + A$$

Q étant l'équivalent mécanique de la chaleur disparue en dehors du système, ou par exemple amenée au système par conduction, et A la valeur du travail dépensé de l'extérieur sur le système, positive, quand la transformation se fait dans le sens des forces agissant de l'extérieur sur le système. On peut appeler aussi la somme $Q + A$ la valeur en travail de toutes les actions thermiques et mécaniques exercées sur le système par les corps environnants. C'est dans ce sens que nous emploierons toujours les quantités Q et A.

La valeur de $Q + A$ ne dépend pas du mode de passage de 1 à 2, et évidemment pas non plus du choix de l'état normal du système : aussi, tant qu'il s'agit seulement de différences d'énergie d'un seul et même système, il n'est pas du tout nécessaire de fixer d'une façon particulière cet état normal. Alors dans la valeur de l'énergie elle-même il reste toujours une constante additive indéterminée.

§ 64. — La différence $U_2 - U_1$ peut s'interpréter comme l'énergie du système à l'état 2, rapportée à l'état 1, adopté comme état normal. En effet, si on adopte 1 comme état normal, alors $U_1 = 0$, parce qu'alors il n'y a besoin d'aucune transformation pour ame-

ner le système de l'état 1 à l'état normal, et on a : $U_2 - U_1 = U_2$. Par suite l'état normal est appelé souvent l'état zéro.

§ 65. — Quand l'état 2 est choisi identique à l'état 1 le système, en passant de l'état 1 à l'état 2, parcourt ce qu'on appelle un *cycle*. Alors $U_2 = U_1$ et par suite, d'après (17)

$$0 = Q + A \qquad (18)$$

c'est-à-dire que, dans un cycle, la valeur du travail de toutes les actions extérieures est nulle ; ou en d'autres termes, la chaleur extérieure est égale au travail extérieur et réciproquement. Cette proposition exclut la possibilité de construire un *perpetuum mobile* thermodynamique, lequel suppose nécessairement des machines à action périodique, et par suite des cycles.

§ 66. — Quand dans un changement d'un système on n'applique absolument aucune action extérieure ($Q = 0$ et $A = 0$), alors d'après (17) l'énergie reste constante (conservation de l'énergie). Les diverses grandeurs qui déterminent l'état du système peuvent notablement varier, mais elles restent toujours soumises à la condition : $U =$ constante.

Un pareil système qui se transforme sans subir cependant des actions extérieures, s'appelle encore un système *isolé*. A strictement parler, il n'y a dans la nature aucun système isolé, parce que l'ensemble des corps matériels de l'univers est dans une perpétuelle action réciproque, et d'après cela on ne peut appliquer strictement le principe de la conservation de l'énergie à aucun système réel. Cependant, il est important de remarquer que, par un choix judicieux du système, les actions extérieures intervenant dans une transformation déterminée qu'on a en vue, peuvent être rendues aussi petites qu'on veut en comparaison des variations d'énergie des diverses parties du système. On peut ainsi évidemment éliminer toute action extérieure, en faisant entrer dans le système examiné non seulement les corps sur lesquels s'exerce l'action voulue, mais encore les autres corps d'où émane cette action. Quand par exemple un gaz est comprimé par un poids qui tombe, alors le gaz, imaginé comme système, reçoit une certaine action exercée sur lui de l'extérieur en vertu du travail fourni, et par suite l'énergie du système est augmentée. Mais dès qu'on fait entrer en ligne de compte dans le système examiné le poids et la terre, toute action extérieure disparaît et l'énergie du nouveau système reste constante. Pour cette raison, l'expression de l'éner-

gie renfermera un nouveau terme : c'est l'énergie potentielle
poids dont la variation est exactement compensée par l'éner
intérieure du gaz.

On peut procéder de même dans tous les cas.

CHAPITRE II

APPLICATIONS A DES SYSTÈMES HOMOGÈNES

§ 67. — Appliquons maintenant le premier principe, tel qu'il est exprimé dans l'équation (17), d'abord à une substance homogène, dont l'état, en dehors de sa nature chimique et de sa masse M, est déterminé par deux variables, par exemple la température T et le volume V. Nous emploierons ici, comme dans tout ce qui suivra, le mot « homogène » absolument dans le sens de « physiquement homogène », c'est-à-dire, nous appelons homogène un système qui peut être regardé comme complètement identique dans ses plus petites parties de volume. Peu importe que la substance soit aussi « chimiquement homogène », c'est-à-dire qu'elle consiste uniquement en molécules identiques. Ainsi, par exemple, une masse de gaz tonnant ($O^2 + 2H^2$), ou encore une vapeur partiellement dissociée, corps qui ne sont pas homogènes au point de vue chimique, sont bien physiquement homogènes. Ce que nous voulons présupposer ici, c'est seulement que l'état de la substance homogène examinée est déterminée sans équivoque par la température et le volume, qu'il y ait ou non des transformations chimiques, et quelle que soit la nature de celles-ci, au cours des changements d'états examinés. Quand la substance est en repos, toute l'énergie de ce système consiste en ce qu'on appelle de l'énergie « interne » U, laquelle dépend uniquement de la constitution intérieure de la substance — déterminée par la température et la densité — et de sa masse, et restant évidemment proportionnelle à cette dernière. Dans l'autre cas, il s'ajoute dans l'expression de l'énergie totale, à l'énergie interne U encore la force vive du mouvement, dont la valeur est connue d'après la mécanique.

Pour établir la relation entre l'énergie intérieure U, et T et V, il faut amener par un moyen quelconque le système en un autre état, et mesurer les actions extérieures qu'il a fallu dépenser pour

cela. L'équation (17) donne alors la variation d'énergie qui s'est produite.

§ 68. — Si on laisse écouler un gaz, primitivement au repos et à température uniforme (état 1), hors d'un récipient dans un autre récipient préalablement évacué, par exemple en ouvrant un robinet, il s'accomplira dans l'intérieur du gaz pendant cette transformation d'abord toute une série de changements mécaniques et thermiques très compliqués. La portion du gaz qui s'écoule prendra un mouvement rapide, et plus tard s'échauffera en rebondissant sur les parois du deuxième récipient, et par la compression des masses qui se précipitent à la suite : la portion qui reste dans le premier récipient se refroidira par dilatation, etc. Si on admet que les parois des deux récipients sont absolument résistantes et imperméables à la chaleur, et si on désigne par l'indice 2 un état du gaz réalisé à une époque quelconque, alors, d'après l'équation (17), l'énergie totale du gaz dans le deuxième état est égale à celle dans le premier état, U_1, parce que le gaz n'a reçu de l'extérieur aucune action ni thermique ni mécanique, car la force exercée par les parois solides en vertu de leur résistance ne fournit aucun travail. En général, l'énergie dans le deuxième état se compose de plusieurs parties qui sont, dès l'abord, les forces vives des mouvements de toutes les diverses particules gazeuses et, deuxièmement, de leurs énergies internes. Mais si on attend jusqu'à ce qu'elles soient revenues au repos et à l'équilibre thermique, et si on rapporte l'indice 2 au nouvel état d'équilibre, alors la quantité totale d'énergie dans le deuxième état se compose comme dans le premier uniquement de l'énergie interne U_2 et on a $U_2 = U_1$. Et alors, les variables T et V dont dépend U ont passé des valeurs T_1 et V_1 aux valeurs T_2 et V_2 avec $V_2 > V_1$; on peut donc établir, par la mesure des températures et des volumes, comment la température du gaz varie quand le volume varie sous la condition que l'énergie interne U reste constante.

§ 69. — Joule a réalisé une expérience de ce genre, laquelle avait été déjà auparavant instituée par Gay-Lussac, et il a trouvé que pour les gaz parfaits $T_2 = T_1$. Il mettait dans un calorimètre à eau commun et à la même température les deux récipients qui étaient au début, l'un rempli d'air sous forte pression et l'autre évacué. Il a trouvé qu'après terminaison de l'écoulement ci-dessus décrit, et l'établissement de l'équilibre, la variation de température survenue dans le bain d'eau était trop petite pour être mesurée.

Il suit immédiatement de cette constatation que, avec des parois imperméables à la chaleur, la température finale de tout le mélange est aussi égale à la température initiale ; car, autrement, dans l'expérience réalisée par JOULE la variation de température se serait communiquée au calorimètre à eau.

Si donc l'énergie intérieure d'un gaz presque parfait reste constante quand le volume change fortement, la température reste presque constante : ou en d'autres termes, l'énergie intérieure d'un gaz parfait dépend de sa température, et non de son volume.

§ 70. — Pour que cette importante conclusion devienne obligatoire, il faut encore des mesures plus exactes. Car dans l'expérience de JOULE, la capacité calorifique du gaz est si petite, relativement à celle des parois des récipients et du calorimètre, qu'il aurait fallu une très notable variation de température du gaz pour provoquer une variation appréciable dans la température de l'eau.

Des résultats plus dignes de confiance nous sont fournis par une modification essentielle du procédé, imaginée par W. THOMSON (plus tard Lord KELVIN) et qui a été appliquée par lui, en commun avec JOULE, à des mesures très précises. Dans ce dispositif on amène immédiatement le gaz dans le deuxième état en ralentissant artificiellement l'écoulement, et on mesure ensuite directement la température T_2 dans le gaz.

Dans ce procédé, une masse de gaz limitée ne se précipite pas en tumulte dans un espace vide, mais le gaz dans un état stationnaire illimité, est transporté avec une lenteur relative d'un espace à pression supérieure p_1 dans un espace à pression inférieure p_2 (la pression atmosphérique) en passant dans un tube de buis bouché sur un point par un tampon serré d'ouate ou de soie parfilée. Les résultats immédiats des mesures sont, à l'état stationnaire, une variation de température du gaz très petite pour l'air, encore plus petite et à peine mesurable pour l'hydrogène, ce qui autorise à conclure que pour un gaz parfait la variation de température est nulle

On peut encore tirer de ce fait une conclusion relative à l'énergie extérieure de gaz parfaits. Voyons ce qui se passe lorsque, après la production de l'état stationnaire, une certaine masse de gaz se trouvant des deux côtés du tampon et au-dedans de celui-ci s'est avancée de telle façon que, en avant du tampon un volume V_1 a disparu, et en arrière du tampon, un volume V_2 est venu s'ajouter. Le système formé par la masse de gaz examinée et le tampon a subi de l'extérieur certaines actions dont l'équivalent mécanique

$Q + A$ se calculera avec les variations survenues dans les corps environnants. Le tampon garde son état inaltéré : ainsi peut-il rester complètement en dehors de notre examen, ainsi que les actions compliquées dont il est le siège. Le voisinage extérieur ne subit pas de variations de température, puisque le bois du tube est presque absolument imperméable à la chaleur dans les deux sens, par suite $Q = 0$. Finalement le travail qui a été dépensé pour forcer le gaz sous la pression constante p_1 et qui est représenté par le produit p_1V_1, comme il est facile de le voir, est pour un gaz parfait, d'après la loi de Mariotte Boyle, exactement égal au travail p_2V_2 récupéré de l'autre côté quand la pression plus faible p_2 a été repoussée à la même température par le volume supérieur V_2. Par suite, la somme des travaux appliqués du dehors à tout le système examiné est : $A = 0$, et d'après l'équation (17) $U_2 = U_1$. Mais comme, d'après les mesures rapportées, la température est restée essentiellement constante, tandis que le volume du gaz a notablement changé, l'énergie interne d'un gaz parfait ne peut donc dépendre que de sa température et non du volume, c'est-à-dire :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \qquad (19)$$

Pour des gaz qui en réalité ne sont pas absolument parfaits, tels que l'hydrogène, l'air, etc., la variation de température mesurée permet de déduire la relation entre l'énergie interne et le volume. Dans ce cas il faut tenir compte encore de cette circonstance que, pour de tels gaz, le travail extérieur :

$$A = p_1V_1 - p_2V_2,$$

ne disparaît pas, et que par suite, l'énergie interne ne reste pas constante. Voir pour plus de détails, plus loin, paragraphe 158.

§ 71. — Il faut attribuer une importance théorique toute particulière à ces transformations thermodynamiques qui, suivant l'expression, se font avec une lenteur infinie, et qui par suite se composent simplement d'états d'équilibre. Cette manière de parler n'est pas strictement exacte, car une transformation suppose nécessairement des changements et par suite des ruptures de l'équilibre. Mais, s'il s'agit non pas de la vitesse, mais seulement du résultat des changements, on peut prendre ces changements aussi petits qu'on voudra, et en particulier aussi petits qu'on voudra vis-à-vis des autres grandeurs qui jouent un rôle dans l'état du système examiné. Par exemple, on peut comprimer un gaz avec

une lenteur arbitraire d'une fraction quelconque de son volume, en faisant à chaque instant la pression extérieure à peine plus grande que la pression du gaz. Lorsqu'il s'agit de la valeur de la pression extérieure, par exemple dans le calcul du travail dépensé pour une compression finie déterminée, on commettra donc seulement une erreur très faible en prenant la pression du gaz à la place de la pression extérieure. Et cette petite erreur s'évanouit quand on passe à la limite, c'est-à-dire pour une compression « infiniment lente » le résultat ainsi obtenu est strictement exact.

Tout ce qu'on vient de dire s'applique aussi à une compression sous pression aussi bien constante que variable. Dans ce dernier cas, il faut donner à la pression extérieure à chaque instant juste la valeur nécessaire par l'addition ou la suppression de petits poids. Cela peut se faire ou par des interventions manuelles (les poids sont mis de côté par un déplacement horizontal), ou encore au moyen d'un dispositif spécial de régulation qui agit uniquement pour déclancher, et qui par suite fonctionne sans fourniture de travail.

§ 72. — Il en est de l'apport ou de la perte de chaleur comme pour le travail extérieur. Quand il s'agit non pas du temps, mais de la valeur de la quantité de chaleur que le système a reçue de l'extérieur ou lui a cédée, il suffit de prendre la température de la source de chaleur utilisée supérieure ou inférieure, d'une quantité arbitraire, à la température du système, selon qu'on veut apporter ou emporter de la chaleur. Ce petit excès détermine simplement le sens du phénomène, mais sa grandeur même n'intervient pas en présence de tout le changement du système provoqué en fin de compte par la transformation. Aussi, de même qu'on parle de la compression d'un gaz par une pression extérieure qui est égale à la pression du gaz, de même on parlera du transport de chaleur d'un corps à un autre de même température, et ainsi on ne fait qu'anticiper le résultat qui ressort du passage à la limite d'une différence finie de température à une différence infiniment petite entre deux corps.

Ici aussi sont comprises non pas seulement les transformations isothermes, mais encore celles effectuées à température variable ; pour ces dernières, il ne suffit évidemment pas d'une seule source de chaleur à température constante, mais il faut un corps dont la température puisse varier comme on le désire, par exemple un gaz, qui se refroidit ou s'échauffe à volonté par compression ou dilatation ; ou encore, on emploiera un nombre suffi-

sant de sources de chaleur à des températures différentes déterminées, et à chaque instant on mettra en œuvre exactement celle qui est aussi voisine que possible de la température instantanée du système.

§ 73. — La haute portée propre à cette manière de concevoir les choses consiste en ce que toute transformation « infiniment lente » peut aussi être supposée réalisée en sens contraire. C'est-à-dire, si une transformation se compose, à de minimes écarts près, uniquement d'états d'équilibre, il suffit évidemment toujours de lui appliquer un changement minimum convenable pour l'obliger à se dérouler en sens contraire, et ce changement minimum peut, au moyen d'un passage à la limite, être amené même à disparaître tout à fait. Car un résultat déterminé contient toujours aussi une erreur parfaitement déterminée, et quand celle-ci est plus petite que toute valeur si petite qu'on veut, elle devient nécessairement égale à zéro.

§ 74. — Appliquons maintenant le premier principe à une transformation composée uniquement d'états d'équilibre, et, par suite, réversible. On peut se la représenter simplement par la méthode graphique, pour cela on portera la série des états d'équilibre successivement parcourus et formant une courbe dans un plan avec système d'axes de coordonnées sur lesquels on mesurera les valeurs des variables indépendantes. Nous prendrons pour variables indépendantes d'abord le volume V (axe des abscisses) et la pression p (axe des ordonnées). Alors, à chaque point du plan correspond un état déterminé de la substance de nature et de masse déterminées et à chaque courbe correspond une série déterminée de changements d'états de celle-ci, formant une suite continue. Si donc nous imaginons une transformation réversible qui amène la substance d'un état (1) à un état (2), cette transformation est représentée par une courbe α allant du point 1 au point 2 (fig. 2). Alors d'après l'équation (17), l'augmentation d'énergie de la substance est :

$$U_2 - U_1 = A + Q,$$

dans laquelle A signifie la totalité du travail extérieur appliqué et Q la totalité de la chaleur fournie par le dehors.

§ 75. — La valeur de A se calcule immédiatement. Tout d'abord A est formé par l'addition algébrique des travaux élémentaires qui ont été exercés sur la substance pendant les changements

infiniment petits de celle-ci, à la suite l'un de l'autre, et correspondant aux divers éléments d'arc de la courbe α. Or comme la pression extérieure doit être supposée égale à celle de la substance p, en vertu de la réversibilité qu'on a admise pour la transformation, le travail fourni par les forces extérieures dans une variation infiniment petite, est comme on le montre en hydrodynamique simplement égal au produit de la pression p et de la

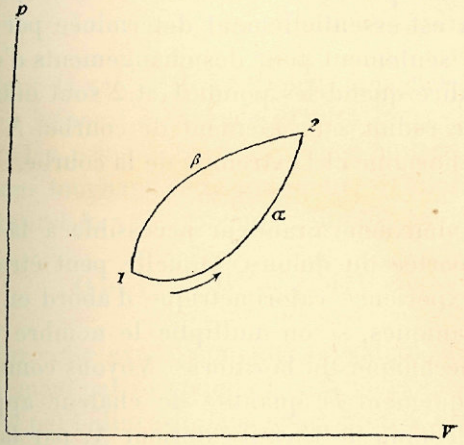

Fig. 2.

diminution de volume, indépendamment de la forme géométrique de la surface délimitant la substance : ce travail est ainsi $= -pdV$, et par suite, le travail extérieur fourni pendant toute la transformation :

$$A = -\int_1^2 pdV. \qquad (20)$$

l'intégration devant être faite le long de la courbe α du point 1 au point 2. Si p est positif, comme dans les gaz, et $V_2 > V_1$, comme sur la figure 2, alors A est négatif ; c'est-à-dire qu'il y a non pas dépense mais gain de travail extérieur.

Pour pouvoir réaliser l'intégration, il faut connaître la relation entre la pression p et le volume V, c'est-à-dire la courbe α. Tant qu'on se donne seulement les points 1 et 2, sans la courbe qui les joint, l'intégrale ne possède pas une valeur déterminée. Si par exemple le passage se fait de 1 à 2 sur une autre courbe β, l'intégrale résultante est tout autre. Par suite, la différentielle, comme on dit, n'est pas une « différentielle exacte ». Mathématiquement, cette propriété provient de ce que p dépend en général, en outre de V, encore d'une autre variable, la température T, laquelle peut

changer de certaine façon sur le contour d'intégration α. Mais tant qu'on ne se donne pas α, on ne peut rien dire sur la relation entre T et la variable d'intégration T, et l'intégration ne fournit pas un résultat bien déterminé.

L'examen de la figure 2 donne une interprétation immédiate du travail A. Il est évidemment égal à l'aire, prise négativement, de la figure plane limitée par la courbe α, l'axe des abscisses et les ordonnées aux points 1 et 2. On reconnaît d'après cela que la valeur de A est essentiellement déterminée par l'allure de la courbe α. C'est seulement pour des changements d'état infiniment petits, c'est-à-dire quand les points 1 et 2 sont infiniment voisins et qu'ainsi α se réduit à un élément de courbe, A est déterminé seulement par l'origine et l'extrémité de la courbe.

§ 76. — La deuxième grandeur accessible à la mesure est la chaleur Q apportée du dehors, laquelle peut être exprimée au moyen d'une expérience calorimétrique d'abord en calories, puis en unités mécaniques, si on multiplie le nombre précédent par l'équivalent mécanique de la calorie. Voyons comment on déterminera théoriquement la quantité de chaleur apportée Q. Elle est constituée, comme le travail extérieur A, par la somme algébrique des quantités de chaleur infiniment petites qui ont été apportées au corps pendant les processus élémentaires correspondant aux divers éléments de la courbe. Cependant une semblable quantité élémentaire de chaleur ne peut pas s'exprimer de la même façon que l'élément simultané du travail, par le produit de deux facteurs mesurables indépendamment l'un de l'autre. On peut, il est vrai, pour réaliser une analogie avec l'expression du travail élémentaire $-p\,dV$, poser la chaleur élémentaire égale au produit de l'élévation infiniment petite de température dT, produite par elle, et d'une grandeur généralement finie C, la capacité thermique ; mais alors la grandeur C n'a pas en général de signification déterminée. Elle ne dépend pas, en effet, comme le facteur p dans l'expression du travail élémentaire, seulement de l'état instantané de la substance et ainsi de la position du point de la courbe correspondant, mais en même temps aussi de la direction de l'élément de courbe. Pour une variation isotherme, C est évidemment égal à $\pm\infty$, parce qu'alors $dT = 0$, tandis que la chaleur apportée ou enlevée peut être positive ou négative. Pour une transformation « adiabatique », $C = 0$ parce qu'alors la chaleur apportée est nulle, tandis que la température peut varier d'une façon quelconque. C peut ainsi, à la différence d'avec p, avoir pour un seul et

même point toutes les valeurs possibles entre $+\infty$ et $-\infty$ (voir § 47). Pour cette raison l'analogie cherchée avec le travail extérieur dans la décomposition de l'apport de chaleur dT et C, est insuffisante dans le cas général, elle ne conduit pas à une simplification du problème traité. D'ailleurs même pour le travail extérieur, cette possibilité de décomposition en les deux facteurs p et dV se limite naturellement au cas examiné ici de transformations réversibles, parce qu'autrement la pression extérieure diffère de p.

§ 77. — Si donc la valeur de la chaleur apportée Q ne peut pas se déterminer en général à l'avance, d'autre part, l'équation (17) relative au premier principe permet cependant quelques importantes conclusions touchant cette grandeur. D'abord elle donne, quand on y substitue la valeur trouvée en (20) pour A :

$$Q = U_2 - U_1 + \int_1^2 p dV. \tag{21}$$

On reconnaît sur cette expression que la valeur de Q est déterminée non seulement par des points 1 et 2, mais encore, de même que le travail A, par l'allure de la courbe, α ou β, qui les joint. La théorie de la chaleur de Carnot est inconciliable avec cette proposition comme on l'a déjà exposé complètement ci-dessus (§§ 51-52).

§ 78. — On peut calculer complètement Q pour le cas où la substance étant finalement ramenée à son état initial 1, elle parcourt ainsi un cycle fermé. On peut réaliser ce cas, en la transportant d'abord par le chemin α à l'état 2, et ensuite par le chemin β, on la ramène à l'état 1. On a alors, comme en général pour les cycles fermés, d'après (18) § 65

$$Q = -A,$$

et tout le travail extérieur a pour valeur :

$$A = -\int_1^1 p dV.$$

L'intégrale devant être calculée le long de la courbe fermée 1 α 2 β 1. A représente évidemment l'aire enfermée par cette courbe, comptée positivement quand le cycle fermé se déroule dans le sens indiqué par la flèche sur la figure 2.

§ 79. — Nous allons, dans ce qui suit, nous occuper de plus près du cas particulier où la courbe α caractéristique du change-

ment d'état se réduit à un élément, et où ainsi les points 1 et 2 sont infiniment voisins. Alors A prend la valeur $-pdV$; la variation d'énergie, la valeur dU, et par suite, la chaleur apportée du dehors, d'après (21), a la valeur (1) :

$$Q = dU + pdV.$$

Cette équation rapportée à l'unité de masse de la substance devient :

(22) $$q = du + pdv.$$

Si on désigne les quotients de Q, U et V par la masse M au moyen des minuscules correspondantes. Dans les calculs suivants, il convient assez souvent de prendre la température T comme variable indépendante, soit avec v, soit avec p. Nous choisirons chaque fois les variables indépendantes en vue de la plus grande simplicité possible, et partout où les interversions seront possibles, nous marquerons d'un signe spécial le sens de la dérivation.

Appliquons maintenant la dernière équation aux processus réversibles les plus importants.

§ 80. — Comme on l'a déjà fait remarquer à plusieurs reprises, la chaleur spécifique d'une substance peut se définir de façon com-

(1) D'après la méthode de Clausius, cette expression est généralement désignée par le symbole dQ pour indiquer sa valeur infiniment petite. Or ce symbole a assez souvent conduit à des erreurs d'interprétation, comme si la chaleur apportée était la différentielle d'une certaine grandeur Q finie et déterminée. Voici un exemple qui en fera ressortir la conclusion erronée. Choisissons T et V comme variables indépendantes : on a :

$$dQ = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV.$$

D'autre part, on a :

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial Q}\right)_v dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial Q}\right)_T dV.$$

Par conséquent, comme dT et dV sont indépendants l'un de l'autre,

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial V} + p.$$

et en dérivant la première équation par rapport à V, et la seconde, par rapport à T :

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial Y} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial p}{\partial T}$$

et ainsi, $\frac{\partial p}{\partial T} = 0$,

ce qui est sûrement inexact. Des fautes de ce genre ne peuvent se produire, si nous nous en tenons dans la désignation du texte, à cette réflexion que toute grandeur infiniment petite n'est pas forcément une différentielle.

plètement différente selon le mode imaginé pour la réalisation de l'échauffement. Dans tous les cas on a pour la chaleur spécifique, d'après le paragraphe 46 et d'après (22)

$$c = \frac{q}{dT} = \frac{du}{dT} + p\frac{dv}{dT} \tag{23}$$

mais pour que les quotients différentiels aient un sens acceptable, il faut encore une condition à fixer arbitrairement, et qui indique la direction des changements effectués. Il suffit naturellement d'une seule condition, attendu que l'état de la substance dépend seulement de deux variables.

§ 81. **Echauffement à volume constant.** — On a alors :

$$dv = 0 \qquad c = c_v,$$

c'est la chaleur spécifique à volume constant et ainsi d'après l'équation (23) :

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \tag{24}$$

ou encore :

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

§ 82. **Echauffement à pression constante.** — On a alors :

$$dp = 0 \qquad c = c_p,$$

c'est la chaleur spécifique sous pression constante et aussi d'après l'équation (23) :

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{26}$$

ou encore :

$$c_p = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p\right] \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{27}$$

Par la substitution de :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

dans (26), on peut aussi écrire c_p sous la forme suivante :

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

ou, en tenant compte de (24).

$$c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{28}$$

§ 83. — La comparaison de (25) et (27) nous permet en éliminant u, d'obtenir une vérification directe de la théorie par l'expérience. En effet d'après (25), on a :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

d'autre part, d'après (27)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - p.$$

Si on dérive la première expression par rapport à v en laissant p constant, et la deuxième expression par rapport à p en laissant v constant, et si on égale les deux valeurs :

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(c_v \frac{\partial T}{\partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial p}\left(c_p \frac{\partial T}{\partial v} - p\right)$$

ou

$$(c_p - c_v)\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} + \frac{\partial c_p}{\partial p} \cdot \frac{\partial T}{\partial v} - \frac{\partial c_v}{\partial v} \cdot \frac{\partial T}{\partial p} = 1 \qquad (29)$$

Cette équation renferme seulement des grandeurs accessibles à l'observation et fournit, par suite, un moyen pour vérifier le premier principe de la théorie de la chaleur par des mesures effectuées sur une substance homogène quelconque.

§ 84. **Gaz parfaits.** — Les équations précédentes se simplifient notablement pour les gaz parfaits. On a d'abord, d'après (14) :

$$p = \frac{R}{m} \cdot \frac{T}{v} \qquad (30)$$

où $R = 8{,}315 \cdot 10^7$ et m est égal au poids moléculaire, véritable ou apparent, du gaz examiné. Par suite :

$$T = \frac{m}{R} pv$$

et l'équation (29) se transforme en :

$$c_p - c_v + p\frac{\partial c_p}{\partial p} - v\frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{R}{m}$$

En supposant exacte pour un gaz parfait la loi composée de Mariotte-Boyle-Gay-Lussac-Avogadro, le premier principe seul ne nous permet pas de conclure davantage.

§ 85. — Nous allons maintenant utiliser l'autre propriété des gaz parfaits, établie dans les expériences de Joule et Thomson (§ 70),

savoir que leur énergie interne dépend seulement de la tempé-ature, et non pas du volume, et ainsi d'après (19), en rapportant l'unité de masse :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad (31)$$

lors l'équation générale :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

evient pour un gaz parfait :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$$

t d'après (24)

$$du = c_v dT \qquad (32)$$

résulte encore de (28) :

$$c_p = c_v + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v .$$

t en tenant compte de (30)

$$c_p = c_v + \frac{R}{m}$$

est-à-dire : la différence des chaleurs spécifiques d'un gaz parfait ous pression constante et sous volume constant, est constante. Si n rapporte la capacité calorifique non pas à l'unité de masse, ais au poids moléculaire m du gaz (voir § 48) on a :

$$mc_p - mc_v = R \qquad (33)$$

t ainsi cette différence est même indépendante de la nature du az.

§ 86. — C'est seulement la chaleur spécifique à pressiou con-ante qui se laisse facilement mesurer parce qu'une masse de gaz nfermée dans un récipient fermé de volume constant possède une apacité thermique trop petite pour pouvoir produire des varia-ons thermiques suffisantes vis-à-vis des autres corps, et d'abord, es parois du récipient. Mais comme c_v d'après (24), de même ue u, dépend seulement de la température et non pas du volume, même résultat s'applique d'après (33) également à c_p. Cette onclusion a été confirmée pour la première fois par les mesures e Regnault, qui a trouvé en outre que c_p est constant dans un tervalle de température assez étendu. D'après (33) c_v est aussi onstant dans le même intervalle. Nous pourrons donc compléter

d'une façon générale la définition de l'état gazeux parfait, en disant que c_p et c_v y sont complètement indépendants de la température et du volume.

Quand on exprime les chaleurs moléculaires en calories, la quantité R doit naturellement être encore divisée par l'équivalent mécanique de la calorie a (§ 61), et on a la différence des chaleurs moléculaires à pression constante et à volume constant :

$$\frac{R}{a} = \frac{8{,}315 \times 10^7}{4{,}19 \times 10^7} = 1{,}985. \qquad (34)$$

§ 87. — Le tableau suivant renferme pour quelques gaz la chaleur spécifique directement mesurée et la chaleur moléculaire à pression constante, ainsi que la chaleur moléculaire à volume constant, obtenue par soustration de 1,985, et enfin le rapport des deux quantités $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$.

	Chaleur spécifique sous pression constante	Poids moléculaire	Chaleur molécul. sous pression constante	Chaleur molécul. à volume constant	Rapport : $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$
Hydrogène . . .	3,440	2,016	6,87	4,88	1,41
Oxygène	0,220	32	7,04	5,05	1,40
Azote	0,2438	28	6,83	4,85	1,41
Air.	0,2375	28,9	6,86	4,87	1,41

Pour une notable élévation de la température la chaleur spécifique de tous les gaz augmente lentement. Dans l'intervalle de température où cette chaleur spécifique est constante, l'équation (32) s'intègre et donne :

$$u = c_v T + C^{te}, \qquad (35)$$

où la constante d'intégration dépend du choix de l'état zéro pour l'énergie. Pour l'état gazeux parfait, d'après ce que nous avons établi au paragraphe 86, c_p et c_v sont absolument constants, et par suite, la dernière équation a une valeur générale.

§ 88. **Transformation adiabatique.** — Ce cas est caractérisé par : $q = 0$ et, d'après l'équation (22) :

$$0 = du + pdv.$$

Supposons encore un gaz parfait, l'introduction de la valeur de du tirée de (32) et de p tirée de (30) donne :

$$0 = c_v dT + \frac{R}{m} \cdot \frac{T}{v} dv, \qquad (36)$$

ou en intégrant :

$$c_v LT + \frac{R}{m} Lv = C^{te}.$$

Si on y remplace $\frac{R}{m}$ d'après (33) par $c_p - c_v$ et si on divise par c_v, il vient :

$$LT + (\gamma - 1)Lv = C^{te}, \qquad (37)$$

(c'est-à-dire que par détente adiabatique, il y a chute de la température)

ou bien si on tient compte de l'équation caractéristique (30) :

$$Lp + Lv - LT = C^{te},$$

et en éliminant v :

$$-\gamma LT + (\gamma - 1)Lp = C^{te},$$

(c'est-à-dire que par augmentation adiabatique de la pression la température croît)

ou enfin, en éliminant T :

$$Lp + \gamma Lv = C^{te}.$$

Les valeurs des constantes d'intégration s'obtiennent d'après l'état initial de la transformation.

Si on compare la dernière équation sous la forme :

$$pv^{\gamma} = C^{te}, \qquad (38)$$

avec la loi de MARIOTTE-BOYLE : $pv = C^{te}$ on reconnaît que par compression adiabatique, le volume décroît quand la pression augmente plus lentement que par compression isotherme par suite de l'élévation de température qui se produit en même temps. Les courbes adiabatiques dans le plan des pv (§ 22) ont donc une allure plus redressée que les isothermes hyperboliques.

§ 89. — Les transformations adiabatiques peuvent être employées de diverses manières à la mesure du rapport γ des chaleurs spécifiques, et fournissent par l'accord de leurs résultats avec les valeurs de γ calculées ci-dessus en partant de l'équivalent mécanique de la calorie une importante confirmation de la théorie.

Ainsi, par exemple, la mesure de la vitesse du son dans un gaz peut servir à calculer γ. Comme cela est démontré en hydrostatique, celle-ci est dans un liquide quelconque $\sqrt{\frac{dp}{dk}}$ si $k = \frac{1}{v}$ désigne la densité du liquide. Mais comme par suite de la faible conductibilité du gaz, les compressions et dilatations accompagnant

le mouvement du son se font non pas à température constante, mais adiabatiquement, dans un gaz parfait la pression p ne dépend pas de la densité d'après la loi de MARIOTTE-BOYLE $pv = C^{te}$, mais d'après l'équation (38), et ainsi :

$$\frac{p}{k^\gamma} = C^{te},$$

qui donne par différentiation :

$$\frac{dp}{dk} = \frac{\gamma p}{k} = \gamma p v.$$

Ou bien, d'après (30) :

$$\frac{dp}{dk} = \gamma \frac{R}{M} T, \qquad \gamma = \frac{m}{RT} \cdot \frac{dp}{dk}.$$

Pour l'air atmosphérique par exemple à 0° la vitesse du son est $\sqrt{\frac{dp}{dk}} = 33280 \frac{cm}{sec}$, et ainsi pour l'air, en se servant des valeurs numériques pour m (§ 41), R (§ 84) et T, d'après la dernière équation :

$$\gamma = \frac{28{,}9}{8{,}315 \times 10^7} \cdot \frac{33.280^2}{273} = 1{,}41,$$

en concordance avec la valeur calculée au paragraphe 87. On peut naturellement procéder d'une façon inverse, et employer la valeur de $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ calculée avec la vitesse du son, pour exprimer c_v en calories, et calculer ensuite d'après (33) l'équivalent mécanique de la calorie. Cette méthode a été proposée pour la première estimation numérique de l'équivalent de la calorie par ROBERT MAYER en 1842. Il est vrai qu'il faut essentiellement pour cela la supposition exprimée dans l'équation (31), à savoir, que l'énergie interne de l'air dépend uniquement de la température, ou en d'autres termes, sous pression et volume constants, est déterminée uniquement par le travail extérieur, proposition qui ne peut être regardée comme démontrée directement qu'après les expériences de THOMSON et JOULE décrites au paragraphe 70.

§ 90. — Venons maintenant à l'examen d'un processus plus compliqué, c'est-à-dire d'un cycle réversible de nature spéciale qui a joué un rôle important dans le développement de la thermodynamique — c'est le cycle de CARNOT — pour lui appliquer aussi en particulier le premier principe.

Partant d'un certain état initial, qui peut être caractérisé par les valeurs T_1 et v_1, comprimons la substance de masse 1, *pre-*

mièrement, par voie adiabatique jusqu'à ce que la température soit montée à $T_2 > T_1$, et que le volume soit réduit à $v_2 < v_1$ (fig. 3). Laissons alors, *deuxièmement*, la substance se détendre mais isothermiquement, en la maintenant en contact avec une source de chaleur à la température constante T_2 qui fournit la chaleur de dilatation Q_2 : le volume croîtra alors jusqu'à v_2'. *Troisièmement*, dilatons encore la substance, adiabatiquement, jusqu'à ce que la

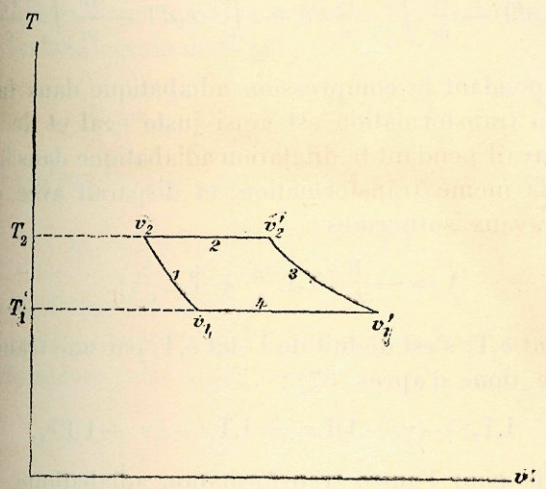

Fig. 3.

température soit retombée à T_1, le volume étant devenu v_1'. Enfin, *quatrièmement*, ramenons le volume par compression isotherme en employant une source de chaleur de température constante T_1 qui reçoit la chaleur de compression, de nouveau à la valeur initiale v_1, le tout par la méthode réversible, comme on l'a décrit aux paragraphes 71 et suivants.

D'après le premier principe, pour ce cycle fermé (§ 65), la somme de la chaleur apportée du dehors au système et du travail appliqué du dehors est nulle :

$$Q + A = 0. \tag{39}$$

La chaleur apportée à la substance est ici, au total :

$$Q = Q_1 + Q_2, \tag{40}$$

où Q_1 et Q_2 désignent les quantités de chaleur cédées par les deux sources (Q_1 est ici négatif). Le travail extérieur A se calcule d'après les compressibilités adiabatique et isotherme de la substance employée : il vaut d'après (20) :

$$A = -\int_{v_1T_1}^{v_2T_2} pdv - \int_{v_2T_2}^{v_2'T_2} pdv - \int_{v_2'T_2}^{v_1'T_1} pdv - \int_{v_1'T_1}^{v_1T_1} pdv.$$

la première et la troisième intégrations se faisant par voie adiabatique ; la deuxième et la quatrième, par voie isotherme.

Supposons encore un gaz parfait, et les quatre intégrales se calculeront facilement. On a en effet en tenant compte de (30)

$$A = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT - \frac{R}{m}\int_{v_2}^{v_2'} \frac{T_2}{v}\,dv + \int_{T_2}^{T_1} c_v dT - \frac{R}{m}\int_{v_1'}^{v_1} \frac{T_1}{v}\,dv. \quad (41)$$

Le travail pendant la compression adiabatique dans la première partie de la transformation est ainsi juste égal et de signe contraire au travail pendant la dilatation adiabatique dans la troisième partie de la même transformation, et disparaît avec celle-ci. Il reste les travaux isothermes :

$$A = -\frac{R}{m}\left(T_2 L\frac{v_2'}{v_2} + T_1 L\frac{v_1}{v_1'}\right).$$

Mais l'état v_2T_2 s'est déduit de l'état v_1T_1 par une transformation adiabatique, donc d'après (37) :

$$LT_2 + (\gamma - 1)Lv_2 = LT_1 + (\gamma - 1)Lv_1,$$

et de même pour l'autre transformation adiabatique, qui va de $v_2'T_2$ à $v_1'T_1$:

$$LT_2 + (\gamma - 1)Lv_2' = LT_1 + (\gamma - 1)Lv_1'.$$

Ces deux équations donnent immédiatement :

$$\frac{v_2'}{v_2} = \frac{v_1'}{v_1},$$

et par suite :

$$A = -\frac{R}{m}(T_2 - T_1)L\frac{v_1'}{v_1}.$$

Comme dans notre cas :

$$T_2 > T_1 \quad \text{et} \quad \frac{v_1'}{v_1} = \frac{v_2'}{v_2} > 1,$$

ici tout le travail appliqué de l'extérieur sur le gaz est négatif, c'est-à-dire que le travail extérieur, en définitive, n'est pas dépensé, mais gagné. Au contraire, en vertu de (39) et (40) :

$$Q = Q_1 + Q_2 = -A, \quad (42)$$

est positif, c'est-à-dire que la source de chaleur de température T_2 a donné plus de chaleur que la source de chaleur à la température T_1 en a reçu.

La valeur de A introduite dans la dernière équation donne :

$$Q = Q_1 + Q_2 = \frac{R}{m}(T_2 - T_1)L\frac{v_1'}{v_1}.$$

L'exactitude de cette équation résulte aussi du calcul direct des quantités Q_1 et Q_2 séparément. Pendant que la somme de chaleur T_2 fonctionne, le gaz se détend isothermiquement, mais son énergie reste inaltérée, et la chaleur apportée de l'extérieur est égale et de sens contraire au travail extérieur. Par suite en comparant avec la seconde intégrale dans (41) :

$$Q_2 = \frac{R}{m}T_2L\frac{v_2'}{v_2} = \frac{R}{m}T_2L\frac{v_1'}{v_1},$$

et de même par comparaison avec la quatrième intégrale, dans (41) :

$$Q_1 = \frac{R}{m}T_1L\frac{v_1}{v_1'} = -\frac{R}{m}T_1L\frac{v_1'}{v_1},$$

d'accord avec l'équation (43).

Ainsi entre les quantités Q_1, Q_2 et A il existe, en outre de la relation (42) encore cette autre :

$$Q_1 : Q_2 : A = (-T_1) : T_2 : (T_1 - T_2). \qquad (44)$$

§ 91. — Le cycle de Carnot qu'on vient de décrire, répété aussi souvent qu'on veut, forme le type d'une machine à action périodique, servant à transformer continuellement de la chaleur en travail. Pour examiner cette transformation dans son détail, nous allons décompter plus exactement le résultat de toutes les actions qui interviennent dans l'exécution d'un pareil cycle dans la nature. Dans ce but, comparons l'état produit finalement par la transformation avec l'état au début de celle-ci. Le gaz en lui-même n'a été aucunement altéré à la fin par la transformation, il a servi en quelque sorte uniquement d'agent de transport, pour permettre des changements provenant d'ailleurs : nous pouvons donc le laisser hors de cause dans la comparaison de l'état final avec l'état initial. Mais, par contre, les deux sources de chaleur ont eu leur état changé, et de plus, un certain travail extérieur positif $A' = -A$ a été gagné c'est-à-dire qu'à la fin de la transformation certains poids, par exemple, qui ont été employés pendant la compression et pendant la dilatation, se trouvent à une hauteur plus grande qu'au début, ou bien si c'est un ressort élastique qui a servi au même but, celui-ci est à la fin plus fortement tendu qu'au début. D'autre part, la source de chaleur à T_2 a cédé la quantité de cha-

leur Q_2 ; la source la plus froide à T_1 a gagné la quantité de chaleur plus petite $Q_1' = -Q_1$, et la chaleur disparue est équivalente au travail gagné.

Tout ceci peut s'exprimer brièvement en disant : la quantité de chaleur Q_2 à la température T_2 est passée pour une part (Q_1') à la température inférieure T_1, et pour une autre part ($Q_2 - Q_1' = Q_2 + Q_1$) a été transformée en travail. Ainsi, on possède dans le cycle de Carnot, exécuté avec un gaz parfait, un moyen d'enlever à un corps de la chaleur et de gagner ainsi du travail, sans qu'il persiste dans la nature du changement autre que ce fait : une certaine quantité de chaleur, différente de la première, a été transportée d'un corps à température plus élevée sur un corps à température moins élevée. Mais comme la transformation ci-dessus décrite est réversible, on peut la réaliser également de telle façon que, sans changer les températures ni les volumes, les quantités Q_1, Q_2, A changent de signe. Alors Q_1 et A sont positifs, $Q_2 = -Q_2'$ est négatif, c'est-à-dire que la source la plus chaude T_2 reçoit la chaleur Q_2', dont une part (Q_1) provenant de la source plus froide T_1, et l'autre part fournie par le travail appliqué (A). Si donc on réalise en sens inverse le cycle de Carnot, on a un moyen de transporter de la chaleur d'un corps plus froid sur un corps plus chaud, sans qu'il persiste dans la nature un autre changement quelconque, autre que celui de la transformation d'un certain travail en chaleur. Nous verrons plus tard que le résultat du cycle réversible de Carnot ne dépend pas en principe de la nature de l'intermédiaire, et qu'aussi un gaz parfait n'est ni inférieur ni supérieur à aucune autre substance (voir § 137).

CHAPITRE III

APPLICATIONS AUX SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES

§ 92. — Une grande partie des propositions énoncées dans le chapitre précédent s'applique immédiatement aussi au cas où la substance traitée n'est pas complètement homogène à l'intérieur, et en cela, on peut, pour toute une série de questions générales, renvoyer aux explications qui ont été données. Ici nous prendrons comme principal objet d'étude seulement les phénomènes qui sont caractéristiques de l'hétérogénéité d'un système.

Nous examinons dans ce qui suit un système formé par un certain nombre de corps homogènes (§ 67), isolés par des surfaces de séparation. Un semblable système peut au point de vue chimique être homogène ou non. Nous avons sous les yeux le premier cas, dans certaines circonstances, par exemple dans un liquide en contact avec sa vapeur, autant que les molécules constitutives du liquide sont les mêmes que celles de la vapeur. Nous avons toujours le second cas, quand une substance est en contact avec une autre substance chimiquement différente. L'existence ou l'absence de l'homogénéité physique se décide dans la plupart des cas sans ambiguïté, en cherchant si quelques surfaces de séparation peuvent exister à l'intérieur du système ; soit par voie optique, soit, à l'occasion, par des moyens différents : par exemple, dans les émulsions, par la mesure de la tension de vapeur ou du point de congélation (§ 223). Mais il est fréquemment bien plus difficile de décider si un système est chimiquement homogène, c'est-à-dire s'il est formé par des molécules toutes de même nature. Aussi prenons-nous pour base de notre recherche la première distinction et non pas la seconde.

§ 93. — Un caractère spécial aux transformations dans les systèmes hétérogènes est formé par les variations de température très notables en général, comme dans l'évaporation ou l'oxydation. Le

maintien de la température et de la pression initiales exige alors un notable échange de chaleur avec l'extérieur, et un travail extérieur correspondant. Le plus souvent l'échange de chaleur surpasse notablement le travail, lequel peut être complètement négligé dans la plupart des transformations chimiques. Aussi en thermochimie, on mesure les actions extérieures

$$Q + A = U_2 - U_1 \qquad (45)$$

habituellement en calories (équivalent en calories des actions extérieures). Le travail extérieur A y apparaît alors seulement comme un terme secondaire. Mais comme la plupart des transformations chimiques se font avec élévation de température et, quand la température initiale est maintenue, avec cession de chaleur au dehors (transformation exothermique), en thermochimie on appelle « effet thermique positif » de la transformation la quantité de chaleur qu'il faut céder à l'extérieur pour rétablir la température initiale. Dans nos calculs, pour une transformation avec effet thermique positif (par exemple, une combustion) nous aurons à prendre négativement la chaleur Q apportée du dehors, et pour une transformation à effet thermique négatif (évaporation, fusion, dissociation) nous devons prendre positivement cette chaleur Q.

§ 94. — Pour utiliser en thermochimie l'équation (45), il convient d'employer pour désigner l'énergie U d'un système dans un état déterminé un symbole qui fasse reconnaître aussitôt la nature chimique du système J. Thomsen a proposé un symbole de ce genre, il met entre parenthèses la formule pour le poids atomique ou le poids moléculaire d'une substance, et il exprime par là l'énergie de la quantité pondérale correspondante de la substance, rapportée à un état zéro quelconque. W. Ostwald a fait un usage plus général de cette désignation : ainsi [Pb] [S] [PbS] désignent les énergies d'un atome de plomb, de soufre, et d'une molécule de sulfure de plomb. Alors, pour exprimer que la formation d'une molécule de sulfure de plomb, à partir d'un atome de plomb et d'un atome de soufre, a lieu avec un effet thermique de 18 400 cal., tandis que le travail extérieur au contraire est négligeable (§ 98) il faut poser :

$$U_1 = [Pb] + [S]$$
$$U_2 = [PbS]$$
$$A = 0. \qquad Q = -18\,400 \text{ cal.}$$

et l'équation (45) devient :

$$-18\,400 \text{ cal.} = [PbS] - [Pb] - [S]$$

ou, en écrivant à la manière ordinaire :

$$[Pb] + [S] - [PbS] = 18\,400 \text{ cal.}$$

c'est-à-dire l'énergie du plomb et du soufre à l'état séparé est de 18 400 cal. supérieure à ce qu'elle est quand ils sont à l'état de combinaison chimique à la même température. L'emploi des formules pour le poids de combinaison permet en même temps de contrôler si les deux énergies comparées se rapportent au même système matériel. L'équation aurait une forme encore plus simple, si on choisissait pour l'état zéro l'état séparé des éléments Pb et S car alors (§ 64) $[Pb] = 0$ et $[S] = 0$, et on a plus brièvement

$$[PbS] = -18\,400 \text{ cal.}$$

§ 95. — Pour définir plus exactement l'état d'une substance, et aussi son énergie, il faut indiquer en plus de sa nature chimique et de sa quantité en poids, encore la température de la pression. La première, tant qu'on ne fait pas de remarque particulière à son endroit, comme cela est arrivé aussi déjà dans l'exemple précédent est supposée être la température ordinaire des salles, soit environ 18° C. De même la pression est supposée égale à la pression atmosphérique. Celle-ci d'ailleurs, pour une température donnée, n'a que peu d'influence sur l'énergie et dans les gaz parfaits, n'en a aucune [équation (35)].

De plus, il faut encore indiquer l'état physique. Si des confusions sont à craindre, on peut prendre pour l'état solide des crochets, pour l'état liquide des parenthèses et pour l'état gazeux de petites accolades. Ainsi $[H^2O]$ (H^2O) $\{H^2O\}$ signifie l'énergie d'une molécule d'eau comme glace, liquide, ou vapeur. Par suite, pour la fusion à 0° on a :

$$(H^2O) - [H^2O] = 80 \times 18 = 1\,440 \text{ cal.}$$

Enfin il est souvent désirable par exemple avec le charbon solide, le soufre, l'arsenic, ou dans des combinaisons isomères, d'ajouter encore une indication relative à la modification spéciale de la substance, cela peut se faire chaque fois d'une façon spéciale.

On peut maintenant calculer avec ces symboles, comme avec des grandeurs déterminées, et réduire par là notablement beaucoup de considérations qui, autrement, ne se feraient qu'au prix d'explications plus ou moins compliquées. Voir pour cela les exemples ci-dessous.

§ 96. — Pour désigner l'énergie d'une solution ou du mélange de plusieurs combinaisons, on peut écrire les formules pour les poids moléculaires avec les nombres correspondants de molécules, directement les uns près des autres. Ainsi :

$$(H^2SO^4) + 5(H^2O) - (H^2SO^4.5H^2O) = 13\,100 \text{ cal.}$$

signifie que dans la dissolution d'une molécule d'hydrate d'acide sulfurique dans 5 molécules d'eau, il y a libération d'une chaleur égale à 13 100 cal.

Pareillement l'équation :

$$(H^2SO^4) + 10(H^2O) + (H^2SO^4.10H^2O) = 15\,100 \text{ cal.}$$

donne l'effet thermique de la dissolution dans 10 molécules d'eau. On obtient ensuite, par soustraction des deux équations :

$$(H^2SO^4.5H^2O) + 5(H^2O) = (H^2SO^4, 10H^2O) = 2\,000 \text{ cal.}$$

c'est-à-dire la dilution d'une solution contenant 1 molécule d'hydrate d'acide sulfurique à 5 molécules d'eau, dans cinq nouvelles molécules d'eau fournit un effet thermique de 2 000 cal.

§ 97.— On sait par expérience que dans les solutions très diluées, une nouvelle dilution ne produit plus d'effet thermique appréciable. Par suite, pour désigner l'énergie d'une solution très diluée, il n'est souvent pas du tout nécessaire d'indiquer spécialement le nombre des molécules du dissolvant, et on écrit plus brièvement :

$$(H^2SO^4) + (aq) - (H^2SO^4, aq) = 17\,900 \text{ cal.}$$

pour exprimer l'effet thermique qui se produit par la dilution aqueuse infinie d'une molécule d'hydrate d'acide sulfurique. Ici le signe aq signifie une quantité d'eau quelconque, suffisante à réaliser pratiquement une solution infiniment diluée.

§ 98. — L'équivalent en calories du travail extérieur A (§ 93) est généralement négligeable dans les processus chimiques dans lesquels il n'y a que des corps solides et liquides, en vertu du faible changement de volume vis-à-vis de l'effet thermique. Alors c'est l'effet thermique seul qui donne la variation d'énergie du système :

$$U_2 - U_1 = Q$$

et par suite celle-ci ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non pas du cours intermédiaire quelconque de la transfor-

mation. Il en est autrement, en général, quand des corps gazeux sont intéressés à la réaction. C'est seulement dans les transformations de combustion exécutées dans la « bombe calorimétrique », laquelle a reçu des applications étendues d'après les recherches de BERTHELOT et de STOHMANN en particulier, que le volume reste constant et par suite le travail extérieur devient $= 0$. Ici aussi l'effet thermique mesuré correspond directement à la différence d'énergie qui s'est produite. Mais dans d'autres cas l'intervention simultanée de gaz peut donner au travail extérieur A une valeur appréciable. Par exemple, on peut laisser un gaz se détendre en fournissant un travail extérieur, qui peut avoir une valeur quelconque abaissée jusqu'à 0, entre certaines limites. Mais comme la différence d'énergie $U_2 - U_1$ dépend seulement de l'état initial et de l'état final du système, un plus grand travail que fournit le système en surmontant les formes extérieures réduit toujours l'effet thermique du processus, et inversement ; et pour obtenir ce dernier, il faut connaître en outre des énergies, également le travail extérieur. On a donc besoin pour cela de l'indication des circonstances extérieures au milieu desquelles se déroule la transformation.

§ 99. — Parmi toutes les autres conditions qui peuvent accompagner une transformation chimique, celle qui a le plus d'importance pratique est que la pression reste constante $p = p_0$ (habituellement une atmosphère) alors le travail A, appliqué de l'extérieur, a pour valeur d'après l'équation (20) :

$$A = -\int_1^2 p_0 dV = p_0 (V_1 - V_2) \qquad (46)$$

il est ainsi égal au produit de la pression et de la diminution de volume du système. On a encore, d'après (45) :

$$U_2 - U_1 = Q + p_0 (V_1 - V_2) \qquad (47)$$

La diminution de volume $V_1 - V_2$ du système peut généralement, si on néglige les variations de volume des corps solides et liquides, être faite égale à la diminution de volume des parties gazeuses du système, et ainsi, d'après (16) :

$$V_1 - V_2 = R \frac{T}{p_0} (n_1 - n_2)$$

dans laquelle n_1 et n_2 représentent les nombres des molécules gazeuses du système avant et après la réaction. Par suite l'équivalent en calories du travail extérieur sous pression constante est, d'après (46) et (34)

$$\frac{A}{a} = \frac{p_0 (V_6 - V_2)}{a} = \frac{R}{a} T(n_1 - n_2) = 1{,}985.T.(n_1 - n_2) \text{ cal.}$$

et l'effet thermique d'un processus à pression constante

$$- Q = U_1 - U_2 + 1{,}985.T.(n_1 - n_2) \text{ cal.} \qquad (48)$$

Quand par exemple une molécule en poids d'hydrogène et une demi-molécule en poids d'oxygène, toutes deux à 18°, s'unissent à pression constante pour former de l'eau à 18°, il faut poser :

$$U_1 = \{H^2\} + \tfrac{1}{2} \{O^2\}$$
$$U_2 = (H^2O)$$
$$n_1 = \tfrac{3}{2} \qquad n_2 = 0. \qquad T = 291.$$

et ainsi la chaleur de combustion d'après (48) est :

$$- Q = \{H^2\} + \tfrac{1}{2} \{O^2\} - (H^2O) + 860 \text{ cal.}$$

elle est donc de 860 calories supérieure à celle qui correspond à la diminution d'énergie, c'est-à-dire à la combustion sans fourniture de travail extérieur.

§ 100. — Si on écrit l'équation (47) sous la forme :

$$(U + p_0 V)_2 - (U + p_0 V)_1 = Q$$

on reconnaît que dans des processus qui se font sous pression constante, l'effet thermique dépend seulement de l'état initial et de l'état final, de même que cela a lieu en l'absence totale du travail extérieur. Mais ici l'effet thermique n'est pas égal à la différence des énergies U_1, mais égal à la différence des valeurs que la quantité

$$U + pV = W \qquad (49)$$

possède au début et à la fin de la transformation. Cette quantité W a été appelée par Gibbs « la fonction thermique à pression constante », elle joue pour l'effet thermique dans les processus isobares tout à fait le même rôle que l'énergie U pour l'effet thermique dans les processus isochores.

Ainsi donc, quand il s'agit de processus à pression constante, il convient de rapporter les symboles $\{H^2\}$ (H^2O) etc. une fois pour toutes non pas à l'énergie U, mais à la fonction thermique W et l'accroissement de celle-ci donne alors toujours directement l'effet thermique. Aussi emploierons-nous cette désignation dans tout ce qui suit.

§ 101. — Pour calculer l'effet thermique d'une transformation chimique quelconque se faisant sous pression constante, il suffit donc de connaître la fonction thermique W du système matériel soumis à la transformation, dans l'état initial et dans l'état final de la transformation. Par suite, la solution générale de ce problème revient essentiellement à trouver les fonctions thermiques de tous les systèmes matériels possibles dans tous les états possibles. Très fréquemment, on a pour le calcul de la fonction thermique à choisir entre divers modes de passage de l'un des états à l'autre, et ils peuvent servir alors, soit à vérifier la théorie, soit à contrôler l'exactitude des mesures. Ainsi J. Thomsen a trouvé pour la chaleur de neutralisation d'une solution de bicarbonate de sodium par la lessive de soude :

$$(NaHCO^3\ aq) + (NaHO\ aq) - (Na^2CO^3\ aq) = 9\,200\ cal.$$

Au contraire, comme chaleur de neutralisation d'une solution d'acide carbonique :

$$(CO^2\ aq) + 2(NaHO\ aq) - (Na^2CO^3\ aq) = 20\,200\ cal.$$

la soustraction de ces deux équations donne :

$$(CO^2\ aq) + (NaHO\ aq) - (NaHCO^3\ aq) = 11\,000\ cal.$$

c'est là l'effet thermique correspondant à la combinaison de l'acide carbonique et de la lessive de soude pour former du bicarbonate de sodium, et qui a été constaté par Berthelot dans une mesure directe.

§ 102. — Souvent aussi, parmi les deux modes de passage, l'un se prête mieux que l'autre à la mesure calorimétrique. Ainsi le dégagement de chaleur dans la décomposition du bioxyde d'hydrogène en eau et oxygène se mesure mal d'une façon directe. Aussi Thomsen a d'abord oxydé par le bioxyde d'hydrogène une solution chlorhydrique de chlorure d'étain :

$$(SnCl^2 2HCl\ aq) + (H^2O^2\ aq) - (SnCl^4\ aq) = 88\,800\ cal.$$

puis par l'oxygène gazeux :

$$(SnCl^2.2HCl\ aq) + \tfrac{1}{2}\{O^2\} - (SnCl^4\ aq) = 65\,700\ cal.$$

la différence donne :

$$(H^2O^2 aq) - \tfrac{1}{2}\{O^2\} - (aq) = 23\,100\ cal.$$

pour l'effet thermique dans la décomposition du bioxyde d'hydrogène dissous en oxygène gazeux et eau.

§ 103. — La chaleur de formation du gaz oxyde de carbone à

partir du carbone solide et de l'oxygène ne peut pas se déterminer directement, parce que le charbon en brûlant ne se transforme pas intégralement en oxyde de carbone, mais, toujours pour une part en acide carbonique ; aussi Favre et Silbermann ont-ils d'abord déterminé l'effet thermique dans la combustion complète du carbone :

$$[C] + \{O^2\} - \{CO^2\} = 97\,000 \text{ cal.}$$

puis l'effet thermique dans la combustion de l'oxyde de carbone en acide carbonique :

$$\{CO\} + \tfrac{1}{2}\{O^2\} - \{CO^2\} = 68\,000 \text{ cal.}$$

d'où on tire, par soustraction :

$$[C] + \tfrac{1}{2}\{O^2\} - \{CO\} = 29\,000 \text{ cal.}$$

chaleur de formation cherchée pour le gaz oxyde de carbone.

§ 104. — D'après cela, l'application de la théorie conduit aussi à calculer des effets thermiques de transformations qui ne sont pas du tout directement réalisables. Car dès qu'on a trouvé la fonction thermique d'un système par un moyen quelconque, on peut la comparer avec d'autres fonctions thermiques quelconques.

Supposons par exemple qu'il s'agisse de la chaleur de formation de sulfure de carbone liquide à partir du carbone solide et du soufre solide, lesquels ne se combinent pas directement.

Combustion du soufre solide en gaz acide sulfureux :

$$[S] + \{O^2\} - \{SO^2\} = 71\,100 \text{ cal.}$$

Combustion du carbone solide en acide carbonique :

$$[C] + \{O^2\} - \{CO^2\}\ 97\,000 \text{ cal.}$$

Combustion du sulfure de carbone gazeux en acide carbonique et acide sulfureux :

$$\{CS^2\} + 3\{O^2\} - \{CO^2\} - 2\{SO^2\} = 265\,100 \text{ cal.}$$

Condensation de la vapeur de sulfure de carbone :

$$\{CS^2\} - (CS^2) = 6\,400 \text{ cal.}$$

L'élimination de toutes les autres quantités par un simple calcul donne la chaleur de formation cherchée :

$$[C] + 2[S] - (CS^2) = -19\,500 \text{ cal.}$$

elle est donc négative.

La méthode la plus importante de la thermochimie organique consiste à déterminer la chaleur de formation d'un composé à partir de ses éléments, en brûlant d'une part le composé, et d'autre part, ses éléments.

Le méthane (gaz des marais) donne par combustion complète en acide carbonique et eau liquide :

$$\{CH^4\} + 2\{O^2\} - \{CO^2\} - 2(H^2O) = 211\,900 \text{ cal.}$$

d'autre part

$$\{H^2\} + \tfrac{1}{2}\{O^2\} - (H^2O) = 68\,400 \text{ cal.} \qquad (50)$$

$$[C] = \{O^2\} - \{CO^2\} = 97\,000 \text{ cal.}$$

Par suite, en éliminant, on obtient la chaleur de formation du méthane à partir du carbone solide et de l'hydrogène gazeux :

$$[C] + 2\{H^2\} - \{CH^4\} = 21\,900 \text{ cal.}$$

§ 105. — En général, la chaleur extérieure Q correspondant à une transformation déterminée effectuée sous pression constante, dépendra de la température à laquelle s'effectue la transformation. Le premier principe de la théorie de la chaleur nous fournit la relation suivante à cet égard.

On a d'après l'équation (49) pour une température quelconque T :

$$W_2 - W_1 = Q$$

pour une autre température T′

$$W_2' - W_1' = Q'$$

et par soustraction :

$$Q' - Q = (W_2' - W_2) - (W_1' - W_1)$$

c'est-à-dire : la différence des effets thermiques Q — Q′ est égale à la différence des quantités de chaleur qui doivent être apportées pour faire passer le système, une première fois avant la transformation (Etat 1), l'autre fois après achèvement de la transformation (Etat 2), de T à T′.

On obtient ainsi l'influence de la température sur la chaleur de combustion de l'hydrogène en eau liquide, en comparant la capacité calorifique du gaz tonnant $H^2 + \frac{1}{2}O^2$ avec celle de l'eau liquide H^2O. La première est égale à la chaleur moléculaire de

l'hydrogène, + la demi-chaleur moléculaire de l'oxygène, et a d'après le tableau paragraphe 87.

$$6{,}87 + 3{,}52 = 10{,}39$$

la deuxième est :

$$1 \times 18 = 18.$$

La différence des deux nombres atteint — 7,6. Ainsi la cha de combustion d'une molécule d'hydrogène décroit de 7,6 pour chaque degré de température.

TROISIÈME PARTIE

Le deuxième principe de la théorie de la chaleur

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

§ 106. — Le contenu du deuxième principe de la théorie de la chaleur diffère essentiellement du premier principe, car il traite une question que celui-ci n'examine pas du tout, c'est de savoir le sens d'une transformation qui s'effectue dans la nature. Toute transformation compatible avec le principe de la conservation de l'énergie, ne satisfait pas également aux conditions plus restrictives que le deuxième principe impose aux transformations qui se déroulent réellement dans la nature : ou, en d'autres termes : le principe de l'énergie ne suffit encore pas à déterminer sans ambiguïté les transformations naturelles.

Quand par exemple entre deux corps de température différente se fait un échange de chaleur par conduction, le premier principe ou principe de la conservation de l'énergie exige que la quantité de chaleur cédée par un corps soit égale à celle gagnée par l'autre. Mais que la conduction de chaleur ait lieu dans la direction du corps le plus chaud au corps le plus froid, ou inversement, c'est ce que le principe de l'énergie ne permet pas le moins du monde de décider. La question de la grandeur de la température est par elle-même absolument étrangère au principe de l'énergie, ainsi que cela ressort de ce fait qu'avec ce principe on n'est pas conduit à une définition exacte de la température.

De même, l'équation tout à fait générale (17) du premier prin-

cipe ne renferme aucune précision sur le sens de la tr
tion en question : par exemple l'équation (50)

$$\{H^2\} + \tfrac{1}{2}\{O^2\} - (H^2O) = 68\,400 \text{ cal.}$$

signifie simplement que quand de l'hydrogène et de l'o
combinent en eau liquide sous pression constante, le r
ment de la température initiale exige une certaine cessi
leur à l'extérieur, et réciproquement, que cette chaleur
bée, lorsque de l'eau se décompose en hydrogène et oxyg
elle ne permet nullement de décider si réellement du g
se combine pour former de l'eau, ou si de l'eau se déc
gaz tonnant, c'est-à-dire si la transformation peut se fai
ment dans un sens quelconque (voir § 104). Ainsi, au po
du premier principe, l'état initial et l'état final d'une tr
tion apparaissent comme complètement équivalents.

§ 107. — Il y a cependant un cas singulier où le p
l'énergie prescrit à une transformation un sens tout à
miné. Ce cas se produit quand le système examiné se t
un état pour lequel l'une des deux espèces différentes
possède un maximum ou un minimum absolus. Car alor
dent qu'une transformation est possible seulement dans
fait diminuer ou augmenter l'énergie en question. Ce c
se trouve réalisé par exemple en mécanique, quand
matériel est au repos, et aussi quand l'énergie cinéti
maximum absolu. Autrement dit, dans un système au r
transformation est associée à une augmentation de l'én
tique, et en conséquence, si aucune action n'est exercée
à une diminution de l'énergie potentielle. De là décou
position importante de la mécanique, qui caractérise
mouvements s'effectuant spontanément et qui conduit
condition mécanique générale de l'équilibre. Car si, e
l'énergie cinétique, l'énergie potentielle est aussi un
aucune transformation ne peut évidemment plus s
attendu qu'aucune des énergies ne peut croître aux
l'autre, et le système doit rester en repos.

Soit par exemple un liquide pesant dans deux tube
cants et à divers niveaux dans l'état de repos ; le
devra se faire dans un sens tel que le niveau supérieu
et le niveau inférieur s'élève, parce qu'ainsi le centr
du système est ramené plus bas, et que, par là, l'én
tielle, dont la valeur croît avec la hauteur du centre d

trouve diminuée. L'équilibre existe quand la hauteur du centre de gravité, et avec elle l'énergie potentielle, est réduite à un minimum, c'est-à-dire quand le liquide a même hauteur dans les deux tubes. Mais dès qu'il n'est introduit aucune supposition spéciale relative à l'état de vitesse du liquide, cette proposition perd toute valeur : l'énergie potentielle n'a pas à décroître et le niveau supérieur peut aussi bien monter que descendre.

Si on connaissait pour la chaleur aussi un état d'énergie minimale, il y correspondrait une proposition analogue, et valable seulement pour cet état singulier. Mais comme en réalité cela n'est pas le cas, il est oiseux de vouloir ramener les lois générales qui régissent le sens des transformations thermodynamiques, ainsi que l'équilibre thermodynamique, à des propositions correspondantes, empruntées à la mécanique, et valables seulement pour les systèmes au repos.

§ 108. — Ces explications font bien voir que le principe de l'énergie ne peut pas servir en général à déterminer le sens d'une transformation thermodynamique, et aussi les conditions de l'équilibre thermodynamique. Cependant, et surtout en s'appuyant sur la proposition de mécanique exposée au précédent paragraphe, on a fait de continuels efforts jusqu'à aujourd'hui pour utiliser le principe de l'énergie d'une façon ou d'une autre, à la détermination du sens des transformations thermodynamiques. Par suite, le deuxième principe qui de son côté sert précisément à ce but, a reçu dans de nombreux exposés une apparence tout à fait obscure. On cherche parfois à le présenter seulement en quelque sorte comme une partie du principe de l'énergie, en comprenant sous la désignation trop étroite d' « Energétique » toutes les recherches qui s'occupent de ces questions. Le deuxième principe ne s'accommode pas avec le concept de l'énergie ; il ne se laisse nullement épuiser quand on décompose toute transformation naturelle en une série de transformations d'énergie, et qu'on demande alors le sens de chaque transformation particulière. On peut, il est vrai, dans chaque cas particulier, donner un nom aux différentes espèces d'énergie qui se transforment les unes dans les autres, car le principe de l'énergie doit être toujours vérifié. Mais il reste toujours un certain arbitraire dans la manière dont on exprime les conditions des diverses transformations, et cet arbitraire ne peut se supprimer par aucune stipulation générale.

Ainsi on veut fréquemment retrouver le caractère du second principe dans ce fait, que la transformation du travail en chaleur

peut s'effectuer complètement, mais que la transformation inverse de la chaleur en travail ne peut jamais être qu'incomplète : par là, chaque fois qu'une quantité de chaleur est transformée en travail, il faut nécessairement qu'en même temps une autre quantité de chaleur subisse une transformation correspondante, servant de compensation, par exemple le passage d'une température supérieure à une température inférieure. Cette manière de dire est exacte dans certains cas tout spéciaux ; mais prise en général elle n'atteint pas le fond des choses comme nous allons, pour une plus facile compréhension, le montrer sur un simple exemple.

Une des acquisitions les plus importantes, pour la théorie de la chaleur, liées à la découverte du principe de l'énergie, est la proposition exprimée dans l'équation (19) (§ 70) : « l'énergie interne totale d'un gaz parfait dépend uniquement de sa température et et non de son volume ». Si donc on fait détendre un gaz parfait en fournissant du travail, et si on empêche le refroidissement du gaz par l'apport simultané de chaleur prise à une source de chaleur de plus haute température, le gaz conserve avec sa température, en même temps son énergie invariable, et on peut dire que la chaleur cédée par le réservoir est *complètement* transformée en travail, sans qu'il y ait quelque part ailleurs une transformation d'énergie. Il n'y a absolument rien à objecter à cette manière de dire.

C'est seulement en examinant les choses d'autre façon, ce qui ne modifie pas leur fond physique, mais seulement leur interprétation, et sans que les faits nous soutiennent ou nous contredisent, que le principe de la « mutabilité incomplète de la chaleur en travail » sera maintenu. Il faudra pour cela recourir à l'introduction des nouvelles espèces d'énergies imaginées seulement pour les besoins de la cause en fractionnant l'énergie du gaz en plusieurs parties qui pourront ensuite dépendre uniquement du volume. Mais cette décomposition doit être faite de manière différentes pour différents cas ; par exemple, pour les transformations isothermes, tout autrement que pour les adiabatiques ; elle demande même pour des cas physiquement simples des considérations assez compliquées. Or il est dès maintenant évident qu'une définition aussi artificielle, même si elle ne renferme en elle aucune contradiction, ne pourra jamais servir à déduire un fait nouveau ; et il s'agit d'une définition de ce genre, quand on passe du premier principe de la chaleur au deuxième principe.

§ 109. — Pour faire ressortir clairement la signification du

deuxième principe, il n'y a qu'une seule méthode : il faut le rapporter à des *faits* en établissant des propositions que l'expérience puisse confirmer ou contredire. Une de ces propositions est la suivante : il n'est possible par aucun moyen, de rendre complètement réversible une transformation dans laquelle de la chaleur se produit par frottement. Dans une explication plus complète, ainsi avec les exemples empruntés aux expériences sur le frottement, instituées par JOULE et décrites au paragraphe 60, pour déterminer l'équivalent mécanique de la calorie, cette proposition deviendrait : quand les poids qui tombent ont engendré de la chaleur dans l'eau ou le mercure, par le moyen de la roue à ailettes, on ne peut imaginer aucun procédé qui rétablisse exactement dans la nature l'état initial de cette transformation ; c'est-à-dire qui ramène les poids à leur hauteur primitive, qui refroidisse convenablement le liquide, et qui ne laisse après lui subsister aucun autre changement. Qu'on y emploie des moyens artificiels quelconques, des appareils mécaniques, thermiques, chimiques, électriques, cela est absolument indifférent. La condition exprimée dans le mot « complètement » veut seulement dire que finalement l'état initial connu du phénomène de frottement se trouve partout rétabli ; et il appartient nécessairement à cette proposition que tous les matériaux et machines qui ont pu être employés se trouvent à la fin exactement dans le même état qu'au début, après qu'on en a fait usage.

Cette proposition n'est pas démontrable *a priori*, elle ne représente pas non plus une définition, mais elle contient une affirmation déterminée et qui, dans chaque cas particulier, doit être exactement précisée. Elle peut être vérifiée par des faits en instituant réellement des expériences dans la direction désignée, et ainsi il faut nécessairement qu'elle soit vraie ou fausse.

§ 110. — Une autre proposition du même genre, en étroite relation avec la précédente, est celle-ci : il n'est possible d'aucune manière de rendre complètement réversible une transformation dans laquelle un gaz se détend (comme on l'a décrit au § 68) sans fourniture de travail extérieur et sans apport de chaleur extérieure, et ainsi, avec une énergie totale constante — le mot « complètement » étant pris encore dans le même sens que plus haut. — Si on voulait faire l'expérience utile, on pourrait par exemple quand le gaz a adopté son nouvel état d'équilibre, le comprimer d'abord à son ancien volume, si on veut par l'abaissement d'un poids. Il y alors application de travail extérieur, et échauffement

simultané du gaz. Mais rien encore n'est démontré au fond ; il s'agit plutôt maintenant de ramener le gaz complètement dans son état précédent et de rétablir à sa hauteur le poids employé. Si, pour ramener le gaz à son ancienne température, on conduit la chaleur de compression à volume maintenu constant par exemple dans un réservoir de chaleur plus froid, il faudrait pour que la transformation soit complètement réversible, que la chaleur reçue soit enlevée à la source, et le poids ramené à sa hauteur originelle, sans qu'il persistât de changements par ailleurs. Or c'est exactement le problème dont on a affirmé l'insolubilité au précédent paragraphe.

§ 111. — Une troisième proposition se rapportant à ce sujet, touche à la conduction de la chaleur. Supposons qu'un corps prenne par conduction à un autre corps de température supérieure, une certaine quantité de chaleur et qu'il s'agisse seulement de renverser complètement cette transformation, c'est-à-dire de reproduire la chaleur sans qu'il persiste dans la nature des transformation dans d'autres corps. Dans la description du cycle réversible de Carnot (§ 91) on a déjà indiqué qu'en exécutant le cycle en sens inverse, on a toujours, en résumé, à enlever de la chaleur à une source de chaleur et à la transporter à une source plus froide, sans qu'il persiste quelque part ailleurs d'autres transformations que la consommation d'un certain travail et la présence dans l'une des deux sources de la quantité équivalente de chaleur. Le problème de rendre la transformation complètement inverse serait ainsi résolu si on pouvait encore enlever la chaleur énoncée en dernier lieu et gagner pour cela le travail correspondant, sans changements ailleurs ; ce qui revient encore au problème indiqué au paragraphe 109 comme irréalisable.

D'autres exemples de transformations auxquelles peuvent être appliquées les mêmes considérations, seraient fournis par la diffusion, la congélation d'un liquide surfondu, la condensation de vapeurs sursaturées, toutes les réactions explosives, et généralement tout passage d'un système à un état plus stable.

§ 112. *Définition.* — Une transformation qui ne peut être rendue réversible par aucun moyen, s'appelle « irréversible », toutes les autres sont « réversibles ». Pour qu'une transformation soit irréversible, il ne suffit donc pas qu'on ne puisse directement l'inverser, tel est le cas dans de nombreuses transformations mécaniques qui ne sont pas irréversibles (voir § 113). Mais il faut que

même en appliquant tous les agents existants dans la nature, il ne se trouve aucun moyen de rétablir, après l'achèvement de la transformation, exactement de partout l'état initial, c'est-à-dire, de ramener la nature entière dans l'état qu'elle possédait au début de la transformation. Par suite, les propositions énoncées dans les derniers paragraphes signifient que la production de chaleur par frottement, la dilatation du gaz sans travail extérieur ni chaleur extérieure, la conduction de la chaleur, etc., sont des transformations irréversibles (1).

§ 113. — Passons maintenant à la question de l'existence effective de transformations réversibles et irréversibles. Les transformations réversibles existent immédiatement en grand nombre, au moins idéalement. Ainsi sont réversibles toutes les transformations qui consistent uniquement en des états d'équilibre à la manière expliquée au paragraphe 71, et qui, par conséquent, peuvent être directement inversées dans toutes leurs parties ; ensuite, tous les phénomènes à course complètement périodique (pendule idéal, mouvement des planètes), car au bout d'une période l'état initial est rétabli partout dans toute la nature. De même toutes les transformations mécaniques exécutées avec des corps absolument rigides et des liquides absolument incompressibles, autant que les résistances de frottement peuvent être évitées, sont réversibles, car en imaginant des machines convenables, formées de guides absolument rigides, d'articulations et de tubes sans frottement, de cordons inextensibles, etc, on peut toujours faire en sorte que les systèmes transformés soient ramenés complètement à l'état primitif, sans que dans ces machines qui ne produisent jamais elles-mêmes du travail, il persiste une altération quelconque.

Quand, par exemple un liquide lourd primitivement au repos et se trouvant à des niveaux différents dans deux tubes communicants, comme cela est décrit au paragraphe 107, entre en mouve-

(1) Cette proposition, que la conduction de la chaleur est une transformation irréversible, concorde exactement avec le principe fondamental posé par R. Clausius à la base de son argumentation : « la chaleur ne peut d'elle-même passer d'un corps plus froid à un corps plus chaud. » Car ainsi que Clausius l'a fait remarquer d'une façon complète et répétée, ce principe ne veut pas du tout dire seulement que la chaleur ne passe pas directement d'un corps plus froid sur un plus chaud, cela va de soi et la définition de la température le comporte déjà. Mais il faut exprimer que de la chaleur ne peut absolument d'aucune façon, par aucun procédé imaginé d'une façon quelconque, être transportée d'un corps plus froid sur un corps plus chaud, sans qu'il persiste ensuite des changements par ailleurs (compensations). C'est seulement en vertu du sens plus étendu de cette proposition qu'il est possible d'en tirer des conclusions relatives à d'autres transformations naturelles.

ment par son propre poids, il peut en vertu de la puissance vive acquise dépasser la position d'équilibre, osciller du côté opposé, et finalement, si on suppose l'absence de tout frottement, revenir à son état initial. Alors la transformation est complètement de sens inverse et par suite se range parmi les processus réversibles.

Mais dès que le frottement entre en jeu, la réversibilité devient au moins douteuse. On ne peut même pas savoir dès l'abord s'il existe des phénomènes absolument irréversibles et pas davantage le démontrer : car à prendre les choses au pur point de vue logique, on peut bien imaginer qu'on trouve un jour un moyen tel que son emploi permettrait d'inverser complètement une transformation regardée jusqu'ici comme irréversible, par exemple dans laquelle intervient le frottement ou la conduction calorifique.

Mais on peut bien prouver – et cette preuve sera produite au prochain chapitre – que si même dans un seul cas particulier l'une des transformations désignées comme irréversibles aux paragraphes 109 et suivants était réversible en réalité, il en serait nécessairement de même pour toutes les autres dans tous les cas. En conséquence, ou bien dans leur ensemble toutes les transformations énumérées plus haut sont réellement irréversibles, ou bien, ce n'est vrai pour aucune d'elles ; c'est un dilemne, sans troisième alternative. Dans le dernier cas tout l'édifice du deuxième principe est ruiné, aucune des nombreuses relations qu'on en a déduites, dont un si grand nombre ont été confirmées aussi séparément par l'expérience, ne peut plus être regardée comme démontrée en général, et le travail de la théorie est à reprendre dès l'origine (Les prétendues preuves de l' « Energétique » ne fournissent pas d'équivalents : car, à l'examen plus serré, elles ne représentent pas autre chose que des transcriptions du point à à démontrer, ce que nous n'avons pas à exposer ici) (1). Mais c'est

(1) Dans beaucoup d'exposés on trouve le processus de conduction de la chaleur mis en parallèle avec l'abaissement d'un liquide pesant entre un niveau supérieur et un niveau inférieur : la proposition que dans un cas la chaleur passe de plus haute à plus basse température, et dans l'autre cas le liquide d'un niveau plus haut à un plus bas, est désignée comme le « deuxième principe de l'énergétique ». Cette comparaison montre d'une façon particulièrement nette la méconnaissance de la position réelle de la question. Car on néglige ici ce fait, que l'état mécanique d'un corps dépend non seulement de la situation mais aussi de la vitesse, tandis qu'au contraire l'état thermique d'un corps est déterminé seulement par la température. Un liquide pesant peut aussi bien monter que descendre ; la chaleur, elle, ne peut que « descendre ». Ainsi pris dans un sens général, ce « deuxième principe de l'énergétique » est inexact. Mais si on limite cette proposition expressément à des corps en repos, elle est, comme on l'a déjà dit plus haut, (§ 107), une conséquence du principe de l'énergie, et par suite il est tout à fait impossible d'en dériver quelque chose de nouveau.

stement en ce point que réside la valeur inhérente au deuxième incipe. Car de même que toute lacune isolée le rendrait abso-ment caduc, de même chaque vérification particulière est au néfice de l'ensemble, et prête aux conclusions sur des terrains qui raissent éloignés, la pleine signification que possède la propo-ion elle-même.

§ 114. — La signification du deuxième principe de la thermody-mique consiste en ce qu'il fournit un critérium nécessaire et ffisant pour décider si une transformation déterminée, qui se t dans la nature, est réversible ou non. Or comme la décision de tte question dépend seulement de l'existence ou de l'absence n moyen quelconque permettant d'inverser le phénomène, il git simplement de la constitution de l'état initial et de celle de tat final de la transformation et non pas du cours par ailleurs celui-ci. La question est simplement celle-ci : partant de l'état al peut-on restaurer l'état initial par un moyen quelconque, us laisser de changement persister ailleurs — ou non ?

Ainsi le deuxième principe nous donne pour toute transforma-n qui s'effectue dans la nature une relation entre ces quantités se rapportent à l'état initial et celles qui se rapportent à l'état al. Dans les transformations irréversibles, l'état final est évi-mment distingué de l'état initial par une certaine propriété, ndis que dans les transformations réversibles ces deux états sont un certain sens équivalents.

Le deuxième principe enseigne à connaître cette propriété carac-ristique des deux états : il enseigne aussi, dans le cas où deux ts d'un système sont donnés d'une façon arbitraire, à décider vance s'il est possible dans la nature de passer du premier au cond ou du second au premier, sans qu'il persiste des change-nts dans d'autres corps. Mais il faut pour cela que les deux ts soient parfaitement caractérisés, et en particulier, il faut on connaisse, outre la constitution chimique du système exa-né, encore les conditions physiques : état d'agrégation, tempé-ure, pression, dans les deux états, tout comme cela est exigé ur l'application du premier principe.

La relation fournie par le deuxième principe sera évidemment ntant plus simple que l'état final différera moins de l'état ini-l. De là provient la grande fécondité du deuxième principe pour cycles qui, si compliqués qu'ils soient d'ailleurs dans leur veloppement, fournissent cependant un état final peu différent l'état initial. Car si le système qui parcourt le cycle se trouve

à la fin de celui-ci exactement dans le même état qu'au début, on peut le laisser complètement en dehors de l'examen dans la comparaison des deux états (voir § 91).

Quant à l'expression mathématique du deuxième principe, la distinction de l'état final d'une transformation d'avec l'état initial ne peut être fournie que par une inégalité exprimant qu'une certaine quantité dépendant de l'état instantané du corps en question, possède dans l'état final une valeur plus grande (1) que dans l'état initial. Le deuxième principe de la thermodynamique dit ainsi qu'il existe dans la nature pour chaque système de corps une certaine grandeur avec la propriété, à travers toutes les transformations qui intéressent le système seul, ou bien de rester constante (dans les processus réversibles), ou bien d'augmenter de valeur (dans les processus irréversibles) Cette grandeur s'appelle l' « Entropie » du système, d'après Clausius. L'exposé du chapitre suivant a pour but de déterminer l'expression mathématique de l'entropie d'un système et d'établir les propriétés de cette expression, d'abord pour des gaz parfaits, parce que pour ceux-là seulement existe une équation caractéristique exacte, ensuite, en s'appuyant sur ce cas, on passera à toutes les autres substances.

§ 115. — Comme il n'y a en fait dans la nature aucune transformation qui ne soit pas accompagnée de frottement ou de conduction de chaleur, si le second principe de la théorie de la chaleur est exact, tous les processus naturels dans leur ensemble sont irréversibles réellement, et les processus réversibles forment seulement un cas limite d'importance considérable pour l'application aux états d'équilibre.

(1) Ou plus petite, selon la définition du signe de cette quantité.

CHAPITRE II

DÉMONSTRATION

§ 116. — Le second principe de la chaleur, tout comme le premier, est d'origine expérimentale ; on ne peut donc parler de ses démonstrations qu'autant que son contenu tout entier peut se déduire avec une certitude manifeste d'une seule proposition expérimentale simple. Par suite, nous prenons pour base la proposition suivante comme immédiatement fournie par l'expérience : « Il est impossible de construire une machine à fonctionnement périodique qui ne fasse autre chose que soulever un fardeau et refroidir une source de chaleur » (1). Une pareille machine pourrait en même temps servir de moteur et de machine à froid sans employer par ailleurs continuellement de l'énergie ou des matériaux : elle serait ainsi la plus avantageuse au monde. Il est vrai qu'elle ne serait point encore identique au *perpetuum mobile*, car elle ne crée pas du tout du travail avec rien, mais avec la chaleur qu'elle enlève au réservoir. Par suite, elle n'est pas comme le perpetuum mobile en contradiction avec le principe de l'énergie. Mais elle posséderait cependant pour l'humanité l'avantage capital du perpetuum mobile : fournir du travail sans frais. Car la chaleur contenue dans le sol terrestre par exemple, dans l'atmosphère, dans l'océan, s'offre tout comme l'oxygène de l'air, toujours en masse inépuisable, à chacun pour un emploi immédiat. Ce fait est la raison pour laquelle nous commençons par cette proposition, car, comme nous voulons en déduire le deuxième principe de la théorie de la chaleur, nous nous assurons par là la perspective de pouvoir tirer aussitôt une application d'une extrême portée pratique de tout écart qu'on viendrait à découvrir entre un phénomène naturel et le second principe. Si on venait à découvrir un phénomène quelconque qui contredirait une seule des conséquences déduites du

(1) Peu importe la température de la source : si une pareille machine est possible avec une source de chaleur de 1.000° C., elle est également possible avec une source à 0°. Pour bien le voir, il suffit d'employer un cycle de Carnot convenablement imaginé (§ 91).

deuxième principe, la contradiction devrait résider dans une fausseté de supposition faite en tout premier lieu. On pourrait, en remontant point par point la démonstration, employer ce phénomène à combiner la machine susdite.

Dans ce qui suivra, pour abréger et d'après une proposition d'Ostwald, nous nommerons cette machine un *moteur perpétuel de deuxième espèce*, attendu qu'elle est vis à-vis du deuxième principe dans la même relation que le moteur perpétuel de première espèce vis-à-vis du premier principe. Dans toutes les objections contre le deuxième principe, il faudra donc toujours maintenir que, si on ne retrouve pas une faute dans la démonstration, ces objections tendent en dernier ressort à combattre l'impossibilité du moteur perpétuel de deuxième espèce (voir § 136) (1).

§ 117. — L'impossibilité du moteur perpétuel de seconde espèce entraîne cette conséquence que la production de la chaleur par le frottement est « irréversible » (voir la définition § 112). Supposons en effet que la production de chaleur par frottement ne soit pas irréversible ; on aurait ainsi une méthode pour inverser complètement d'une certaine manière une certaine transformation qui consisterait dans la production de chaleur par frottement. Et cette méthode constituerait précisément un moteur perpétuel de deuxième espèce. Car le résultat fourni par cette méthode serait identique avec ce que doit donner le moteur perpétuel de deuxième espèce, c'est-à-dire une transformation consistant uniquement en production de travail et absorption de chaleur équivalente.

§ 118. — Il s'ensuit encore que la dilatation d'un gaz sans fourniture de travail et sans apport de chaleur est irréversible. Supposons en effet qu'on possède une méthode pour inverser complètement cette transformation, c'est-à-dire pour ramener par un certain procédé un gaz à un volume moindre, sans qu'il persiste

(1) Le point de départ adopté ici pour la démonstration du deuxième principe, concorde exactement avec celui que Clausius, ou celui que W. Thomson, ont utilisés dans le même but. Car le principe que chacun de ces savants a posé à la base de ses déductions, exprime toujours, seulement sous une forme différente, l'impossibilité de réaliser le moteur perpétuel de deuxième espèce. La forme ci-dessus a eu la préférence, simplement à cause de sa signification évidente pour l'industrie. Cependant, on n'a jusqu'à présent fourni aucune preuve convaincante du deuxième principe, qui n'ait eu le besoin de ce fondement ou d'un autre équivalent, malgré les nombreuses tentatives faites dans cette direction et je crois bien que ces tentatives ne promettent pas grand succès.

d'ailleurs aucun changement, cette méthode pourrait alors être aussitôt utilisée à la construction d'un moteur perpétuel de deuxième espèce, et cela de la façon suivante. On laisse le gaz se détendre en fournissant du travail. On redonne au gaz l'énergie qu'il a cédée ainsi, en lui fournissant de la chaleur prise à une certaine source à plus haute température, et d'après la méthode indiquée. On réduit le volume du gaz à sa valeur initiale sans qu'il subsiste par ailleurs des changements. Ce processus, répété autant de fois qu'on voudra, représente une machine à fonctionnement périodique, et qui ne fait autre chose que fournir du travail et prendre de la chaleur à la source chaude : c'est donc un moteur perpétuel de deuxième espèce.

La proposition qu'on vient de démontrer ainsi, à savoir que la détente d'un gaz sans fourniture de travail extérieur ni apport de chaleur est irréversible, va nous servir maintenant à établir le deuxième principe pour cette classe de corps dont les propriétés thermodynamiques sont connues sous tous les aspects : c'est-à-dire les *gaz parfaits*.

§ 119. — Quand on comprime ou qu'on dilate un gaz parfait avec une lenteur infinie, et qu'en même temps on lui enlève ou lui apporte de la chaleur, cédée ou empruntée à l'extérieur, alors, d'après l'équation (22) on a pour chaque portion infiniment petite de la transformation, pour l'unité de masse :

$$q = du + pdv.$$

ou bien, comme on a pour un gaz parfait, d'après (32) :

$$du = c_v dT.$$

et d'après (14) :

$$p = \frac{R}{m} \cdot \frac{T}{V}$$

$$q = c_v dT + \frac{R}{m} \cdot \frac{T}{V} dv.$$

Si donc le changement d'état se fait adiabatiquement, $q = 0$ et l'intégration de l'équation comme au paragraphe 88 montre que la fonction

$$c_v LT + \frac{R}{m} Lv.$$

reste constante. Donnons donc à l'expression :

$$s = c_v LT + \frac{R}{m} Lv + C^{te} \qquad (51)$$

d'après CLAUSIUS, le nom d'*entropie* de l'unité de masse du gaz

définie à une constante additive près, laquelle peut être fixée arbitrairement par le choix d'un état zéro, et par suite :

$$S = Ms = M\left(c_v LT + \frac{R}{m} Lv + C^{te}\right) \qquad (52)$$

étant l'entropie de la masse M du gaz, celle-ci reste constante dans le changement d'état adiabatique particulier qu'on a décrit.

§ 120. — L'apport de chaleur fait varier l'entropie du gaz ; et, dans le cas examiné, comme on a :

$$dS = M\left(c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{m} \frac{dv}{v}\right) = M \frac{du + pdv}{T} \qquad (53)$$

de la quantité :

$$dS = M \frac{q}{T} = \frac{Q}{T} \qquad (53\,a)$$

elle croît donc, ou décroît, selon qu'on fournit ou qu'on enlève de la chaleur.

Il faut cependant ajouter ici une remarque surtout en présence de cette vue qu'on a fait récemment prévaloir et suivant laquelle le partage de la chaleur apportée Q en les deux facteurs T et dS serait une propriété générale de la chaleur ; c'est que la dernière équation (53 *a*) n'a pas du tout une valeur générale, mais elle s'applique seulement quand le travail extérieur fourni par le gaz dans son changement d'état possède la valeur pdV. Car la relation (53) s'applique d'une façon tout à fait générale à tout processus qui amène le gaz à la température $T + dT$ et au volume $V + dV$, puisqu'elle constitue seulement une autre forme mathématique pour la définition de l'entropie donnée dans (52). Elle s'applique aussi, par exemple, quand le gaz, comme dans la transformation décrite au paragraphe 68, est amené à un nouvel état d'équilibre, sans fourniture de travail extérieur, à la même température T et sous le volume plus grand $V + dV$.

Au contraire, l'équation :

$$Q = dU + pdV$$

n'est pas toujours applicable, mais en général on doit la remplacer par cette autre :

$$Q + A = dU$$

où A, le travail extérieur appliqué, peut prendre toute valeur entre certaines limites. Ainsi par exemple, A est $= 0$ quand le gaz se détend sans fourniture de travail extérieur. Alors $Q = dU$, et l'équation $Q = T.dS$ n'est plus exacte.

§ 121. — Prenons deux gaz qui peuvent réciproquement se communiquer de la chaleur par conduction, mais qui peuvent en général se trouver sous des pressions différentes. Si on entreprend avec l'un de ces gaz, ou avec tous deux, une variation de volume quelconque, mais pouvant s'inverser, et si on veille en même temps à ce que les températures des gaz s'égalisent à chaque instant par conduction sans aucun échange de chaleur avec l'extérieur, alors d'après l'équation (53) on a pour le premier gaz pour chaque élément de temps de la transformation :

$$dS_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

De même pour le deuxième gaz :

$$dS_2 = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Mais d'après l'hypothèse, on a :

$$T_1 = T_2 \quad \text{et} \quad Q_1 + Q_2 = 0.$$

Par suite :

$$dS_1 + dS_2 = 0,$$

ou bien pour un changement fini d'état :

$$S_1 + S_2 = C^{te}. \tag{54}$$

La somme des entropies des deux gaz reste ainsi constante dans le changement d'état décrit.

§ 122. — Tout processus de ce genre exécuté avec les deux gaz est manifestement réversible dans toutes ses parties, attendu qu'il peut être directement pratiqué en sens inverse, sans laisser derrière lui dans les autres corps des altérations quelconques. De là résulte cette proposition, qu'il est toujours possible d'amener les deux gaz d'un état donné tout à fait arbitraire, par un processus réversible, à un autre état quelconque assigné d'avance, sans qu'il persiste dans d'autres corps des changements, pourvu que la somme des entropies des deux gaz dans les deux états soit la même (1). La preuve de cette proposition sera fournie comme il

(1) Ces états des deux gaz étant donnés d'ailleurs arbitrairement, les gaz ne posséderont pas en général dans l'un des états la même énergie totale que dans l'autre état. Alors le transport des gaz d'un état à l'autre est en tout cas associé à une dépense ou à un gain d'énergie étrangère. Mais cette énergie étrangère n'apporte en soi aucune difficulté ; car nous pouvons toujours nous la représenter comme du travail mécanique, produit par l'élévation ou l'abaissement du poids. Or les poids changent seulement de position, et non d'état intérieur ; ainsi il ne persiste jamais en eux des changements, puisque tous les processus purement mécaniques sont en général absolument réversibles (§ 118).

suit : soit donné l'état initial par les valeurs T_1 et T_2 des tempér tures et v_1 et v_2 des volumes spécifiques des deux gaz ; le deuxièn état est donné par les mêmes lettres accentuées : T_1', T_2' et v_1', v On suppose que :

$$S_1 + S_2 = S_1' + S_2'. \qquad (5$$

Amenons alors le premier gaz, par une compression ou une dil tation adiabatique et pouvant s'inverser, jusqu'à la température T établissons alors avec le deuxième gaz une communication condu sant la chaleur, et comprimons ou dilatons le premier gaz ave une lenteur infinie. Alors de la chaleur va passer, par conductio et avec une lenteur infinie, du premier gaz au second gaz, o inversement ; l'entropie du premier gaz varie et on peut faire e sorte que cette entropie prenne la valeur S_1'. Mais dans le proces sus décrit, d'après (54) la somme des entropies des deux gaz es restée constante et égale à $S_1 + S_2$: par suite l'entropie du second gaz est devenue égale à :

$$(S_1 + S_2) - S_1'.$$

c'est-à-dire à S_2', d'après l'hypothèse (55).

Séparons maintenant de nouveau les deux gaz et traitons cha cun adiabatiquement et d'une façon réversible, jusqu'à ce qu'ils prennent les températures T_1' et T_2' respectivement. Les volume spécifiques seront alors v_1' et v_2' ; et l'état demandé se trouve atteint.

Le processus qu'on vient de décrire est réversible dans toute ses parties, et il ne subsiste aucun changement dans d'autres corps (1) et, en particulier, il n'y a eu dans l'entourage ni perte ni gain de chaleur (2) ; les conditions du problème imposé sont ainsi toutes remplies, et la proposition annoncée est démontrée.

§ 123. — On démontre aisément une proposition analogue pour un nombre quelconque de gaz. Il est toujours possible d'amener un système de n gaz d'un état donné quelconque, par une trans formation réversible, à un autre état assigné quelconque, sans qu'il persiste des changements dans d'autres corps ; pourvu que la somme des entropies de tous les gaz soit la même dans les deux états ; c'est-à-dire si :

$$S_1 + S_2 + \ldots + S_n = S_1' + S_2' + \ldots + S_n'. \qquad (56)$$

(1) Car la fourniture des travaux mécaniques nécessaires peut se faire par l'élévation ou l'abaissement de poids invariables, il n'y a ainsi aucun change ment interne.

(2) Ni variations de densité, car on peut imaginer que les réservoirs à gaz se trouvent dans un espace vide.

Car, en combinant successivement par paires les gaz du système, on peut, au moyen des transformations décrites au paragraphe précédent, amener à la valeur désirée d'abord l'entropie du premier gaz, ensuite celle du second, ensuite celle du troisième, jusqu'à celle du $(n-1)^{\text{ème}}$ gaz inclusivement. Or, pour chacun des changements d'état effectués en particulier à la suite l'un de l'autre, la somme des entropies de tous les gaz est restée constante, si donc les entropies des $n-1$ premiers gaz ont pris leurs valeurs désirées S_1', S_2' ... S_n', l'entropie du $n^{\text{ème}}$ gaz prend nécessairement la valeur :

$$(S_1 + S_2 + \ldots S_n) - S_1' - S_2' - \ldots - S_n' - 1,$$

c'est-à-dire, d'après (56), la valeur demandée S_n'. Ainsi on peut donc amener individuellement chaque gaz à l'état demandé par un traitement adiabatique réversible, et le problème est complètement résolu. Si nous donnons à la somme des entropies de tous les gaz le nom d'entropie du système tout entier, nous pourrons dire : quand le système des gaz possède la même valeur d'entropie dans deux états différents, le système peut-être amené d'un état à l'autre par un processus réversible, sans qu'il persiste de changements dans d'autres corps.

§ 124. — Introduisons alors la proposition démontrée au paragraphe 118, à savoir : la détente du gaz parfait sans fourniture de travail extérieur, ni apport de chaleur, est irréversible, ou ce qui revient au même, que le passage d'un gaz parfait à un état de volume supérieur et de même température, sans actions extérieures, comme on l'a décrit au paragraphe 68, est irréversible. D'après la définition (52), à un tel passage correspond un accroissement de l'entropie du gaz. Il s'ensuit aussitôt qu'il *est absolument impossible de diminuer l'entropie d'un gaz parfait sans qu'il persiste des changements dans d'autres corps.* S'il y avait en effet un procédé pour réaliser pareil programme, on pourrait inverser complètement la détente irréversible d'un gaz parfait, de la manière suivante : après que le gaz s'est détendu sans actions extérieures et a adopté son nouvel état d'équilibre, on réduirait d'abord par le procédé admis l'entropie du gaz jusqu'à sa valeur primitive, sans que persiste un changement dans d'autres corps, et ensuite on rétablirait par une transformation adiabatique réversible, pendant laquelle l'entropie du gaz reste constante, la température primitive, et aussi par là-même le volume primitif. Ainsi la première détente aurait été complètement reprise en sens

inverse (1), et par suite, d'après le paragraphe 118, le moteur perpétuel de deuxième espèce serait réalisé.

§ 125. — Il en est de même pour deux, ou un nombre quelconque de gaz parfaits. Il n'existe dans la nature entière aucun moyen de réduire l'entropie d'un système de gaz parfaits, sans qu'il persiste des changements dans d'autres corps. Car tout dispositif qui pourrait fournir un tel service, qu'il soit mécanique, thermique, chimique ou électrique, pourrait à son tour être employé à réduire l'entropie d'un gaz unique sans laisser après lui de changements dans d'autres corps.

Supposons que l'entropie du système, ou la somme des entropies de tous les gaz, passe d'une façon quelconque, de l'état où les entropies ont les valeurs $S_1, S_2 \ldots S_n$ à un autre état où elles ont les valeurs $S_1', S_2', \ldots S_n'$, et qu'on ait ;

$$S_1' + S_2' + \ldots + S_n' < S_1 + S_2 + \ldots + S_n, \qquad (57)$$

sans qu'il soit resté de changements dans d'autres corps. Alors, d'après la proposition démontrée au paragraphe 123, on pourrait toujours, au moyen d'une transformation réversible, sans laisser de changements dans d'autres corps, amener le système dans un état quelconque dans lequel la somme des entropies possède la valeur $S_1' + S_2' + \ldots + S_n'$; en conséquence, également dans un état où le premier gaz possède l'entropie S_1, le deuxième, l'entropie S_2, ... le $(n-1)^{\text{ème}}$, l'entropie S_{n-1} et le $n^{\text{ième}}$ gaz aurait par suite l'entropie :

$$(S_1' + S_2' + \ldots + S_n') - S_1 - S_2 - \ldots - S_{n-1}, \qquad (58)$$

cela fait, tous les gaz jusqu'au $n^{\text{ième}}$ peuvent être individuellement ramenés à leur état primitif par le moyen de transformations adiabatique réversibles. Seul, le $n^{\text{ième}}$ gaz possède l'entropie (58), et celle-ci, d'après l'hypothèse (57), est plus petite que l'entropie primitive S_n. Ainsi, au total, l'entropie du $n^{\text{ième}}$ gaz a diminué sans qu'il soit resté dans d'autres corps des changements quelconques (2) et nous avons déjà démontré aux précédents paragraphes, que cela est impossible. Ainsi se trouve démontrée la proposition générale énoncée au début du présent paragraphe, et nous pouvons y rattacher immédiatement ce qui suit.

(1) L'absence persistante d'un travail mécanique découle du premier principe de la Thermodynamique, car avec l'état primitif du gaz se trouve également rétablie son énergie originelle.

(2) L'élévation et la descente de pièces pesantes ne sont pas des changements internes ; voir les remarques au paragraphe 122.

§ 126. — Quand un système de gaz parfaits a passé d'une manière quelconque qui peut être même tout à fait inconnue, dans un autre état quelconque sans avoir laissé de changements dans d'autres corps, l'entropie du système dans l'état final n'est jamais plus petite que dans l'état initial, elle est donc ou supérieure ou, au cas limite, égale à sa première valeur. Autrement dit : la variation totale d'entropie produite par la transformation est : $\geqq 0$. Dans le cas de l'inégalité, la transformation est irréversible ; dans le cas de l'égalité, elle est réversible.

L'égalité des entropies dans les deux états ne forme donc pas seulement comme au paragraphe 123 une condition suffisante : mais c'est en même temps la condition nécessaire pour la réversibilité complète du passage d'un état à l'autre, pour le cas où il ne doit rester aucun changement dans d'autres corps.

§ 127. — Cette proposition possède une portée considérable ; car on n'a fait expressément aucune hypothèse restrictive sur la manière dont le système de gaz arrive à l'état final. Aussi la proposition possède toute sa valeur non seulement pour des transformations dont le cours est lent et simple, mais encore pour des transformations physiques et chimiques aussi compliquées qu'on voudra, pourvu qu'à la fin de celles-ci il ne reste aucun changement dans aucun corps en dehors du système.

Il ne faut pas croire que l'entropie d'un gaz n'a de valeur que pour les états d'équilibre. Du moment qu'on peut seulement admettre dans une masse de gaz animée d'un mouvement quelconque, que chaque particule assez petite de la masse est homogène et peut prendre une température déterminée, il faut aussi lui attribuer encore d'après (52) une valeur déterminée de l'entropie dans laquelle M sera la masse, v l'inverse de la densité et T la température de la particule. La somme de toutes ces masses particulaires où v et T peuvent varier de particule à particule, fournit alors l'entropie de toute la masse gazeuse dans l'état en question ; et la proposition reste valable. L'entropie de tout le gaz doit croître à chaque instant pour une variation quelconque d'état, pourvu qu'il ne se soit produit aucun changement dans les autres corps. La vitesse des particules gazeuses n'a, comme on le voit, absolument pas d'influence sur la valeur de l'entropie, tout comme la hauteur de la particule regardée comme pesante au-dessus d'un plan horizontal déterminé (1).

(1) Quand le mouvement du gaz est trop tumultueux pour qu'on puisse y définir une température et une densité, la définition donnée pour l'entropie

§ 128. — Les lois qu'on a déduites jusqu'à présent pour les gaz parfaits, peuvent se transporter tout à fait de même à des substances quelconques. La seule différence qui existe est qu'on ne peut pas en général assigner l'expression de l'entropie en grandeurs finies pour un corps quelconque, parce que l'équation caractéristique est généralement inconnue. Cependant on peut prouver toujours — et c'est là le seul point décisif — que même pour d'autres corps quelconques, il existe réellement une fonction avec les propriétés caractéristiques de l'entropie.

Imaginons, exécuté avec un corps homogène quelconque de l'espèce que nous avons examinée aux paragraphes 67 et suivants, un certain cycle, réversible ou irréversible, qui ramène ainsi le corps exactement à son état primitif. Les actions extérieures sur le corps consisteront en fourniture de travail et en apport ou soustraction de chaleur, par le moyen d'un nombre quelconque de sources de chaleur convenables. A la fin de la transformation, il n'est pas resté de changements dans le corps, mais seulement les sources de chaleur ont eu leur état changé. Nous admettons maintenant, comme supports de la chaleur dans les sources, uniquement des gaz parfaits qui peuvent être maintenus par exemple sous volume constant ou sous pression constante, mais qui en tout cas ne seront soumis qu'à des changements réversibles de volume. D'après la dernière proposition démontrée, la somme des entropies de tous les gaz ne peut pas avoir diminué, puisque à la fin de la transformation, il n'est resté de changement dans aucun autre corps, pas même dans celui qui a accompli le cycle.

Désignons par Q la quantité de chaleur cédée par l'une des sources au corps pendant un temps infiniment petit, T la température de la source au même instant (1) : la variation d'entropie de la source survenue dans cet instant est, d'après l'équation (53) :

$$-\frac{Q}{T}$$

et par suite, la variation d'entropie survenue au cours de tous les instants, pour toutes les sources :

$$-\Sigma\frac{Q}{T}$$

perd ici naturellement son sens. Mais dans ce cas en se plaçant au point de vue de la théorie cinétique des gaz, comme l'a montré Boltzmann, on donne une autre définition de l'entropie qui possède un sens plus général encore, et qui pour les états stationnaires ou presque stationnaires se réduit à la forme ordinaire.

(1) La température du corps au même instant se trouve ici sans aucune influence.

et on a d'après le § 126 la condition :

$$-\Sigma\frac{Q}{T}\geqq 0$$

ou

$$\Sigma\frac{Q}{T}\leqq 0.$$

C'est sous cette forme que CLAUSIUS a énoncé pour la première fois le deuxième principe.

Une autre condition pour la transformation examinée nous est fournie par le premier principe, car pour chaque instant de la transformation, on a d'après l'équation (17) § 63 :

$$Q + A = dU$$

où U désigne l'énergie du corps et A, le travail extérieur appliqué contre lui dans l'élément de temps.

§ 129. — Supposons plus spécialement que la pression extérieure soit à chaque instant égale à la pression p du corps imaginé en repos. Le travail extérieur, d'après (20), devient :

$$A = -pdV$$

d'où il suit

$$Q = dU + pdV.$$

Soit de plus la température de chaque source de chaleur, à l'instant où elle entre en fonctionnement, exactement égale à la température instantanée du corps ; le cycle est alors réversible, et l'inégalité du deuxième principe se change en l'équation :

$$\Sigma\frac{Q}{T} = 0$$

ou bien, en substituant la valeur de Q :

$$\Sigma\frac{dU + pdV}{T} = 0.$$

Dans cette équation interviennent seulement des quantités qui se rapportent à l'état du corps lui-même. On peut donc interpréter celle-ci sans avoir recours à des sources de chaleur. Elle contient la proposition qui suit.

§ 130. — Quand, par un traitement convenable, on fait parcourir à un corps une série d'états d'équilibre qui se succèdent d'une façon continue (§ 71), et que finalement on le ramène à l'état initial, la différentielle :

$$\frac{dU + pdV}{T}$$

intégrée pour toutes les variations d'état, donne la valeur 0. Il

s'ensuit immédiatement que, si on ne continue pas le changement d'état jusqu'au rétablissement de l'état initial (1), mais si on reste arrêté à un état quelconque (2) la valeur de la somme :

$$\int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} \tag{59}$$

dépend uniquement de l'état final (2) et de l'état initial (1), mais non pas du trajet de 1 à 2. Car, supposons deux séries différentes de changements d'états conduisant de 1 à 2 (par exemple, les courbes α et β de la figure 2, § 75). On peut alors combiner ces deux séries en un cycle infiniment lent ; l'une des courbes, α, sert à aller de 1 à 2, la deuxième, β, sert pour revenir de 2 à 1. Mais alors, d'après ce qu'on a démontré plus haut, la somme étendue sur tout le cycle :

$$\int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} + \int_2^1 \frac{dU + pdV}{T} = 0,$$

c'est-à-dire que la première intégrale est justement égale et de sens contraire à la deuxième, ce qui justifie la proposition avancée.

L'expression (59), avec les propriétés démontrées, s'appelle d'après Clausius, l'entropie du corps à l'état 2, rapportée à l'état 1, choisi comme état zéro. L'entropie d'un corps dans un état déterminé est ainsi, de même que l'énergie, déterminée à une constante additive près, qui dépend du choix de l'état zéro.

Désignons encore l'entropie par S, nous avons :

$$S = \int \frac{dU + pdV}{T}$$

ou ce qui revient au même :

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \tag{60}$$

et en rapportant à l'unité de masse :

$$ds = \frac{du + pdv}{T} \tag{61}$$

Pour un gaz parfait on retrouve la valeur connue (51). Et on peut de même pour tout autre corps, quand on connaît son énergie $U = Mu$, et son volume $V = Mv$ par exemple sous forme de fonctions de T et v, déterminer immédiatement par intégration l'expression de l'entropie (voir § 254). Mais comme cependant ce n'est complètement le cas pour aucune autre substance, il faut en général se contenter de l'équation différentielle. Pour établir le deuxième principe, aussi bien que pour de nombreuses applications qu'on en peut faire, il suffit de savoir que cette équation différen-

tielle contient réellement la définition sans ambiguïté de l'entropie.

§ 131. — Après ce préambule, on peut parler de l'entropie d'une substance quelconque ainsi que de celle d'un gaz parfait, comme d'une quantité finie déterminée toujours par les valeurs instantanées de la température et du volume, même quand la substance subit des variations quelconques réversibles ou irréversibles. L'équation différentielle (61) est valable pour ds, tout comme on l'a fait déjà remarquer (§ 120) pour un gaz parfait, dans une variation d'état quelconque réversible ou irréversible. Cet emploi de l'idée d'entropie ne doit pas faire croire à une contradiction avec le mode de déduction de cette quantité. La mesure de l'entropie dans chaque état d'un corps se fait au moyen d'une transformation réversible qui transporte le corps de son état instantané à l'état zéro ; mais cette transformation idéale n'a rien à faire avec les changements d'états que le corps a subis ou va subir en réalité.

Au contraire, il faut dire expressément que l'équation différentielle (60) exprimant $d\mathrm{S}$ est valable seulement pour des variations de la température et du volume, mais non pour des variations de la masse ou de la composition chimique du corps. Car les variations de ce dernier genre ne sont absolument pas intervenues dans la définition de l'entropie.

Enfin, pour abréger, la somme des entropies de plusieurs corps, sera pour nous l'entropie du système de tous ces corps. Il résulte de là encore que, de même que plus haut, (§ 127), pour les gaz parfaits, l'entropie d'un corps en mouvement et de température inégale dans ses diverses parties s'obtient en sommant tous les éléments de masse isolés, tant qu'on peut admettre à l'intérieur de chaque élément de masse infiniment petit, l'uniformité de température et de densité, tandis qu'au contraire la vitesse et la pesanteur n'entrent pas du tout dans l'expression de l'entropie.

§ 132. — Nous venons d'établir l'existence et la valeur de l'entropie pour un état quelconque d'un corps : il n'y a donc pas la moindre difficulté à transporter à tout système de corps la preuve que nous avons donnée seulement pour les gaz parfaits et qui commence au paragraphe 118. On trouve, comme au paragraphe 119, que dans la dilatation ou la compression adiabatiques d'un

corps, son entropie reste constante, tandis qu'au contraire pour un apport de chaleur venue du dehors l'entropie se monte à :

$$dS = \frac{Q}{T} \qquad (62)$$

relation qui cependant comme on l'a montré paragraphe **120** pour les gaz parfaits, n'a de valeur que si la variation de volume du corps se fait de façon réversible. On trouve encore, comme au paragraphe **121**, que dans la détente ou la compression réversibles de deux corps à une température commune, lesquels échangent de la chaleur par conduction seulement entre eux et non avec le dehors, la somme des entropies reste constante. Et sur cette proposition viennent se rattacher de même les considérations correspondantes (1), de telle sorte que nous pouvons nous arrêter et énoncer tout de suite le résultat général : *Il est impossible de toute manière de diminuer l'entropie d'un système sans laisser subsister des changements dans d'autres corps.* Quand donc un système quelconque de ce corps a passé dans un autre état d'une façon quelconque, par des changements physiques ou chimiques arbitraires, sans laisser de changements dans d'autres corps, l'entropie du système est à l'état final soit supérieure, soit dans le cas limite, égale à ce qu'elle était dans l'état initial. Dans le premier cas la transformation est irréversible, elle est réversible, dans le second.

§ **133**. — La restriction, jusqu'ici toujours nécessaire, à savoir qu'il n'est resté dans d'autres corps aucun changement, peut être écartée simplement en faisant entrer dans le système tous les corps qui ont pu souffrir quelques altérations. Et alors la proposition s'énonce ainsi : *Dans toute transformation naturelle, physique ou chimique, effectuée, la somme des entropies de tous les corps intéressés à quelque titre par ce changement reçoit un accroissement.* Au cas limite, pour des transformations réversibles, cette somme reste la même. C'est là l'expression la plus générale du deuxième principe de la théorie de la chaleur.

§ **134**. — De même que l'impossibilité du perpetuum mobile de première espèce nous conduit au premier principe, celui de la

(1) Relativement à l'extension à des substances quelconques de la proposition démontrée au paragraphe 124 pour un gaz parfait, il se présente quelque difficulté pour le cas d'une substance incompressible ; celle-ci ne pouvant changer son volume, et par suite se trouvant incapable d'une dilatation réversible. Mais la preuve peut facilement s'étendre à ce cas, en faisant appel à un gaz parfait qu'on mettra en communication conductrice de chaleur avec la substance, et on fera varier ainsi de façon convenable l'entropie de la substance.

conservation de l'énergie, de même l'impossibilité du perpetuum mobile de seconde espèce nous a conduit au deuxième principe, dont le nom convenable sera ainsi : *principe de l'accroissement de l'entropie* (1). Dans des cas particuliers, ce principe peut recevoir d'autres formes, qui ont quelques avantages pour l'emploi pratique, particulièrement dans les processus isothermes et isobares. Nous apprendrons à connaître ces formes au chapitre suivant. Cependant il faut faire expressément remarquer ici que la forme qu'on vient de donner est, de toutes, la seule qui peut s'énoncer sans restriction pour tout processus fini quelconque, et qu'ainsi l'irréversibilité d'un processus ne possède pas d'autre mesure générale que la valeur de l'accroissement de l'entropie. Toute autre forme du deuxième principe, ou bien ne s'applique qu'à des changements d'état infiniment petits, ou bien, quand on l'étend à des changements finis d'état, suppose une condition extérieure spéciale, qui s'impose au cours de la transformation. On verra aux paragraphes 140 et suivants plus de détails sur ce point.

On a cherché fréquemment la valeur du deuxième principe dans une « dissipation de l'énergie » cependant cette définition qui se rattache à la transformation irréversible de la conduction et du rayonnement thermiques, ne représente qu'un côté de la question. Il y a des transformations irréversibles dont l'état final présente exactement les mêmes formes diverses d'énergie que l'état initial, ainsi par exemple la diffusion de deux gaz parfaits (§ 238), ou la dilution ultérieure d'une solution très diluée. Une transformation de ce genre n'est accompagnée ni d'un passage sensible de chaleur, ni d'un travail extérieur et absolument d'aucune transformation appréciable d'énergie (2). Elle se produit simplement parce qu'elle correspond à une augmentation notable d'entropie (3). Pas plus qu'on ne peut parler d'une énergie dissipée, et pas mieux on ne peut en général parler d'un « travail perdu » comme d'une

(1) Si le premier principe s'exprime par une égalité, et le second seulement par une inégalité, cela provient du fait suivant : l'expression de l'impossibilité du perpetuum mobile de première espèce est susceptible d'inversion : c'est-à-dire qu'il est absolument impossible de créer et de détruire du travail, tandis qu'au contraire l'expression de l'impossibilité du moteur perpétuel de deuxième espèce ne permet pas d'inversion, car il est très bien possible de construire une machine qui ne fasse autre chose que consommer du travail et échauffer en conséquence un réservoir de chaleur.

(2) Tout au moins quand on s'en tient à la définition de l'énergie donnée au paragraphe 56, et qu'on n'introduit pas des énergies nouvelles pour les besoins de la cause.

(3) Dans ce cas on pourrait parler d'une dissipation de la matière, plus justement que d'une dissipation d'énergie.

mesure déterminée de l'irréversibilité. Cela n'est possible que dans les transformations isothermes (§ 143).

§ 135. — CLAUSIUS a résumé le premier principe de la théorie de la chaleur *en disant que l'énergie de l'univers reste constante*, et le second, *en ce que l'entropie* de l'univers tend vers un maximum. Mais on a objecté là contre avec raison, que cela n'a aucun sens de parler d'une façon absolue de l'énergie ou de l'entropie de l'univers, car il n'est pas possible de définir d'une façon bien déterminée une grandeur de ce genre. Cependant il n'est pas difficile de donner aux propositions de CLAUSIUS une formule qui leur laisse très bien un sens, et qui mette plus nettement en lumière ce qui en elles est caractéristique, et ce que CLAUSIUS a, par elles, manifestement voulu dire.

L'énergie de tout système de corps varie en proportion des actions qui sont exercées de l'extérieur sur ce système, et elle reste constante seulement si on exclut toutes actions extérieures. Mais comme, à prendre strictement les choses, un système est toujours soumis à des actions extérieures, car il est impossible de réaliser dans la nature un isolement absolu, alors au sens strict, il y a dans certaines conditions une constance approximative mais jamais absolue, de l'énergie d'un système fini. Plus on augmente l'étendue spatiale du système, et plus en général les actions extérieures tendent à perdre de l'importance vis-à-vis de la grandeur de l'énergie du système et des variations de ses diverses parties (voir § 66). Car les actions extérieures sont de l'ordre de grandeur de la surface, et l'énergie du système est de l'ordre de grandeur du volume (1).

Pour les très petits systèmes (éléments de volume) c'est précisément l'inverse pour la même raison. Ici les actions extérieures prédominent de façon que l'énergie du système peut être négligée devant chaque action extérieure isolée. On fait fréquemment usage de cette proposition, par exemple dans la théorie de la conductibilité thermique pour établir les conditions limites.

Dans le cas décrit ici on pourra dire encore : plus le système est supposé étendu dans l'espace et plus en général son énergie tend à devenir constante. On commettra une faute assez faible déjà si on suppose constante l'énergie de notre système solaire ; et une faute encore moindre si on fait de même pour la totalité du système des étoiles fixes que nous connaissons : et dans ce sens cette pro-

(1) Cette proposition possède une valeur tout à fait générale pour tous les phénomènes physiques pourvu qu'on supprime toutes les actions à distance immédiates.

position que l'énergie de l'univers reste constante possède bien une signification effective (1).

C'est de façon toute semblable qu'il faut entendre la proposition de l'augmentation constante de l'entropie dans l'univers. Plus un système est étendu et moindre sera l'erreur relative qu'on commettra en général, en exprimant la proposition que l'entropie du système augmente, abstraction totalement faite de tous les changements qui se produisent en dehors du système. Mais il ne peut pas du tout être question, au sens physique, d'un maximum de l'entropie de l'univers.

§ 136. — Pour terminer, examinons brièvement la question de déterminer dans leur racine les limites de la valeur du deuxième principe (2). Si on pose quelques limites au deuxième principe de la théorie de la chaleur, comme le veulent présentement encore de nombreux expérimentateurs et philosophes, on peut cependant en tout cas affirmer pour l'avenir que leur existence ne peut être établie que soit par une inexactitude de notre point de départ : l'impossibilité du perpétuum mobile de deuxième espèce, soit dans un défaut de notre raisonnement. Déjà au début de l'établissement de notre preuve (§ 116), nous avons reconnu que la première objection est justifiée ; et aucune argumentation n'en peut triompher. Mais la deuxième objection paraît vaine après examen plus approfondi : d'après elle, on accorde bien en effet l'impossibilité pratique de construire un perpetuum mobile de seconde espèce, mais non pas l'impossibilité absolue du problème, parce que nous ne sommes pas toujours à même avec nos moyens expérimentaux limités, d'utiliser d'une façon pénétrante les transformations idéales supposées dans la marche de la démonstration pour réaliser la construction d'un perpetuum mobile de seconde espèce. Il serait en effet tout à fait absurde d'admettre que la valeur du deuxième principe dépendît d'une façon quelconque de la plus ou moins grande habileté du physicien ou du chimiste à observer et à expérimenter. Le contenu du deuxième principe n'a donc rien à

(1) Ceci peut se formuler analytiquement de la façon suivante : soit E l'énergie totale, qui existe dans un espace très grand et déterminé R; l'équation est :

$$\lim_{R=\infty} \frac{1}{E} \frac{dE}{dt} = 0.$$

C'est-à-dire la grandeur LE varie d'autant moins avec le temps que R est choisi plus grand, et tend indéfiniment à devenir constante.

(2) Les considérations suivantes expliquent la signification du deuxième principe seulement, cela va sans dire, dans la mesure où cette signification est examinée au point de vue gardé dans cet ouvrage et évitant toutes les hypothèses atomiques.

faire avec l'expérimentation : il a le sens propre que voici : « Il y a dans la nature une quantité qui varie toujours en un sens unique dans toutes les transformations dont la nature est le siège. » Cette proposition, énoncée avec cette généralité, est ou exacte ou fausse, mais elle reste ce qu'elle est, sans avoir de rapport avec l'existence ou l'absence sur terre d'êtres qui pensent et sachent faire des mesures, ou s'ils existent, avec la question de savoir s'ils peuvent contrôler plus exactement que nous le faisons présentement les particularités des transformations physiques ou chimiques, avec une ou deux décimales ou bien avec cent décimales.

Les limites de cette proposition, s'il en existe, ne peuvent nécessairement subsister que sur le terrain où son contenu lui-même réside, c'est-à-dire dans la nature observée, et non pas dans les hommes observateurs. Rien n'y est changé par le fait que, pour dériver ce principe, nous nous servons d'acquisitions expérimentales humaines : c'est absolument la seule méthode à notre portée pour connaître les lois de la nature. Celles-ci une fois connues, il faut leur reconnaître l'indépendance, autant que nous pouvons dire qu'il existe une loi naturelle indépendante d'êtres pensants. Et celui qui n'y consentirait pas devrait absolument nier la possibilité d'une science de la nature.

Il en est absolument de même avec le premier principe. La plus immédiate parmi les preuves générales du principe de l'énergie est bien constituée pour la majorité des physiciens sans préventions par l'impossibilité effective de réaliser le perpetuum mobile de première espèce. Aujourd'hui, à peine même pourra-t-on trouver quelqu'un qui établisse un parallèle entre la valabilité du principe de l'énergie et le degré d'exactitude des preuves expérimentales de cette proposition d'expérience générale. De même, le temps viendra, sans doute, où le principe de l'accroissement de l'entropie sera bien accepté par quelques métaphysiciens comme ayant sa valeur *à priori*, sans rapport avec l'art humain de l'expérimentation. Mais jusque-là, il n'y aura, aussi bien pour le partisan que pour l'adversaire du deuxième principe, aucune arme utile dans la lutte à propos de la valeur générale de ce principe, autre que l'effort inlassable à poursuivre le contenu effectif de cette proposition jusque dans ses plus extrêmes conséquences, et à faire paraître chacune de celles-ci convenablement formulée, devant le tribunal de la plus haute instance : l'expérience. Quelle que puisse être la décision qui s'ensuivra, nous retirerons en tout cas de cette tactique sûrement un bénéfice permanent, parce que nous servirons ainsi le but principal de toute recherche naturelle qui est l'enrichissement de notre science des faits.

CHAPITRE III

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

§ 137. — La première application que nous ferons du principe de l'entropie, mis sous sa forme la plus générale dans le précédent chapitre, concerne le cycle réversible de Carnot pour un gaz parfait entre deux réservoirs de chaleur, décrit complètement au paragraphe 90 : mais cette fois-ci au lieu d'employer un gaz parfait, nous l'exécuterons avec un système tout à fait quelconque, duquel ne seront pas même exclues les réactions chimiques, pourvu qu'elles soient seulement réversibles. Comme nous renvoyons pour les dénominations, etc., à ce qui a été dit alors, nous pouvons exprimer aussitôt le résultat ici.

Le premier principe exige pour le cycle que la quantité de chaleur Q_2 fournie par le réservoir le plus chaud soit équivalente à la somme des travaux fournis par le système $A' = -A$ et de la quantité de chaleur reçue par le réservoir le moins chaud : $Q_1' = -Q$, et ainsi, comme dans (42) :

$$Q_2 = A' + Q_1',$$

ou :

$$Q_1 + Q_2 + A = 0. \tag{63}$$

Le deuxième principe exige pour la réversibilité de la transformation que tous les corps qui à la fin de cette transformation offrent des changements internes quelconques — et ce sont ici seulement les deux réservoirs de chaleur — possèdent la même somme d'entropie qu'au début. Or la variation d'entropie du premier réservoir est d'après (62) :

$$\frac{Q_1'}{T_1} = -\frac{Q_1}{T_1}, \quad \text{celle du second :} \quad -\frac{Q_2}{T_2}, \tag{64}$$

et aussi la somme est :

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{65}$$

Et de là résulte, en tenant compte de (63) :

$$Q_1 : Q_2 : A = (-T_1) : T_2 : (T_1 - T_2).$$

C'est exactement l'équation (14) seulement ici il n'y a plus aucune hypothèse sur la nature du système avec lequel le cycle a été effectué.

Ainsi, pour gagner le travail A′ au moyen d'un cycle réversible de Carnot, exécuté avec une substance quelconque entre deux réservoirs de chaleur de température T_1 et $T_2 > T_1$, ce travail étant pris sur le réservoir le plus chaud, il faut faire passer la quantité de chaleur :

$$Q_1' = \frac{T_1}{T_2 - T_1} A',$$

du réservoir le plus chaud dans le réservoir le plus froid. Ou en renversant l'expression : on peut utiliser le passage de la chaleur Q_1' de T_2 à T_1 au moyen d'un cycle réversible à gagner le travail.

$$A' = \frac{T_2 - T_1}{T_1} Q_1', \tag{66}$$

pris sur le réservoir le plus chaud.

§ 138. — Si le cycle n'est pas réversible, il existe alors dans son cours complet des changements quelconques, physiques ou chimiques, irréversibles, du système ; l'équation de l'énergie (63) est conservée, mais on a pour la variation d'entropie des réservoirs de chaleur, au lieu de (65), l'inégalité

$$-\frac{Q_1'}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} > 0.$$

Il faut bien remarquer que les expressions (64) pour la variation d'entropie des réservoirs de chaleur restent également conservées ici, pourvu que nous maintenions la supposition que T_1 et T_2 désignent les températures des deux réservoirs et que les variations possibles du volume des corps servant de réservoirs de chaleur se fassent de façon réversible.

Ainsi on a : $$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \tag{67}$$

ou $$Q_2 < \frac{T_2}{T_1} Q_1'$$

ce qui donne, joint à (63) :

$$A' = -A = Q_1 + Q_2 < Q_1 + \frac{T_2}{T_1} Q_1'$$

$$A' < \frac{T_2 - T_1}{T_1} Q_1',$$

c'est-à-dire : le travail A′ qu'on peut gagner au moyen d'un cycle par le passage de la chaleur Q_1' de T_2 à T_1 prise sur le réservoir

le plus chaud, est pour une transformation irréversible toujours moindre que pour une transformation réversible. Ce dernier travail, représenté par (66), donne ainsi par là-même le maximum de travail qu'on peut gagner absolument au moyen d'un cycle avec un système quelconque dans le passage de la chaleur Q_1' de T_2 à T_1 prise sur le réservoir le plus chaud.

Quand, en particulier, $A' = 0$, il s'ensuit, d'après l'équation d'énergie (63) :

$$Q_2 = -Q_1 = Q_1'$$

et l'inégalité (67) devient :

$$Q_2 \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0.$$

Dans ce cas tout le changement provoqué par le cycle consiste simplement dans le passage de la chaleur Q_2, prise au réservoir de température T_2, sur celui à la température T_1 : et la dernière inégalité exprime que ce passage se fait toujours dans la direction du réservoir le plus chaud au plus froid.

Un autre cas particulier d'un changement de même genre est donné par le passage direct de la chaleur par conduction de l'un des réservoirs à l'autre, sans participation effective du système qui parcourt le cycle. La conduction de la chaleur est, comme on le voit ici, irréversible, attendu qu'elle produit un accroissement dans la somme des entropies des deux réservoirs de chaleur.

§ 139. — Appliquons encore cette proposition à un cycle quelconque, réversible ou irréversible, avec un système quelconque de corps, et au cours duquel on emploie autant de fois qu'on voudra un réservoir unique de chaleur à la température T. Quelle que soit la nature de la transformation en particulier, à la fin de celle-ci il n'est pas survenu dans l'univers de variation d'entropie autre que celle supportée par le réservoir employé. D'après le premier principe, la somme du travail exercé au total de l'extérieur sur le système, et de la chaleur Q donnée en tout au système et provenant du réservoir, est :

$$A + Q = 0.$$

D'après le deuxième principe, la variation d'entropie du réservoir, si nous supposons, comme toujours, que quelques variations de volume du réservoir se fassent par voie réversible, est :

$$-\frac{Q}{T} \geqq 0,$$

ou : $Q \leqq 0$ et en conséquence $A \geqq 0$,

c'est-à-dire, il y a eu consommation de travail et production de chaleur dans le réservoir.

Si, à la limite, la transformation est réversible, le signe de l'inégalité disparaît, et *c'est aussi bien la chaleur* Q *que le travail* A *qui sont nuls*. Cette proposition forme la base de la grande fécondité du deuxième principe dans son application à des cycles réversibles isothermes.

§ 140. — Nous allons présentement nous occuper non plus de cycles, mais de la question générale de la direction adoptée par la transformation d'un système quelconque donné, s'effectuant dans la nature. Cette question joue un rôle important surtout dans les transformations chimiques. Le deuxième principe, joint au premier, fournit ici une réponse générale, attendu qu'il contient une condition nécessaire pour tout changement qui se produit dans la nature. Imaginons un système quelconque de corps, homogènes ou hétérogènes, à la température commune T, et demandons-nous les conditions de production pour une transformation physique ou chimique quelconque.

D'après le premier principe, on a pour un changement d'état infiniment petit :

$$dU = Q + A \qquad (68)$$

quand U désigne l'énergie totale du système, Q la quantité de chaleur qui est entrée du dehors dans le système pendant la transformation en question, et A le travail fourni du dehors contre le système.

D'après le deuxième principe, la variation de la somme des entropies de tous les corps intéressés à quelque titre dans la transformation, est :

$$dS + dS_0 \geqq 0,$$

où S désigne l'entropie du système, S_0 l'entropie du milieu environnant (air atmosphérique, liquide calorimétrique, paroi du vase) qui, par suite d'une fourniture de travail ou d'une cession de chaleur peut être intéressé aussi au processus.

Le signe d'égalité vaudra pour les processus réversibles qui doivent être regardés d'une façon absolue seulement comme le cas limite idéal des processus possibles en réalité (§ 115).

Supposons qu'il se produise de certaines variations du milieu environnant, d'une façon réversible ; alors d'après (62), on a :

$$dS_0 = -\frac{Q}{T} \qquad \text{et ainsi} \qquad dS - \frac{Q}{T} \geqq 0$$

ou d'après (68) :

$$dS - \frac{dU - A}{T} \geqq 0 \qquad (69)$$

ou sous une autre forme :

$$dU - TdS \leqq A \qquad (70)$$

C'est dans cette relation que viennent culminer toutes les conclusions tirées jusqu'ici du deuxième principe, par divers auteurs et de manières différentes, pour la production de changements intéressants la thermodynamique chimique. Comme l'expression différentielle du premier membre n'est pas en général la différentielle exacte d'une grandeur déterminée, la relation ne peut pas s'intégrer dans tous les cas, c'est-à-dire que le deuxième principe ne permet pas seul une expression générale relativement à un changement fini d'état d'un système, dans le cas où on ne sait rien des conditions extérieures auxquelles le système est soumis, comme cela est clair dès maintenant, et ainsi qu'il en est également pour le premier principe. Pour parvenir à une loi relative à un changement fini d'état du système seul, il faut connaître des conditions extérieures permettant l'intégration de l'expression différentielle (1). On a fait ressortir dans ce qui suit, les cas les plus remarquables.

§ 141. **Premier cas. Transformation adiabatique.** — Si on exclut l'échange de chaleur avec l'extérieur, $Q = 0$, et on a ainsi, d'après (68) :

$$dU = A$$

et par suite, d'après (70) :

$$dS \geqq 0,$$

c'est-à-dire l'entropie du système augmente ou reste constante. Nous avons déjà suffisamment expliqué ce cas.

§ 142. **Deuxième cas. Transformation isotherme.** — Si on maintient la température T constante (70) devient :

$$d(U - TS) \leqq A \qquad (70\ a)$$

(1) On parle souvent d'un système qui est « abandonné à lui-même » mais cette expression ne peut naturellement jamais être interprétée comme si dans certains cas des changements déterminés dans le système pouvaient avoir lieu d'eux-mêmes sans qu'il y ait des conditions extérieures préalablement assignées. Car dans la nature il n'existe point de système fini « abandonné à lui-même ». Il existe toujours certaines conditions à la surface, soit que le système reste enfermé dans un vase avec des parois solides ou élastiques, soit qu'il ait pour limitation l'atmosphère libre, soit qu'il se trouve dans un espace évacué, etc.

c'est-à-dire : l'accroissement de la grandeur (U — TS) est plus petit, et au cas limite, aussi grand, que le travail fourni par le dehors contre le système. Comme les transformations isothermes jouent un rôle tout à fait principal dans la nature, cette proposition s'applique particulièrement bien aux transformations chimiques.

Posons :

$$U - TS = F \qquad (71)$$

nous aurons alors pour un changement isotherme d'état :

$$dF = A$$

et en intégrant :

$$F_2 - F_1 = \Sigma A, \qquad (72)$$

c'est-à-dire : dans une transformation isotherme et réversible, tout le travail exercé du dehors sur le système est égal à l'accroissement de F_1, ou bien, tout le travail fourni par le système vers l'extérieur est égal à la diminution de F_1 et dépend ainsi uniquement de l'état initial et de l'état final de la transformation. Si $F_1 = F_2$, comme par exemple dans un cycle, alors le travail extérieur est égal à zéro (voir § 139).

Comme, de plus, la fonction F est vis-à-vis du travail extérieur dans la même relation que l'énergie U, d'après l'équation (17), vis-à-vis de la somme du travail extérieur et de la chaleur extérieure, F a reçu de Helmholtz le nom d' « énergie » du système ; pour être plus complet elle devrait s'appeler « énergie libre pour les transformations isothermes » et par suite U est « l'énergie totale » et le reste

$$U - F = TS = G.$$

s'appelle l'énergie « liée » du système. Cette dernière fournit donc par sa variation pour une transformation isotherme ce que l'extérieur a reçu de chaleur. On peut encore exprimer le même fait ainsi : dans les transformations isothermes réversibles le principe de la conservation de l'énergie :

$$U_2 - U_1 = \Sigma A + \Sigma Q,$$

se décompose en deux parties : l'expression de l'énergie libre :

$$F_2 - F_1 = \Sigma A,$$

et l'expression de l'énergie liée :

$$G_2 - G_1 = \Sigma Q.$$

Mais il faut bien remarquer que cette décomposition ne peut se faire que pour des transformations isothermes et réversibles.

Dans les transformations isothermes irréversibles on a d'après (70 *a*) :

$$dF < A,$$

qui donne par intégration :

$$F_2 - F_1 < \Sigma A. \qquad (73)$$

C'est-à-dire : l'énergie libre augmente moins que celle qui correspond au travail consommé. Avec le résultat ci-dessus pour les transformations réversibles, on peut encore formuler ainsi cette conclusion : dans les transformations isothermes irréversibles, le travail consommé est toujours supérieur, et ainsi le travail gagné est toujours inférieur, au travail qui serait consommé ou gagné, si la transformation se faisait par voie réversible. Car ce dernier est donné d'après (72) par la différence entre l'énergie libre au début et à la fin de la transformation.

Par suite, une transformation, quelconque d'ailleurs mais réversible, du système, d'un état à un autre, fournit toujours le maximum du travail qui peut être absolument gagné dans un passage isotherme du système d'un état à un autre, tandis que dans tout passage irréversible il se perd une certaine quantité de travail, qui est la différence entre le maximum du travail qu'on peut gagner (diminution de l'énergie libre) et le travail réellement gagné.

Si on énonce ici que le passage d'un état à un autre est fait une fois par voie irréversible et une autre fois par voie réversible, il n'y a pas là contradiction avec cette autre proposition évidente par elle-même, qu'entre deux états d'un système un seul passage est possible, réversible ou irréversible, sans qu'il persiste des changements dans d'autres corps. Dans le cas qu'on a examiné ici, il peut en fait persister des changements dans un autre corps, c'est-à-dire dans le milieu entourant le système, lequel, d'après le paragraphe 140, fournit en général au système de la chaleur positive ou négative, et qui dans notre cas *doit* en céder, pour maintenir le système à température constante.

§ 143. — Quand une transformation isotherme s'effectue, comme la plupart des transformations chimiques, avec fourniture d'un travail extrêmement petit :

$$\Sigma A = 0,$$

on a d'après (73) :

$$F_2 - F_1 < 0.$$

C'est-à-dire, l'énergie libre diminue. La valeur de cette diminution peut s'utiliser comme mesure quantitative pour le travail des

forces (affinité chimique, avidité) qui réalisent la transformation, et alors il est perdu comme travail extérieur.

Soit, par exemple, une solution aqueuse d'un sel non volatil, diluée par addition d'eau et par voie isotherme, la chaleur de dilution étant reçue ou cédée par un réservoir convenable de chaleur, selon que l'énergie U_2 de la solution diluée (état final) est inférieure ou supérieure à la somme U_1 de l'énergie de la solution non diluée et de l'énergie de la quantité d'eau ajoutée (état initial). L'énergie libre F_2 de la solution diluée est au contraire, d'après la dernière inégalité, nécessairement inférieure à la somme F_1 de l'énergie libre de la solution non diluée et de l'énergie libre de l'eau ajoutée. La valeur de la diminution de l'énergie libre ou encore le travail fourni par la « force d'attraction de la solution sur l'eau » dans l'acte de la dilution peut être mesuré en effectuant le processus de dilution par une méthode quelconque réversible et isotherme ; alors, pendant ce temps, d'après l'équation (72), cette quantité de travail est réellement gagnée comme travail extérieur.

Une transformation réversible de ce genre sera effectuée par exemple comme il suit : on laissera l'eau à ajouter se vaporiser d'abord avec une lenteur infinie à température constante et sous la pression de sa vapeur saturée. Quand toute l'eau est changée en vapeur, on laissera la vapeur se détendre par voie isotherme et réversible jusqu'à ce que la densité de la vapeur soit égale à celle que possède la vapeur saturée de l'eau à la température en question en contact avec la solution. On mettra alors la vapeur en contact prolongé avec la solution : l'équilibre n'en sera pas troublé. Enfin, au moyen d'une compression isotherme infiniment lente on condensera complètement la vapeur d'eau qui se trouve immédiatement au-dessus de la solution : elle se répand alors uniformément dans toute la solution.

Cette transformation isotherme est formée uniquement d'états d'équilibre, elle est ainsi réversible, et le travail extérieur qu'elle a fait gagner représente donc aussi la diminution de l'énergie libre $F_1 - F_2$, produite par le mélange direct. Toute autre méthode pour transporter par voie isotherme et réversible de l'eau dans la solution doit naturellement donner la même valeur pour cette différence. Par suite on peut calculer par exemple la force électromotrice d'une chaîne galvanique de concentration d'après la pression de la vapeur aqueuse de la solution (Helmholtz).

Prenons comme autre exemple une certaine quantité de gaz tonnant, qu'on fera exploser par une étincelle électrique. L'étin-

celle ne joue ici qu'un rôle secondaire de déclanchement, car son énergie ne peut entrer en compte vis-à-vis des quantités d'énergie qui se transforment. Le travail des forces chimiques d'affinité qui ont réalisé cette transformation est mesuré par le travail qu'on pourrait gagner par la combinaison chimique de l'hydrogène et de l'oxygène, si celle-ci était effectuée par voie quelconque réversible. En divisant ce travail par le nombre de molécules d'hydrogène oxydées, on obtient une mesure pour la valeur de la force avec laquelle une molécule d'hydrogène tend à s'oxyder. Cependant cette définition de la force chimique n'a d'abord de sens qu'autant qu'elle dépend justement de ce travail.

§ 144. — Dans l'expression (71) de l'énergie libre, les variations du premier terme U surpassent souvent de beaucoup celles du deuxième terme TS dans les transformations chimiques. Aussi peut-on fréquemment regarder comme mesure du travail chimique, non la diminution de F mais aussi bien la diminution de U, c'est-à-dire l'effet thermique, et énoncer la proposition suivante : les transformations chimiques sans travail extérieur s'effectuent dans le sens du plus grand dégagement de chaleur (principe de Berthelot). Cependant, à de hautes températures, où T, de son côté, et où pour les gaz et les solutions diluées S devient grand, on ne peut plus négliger le terme TS sans une notable erreur. Par suite, à une température assez élevée, dans les gaz et les solutions diluées, il arrive fréquemment que des transformations chimiques se font aussi dans le sens de l'augmentation de l'énergie totale, c'est-à-dire avec absorption de chaleur.

§ 145. — Pour toutes ces propositions, il faut se rappeler toujours qu'elles se rapportent à des transformations isothermes. Pour répondre à la question de savoir comment l'énergie libre se conduit dans d'autres changements d'état, on n'a qu'à former la différentielle totale de (71) :

$$dF = dU - T dS - S dT,$$

et c'est là l'expression qu'il faut porter dans la relation (70) d'application générale. On obtient alors pour une transformation physique ou chimique quelconque :

$$dF \geqq A - S dT.$$

C'est-à-dire quand la température varie, il existe une relation notablement plus compliquée entre le travail fourni A et la varia-

tion de l'énergie libre F, relation qui ne peut guère s'utiliser fructueusement en général.

§ 146. — Calculons la valeur de l'énergie libre pour un gaz parfait. Comme nous avons ici d'après l'équation (35) :

$$U = Mu = M(c_v T + b) \qquad (b \text{ constant})$$

et d'après l'équation (52) :

$$S = M(c_v L T + \frac{R}{m} L v + a), \qquad (a \text{ constant})$$

on a d'après (71) :

$$F = M\left\{T(c_v - a - c_v L T) - \frac{RT}{m} L v + b\right\}, \qquad (74)$$

cette expression est ainsi compliquée par une fonction additive linéaire de T, laquelle peut être fixée tout à fait arbitrairement.

Dans un changement d'état isotherme du gaz on a, d'après le paragraphe 142 :

$$dF \leqq A,$$

ou bien d'après (74) :

$$dF = -\frac{MTR}{m} \cdot \frac{dv}{v} = -p dV \leqq A.$$

Si le changement d'état est réversible, alors le travail appliqué du dehors $A = -p dV$. Mais si le changement est irréversible, alors intervient le signe de l'inégalité, c'est-à-dire le travail de compression est supérieur, ou le travail de dilatation est inférieur au travail qu'on dépenserait ou qu'on gagnerait.

§ 147. **Troisième cas : Transformations isotherme et isobare.** — Quand on maintient constante d'une façon durable la valeur non seulement de la température T, mais encore de la pression p, sous laquelle peut être le système, la valeur du travail appliqué du dehors s'exprime par :

$$A = -p dV,$$

et l'expression fournie par (69) représente une différentielle totale :

$$d\left(S - \frac{U + pV}{T}\right) \geqq 0.$$

On peut donc alors aussi pour des changements finis d'état énoncer cette proposition, que la fonction

$$S - \frac{U + pV}{T} = \Phi \qquad (75)$$

croît nécessairement, et ne reste constante qu'au cas limite, pour des changements réversibles.

§ 148. — **Conditions de l'équilibre.** — La condition la plus générale à tirer de la thermodynamique pour un système de corps repose sur cette proposition, qu'il ne peut se produire aucun changement dans un système quand une condition nécessaire pour un changement n'est réalisable d'aucune manière.

Or, d'après (69) on a pour chaque changement du système s'effectuant réellement :

$$dS - \frac{dU + A}{T} > 0.$$

Car le signe d'égalité ne correspondrait qu'à des variations imaginaires, et des variations imaginaires ne se font point dans la nature. En conséquence l'équilibre doit exister quand pour *tout* changement d'état compatible avec les conditions fixes données du système, on a :

$$\delta S - \frac{\delta U - A}{T} \leqq 0.$$

Le signe δ, opposé au signe d, qui correspond au changement véritable, se rapporte ici à une variation quelconque, virtuelle et infiniment petite, dans l'état du système.

§ 149. — Dans la plupart des cas que nous avons à traiter ultérieurement, quand une certaine variation d'état virtuelle et infiniment petite est compatible avec les conditions fixes données du système, la variation d'état exactement opposée représentée par des signes contraires attribuées à toutes les variations, est également compatible avec elles. Cela s'applique toujours quand les conditions fixes sont exprimées par des équations et non par des inégalités. Dans un pareil cas on pourrait, si pour un changement virtuel le signe $<$ devait exister dans la condition précédente, prendre simplement la variation opposée, pour obtenir une variation d'état qui satisfasse aux conditions des transformations réelles et qui par suite peut se produire dans la nature. Ainsi donc, l'équilibre est assuré ici dans tous les sens seulement si pour chaque variation compatible avec les conditions fixes, on a :

$$\delta S - \frac{\delta U - A}{T} = 0. \qquad (76)$$

Cette équation exprime une condition suffisante pour l'équilibre, mais comme nous venons de le voir, qui n'est pas nécessaire dans tous les cas. Et même, quand les conditions fixes permettent une inversion du signe de toutes les variations, l'équilibre se produit fréquemment conformément à l'expérience, sans que la dernière équation soit satisfaite, c'est-à-dire que sous certaines conditions

il ne se produit pas dans la nature une certaine variation, bien que celle-ci satisfasse aussi bien aux conditions fixes qu'aux exigences du deuxième principe. On est donc amené à conclure que, dans un pareil cas, il s'oppose à la production de la variation une sorte de résistance qui est appelée fréquemment par suite de sa direction d'action également résistance d'inertie ou résistance passive. Un semblable état d'équilibre est toujours instable en un certain sens, car il suffit souvent d'une perturbation minime et pas du tout comparable quantitativement avec les grandeurs existant dans le système, pour faire que la variation se produise, et souvent avec grande violence. Des exemples en sont offerts par un liquide refroidi au-dessous de son point de solidification, par une vapeur sursaturée, un liquide sursaturé, une substance explosive, etc. Nous nous occuperons surtout des conditions de l'équilibre stable telles qu'elles résultent de la condition (76).

Cette équation devient dans certaines circonstances l'expression d'une condition de maximum ou de minimum, toujours et seulement dans le cas où les conditions extérieures dans lesquelles est maintenu le système sont de telle nature que le premier membre de l'équation puisse être représenté comme la variation d'une fonction. Dans ce qui suit, on a traité les plus importants parmi les cas de ce genre. Ils correspondent complètement aux propositions déduites ci-dessus pour certaines variations particulières, propositions dont le contenu permet de reconnaître immédiatement s'il s'agit ici d'un maximum ou d'un minimum.

§ 150. — **Premier cas** (§ 141). — Si on supprime tout échange de chaleur avec l'extérieur, on a, d'après le premier principe

$$\delta U = A,$$

et, par suite, d'après (76)

$$\delta S = 0 \qquad (77)$$

c'est-à-dire, parmi tous les états du système qui peuvent procéder l'un de l'autre en supprimant tout apport de chaleur extérieure, l'état d'équilibre est celui qui est caractérisé par un maximum de l'entropie. S'il existe plusieurs états dans lesquels l'entropie prend sa valeur maximum, chacun de ceux-ci représente un état d'équilibre. Mais quand la valeur de l'entropie est plus grande dans un état déterminé que dans tous les autres états qui peuvent être examinés, cet état-là désigne celui de l'équilibre absolument stable. Car, à partir de cet état, il n'y a plus aucune variation possible.

§ 151. **Deuxième cas** (§ 142). — Si on maintient constante la température, (76) devient :

$$\delta\left(S - \frac{U}{T}\right) + \frac{A}{T} = 0,$$

ou bien d'après (71) :

$$-\delta F = -A,$$

c'est-à-dire : parmi tous les états que peut prendre le système quand la température est maintenue constante, un état d'équilibre est caractérisé en ce que l'énergie libre du système ne peut pas diminuer sans que le système ne fournisse simultanément à l'extérieur un travail équivalent.

Quand la valeur du travail extérieur peut être négligée, comme dans le cas du volume maintenu constant, ou dans de nombreuses transformations chimiques, on a : $A = 0$, et la condition d'équilibre est :

$$\delta F = 0,$$

c'est-à-dire, parmi tous les états qui peuvent dériver les uns des autres, la température étant maintenue constante et sans fourniture de travail extérieur, l'état d'équilibre le plus stable est caractérisé par le minimum absolu de l'énergie libre.

§ 152. **Troisième cas** (§ 147). — Si, outre la température T, la pression p à laquelle le système est soumis est encore maintenue uniforme et constante, on a :

$$A = -p\delta V$$

et la condition d'équilibre (76) devient :

$$\delta\left(S - \frac{U + pV}{T}\right) = 0,$$

ou bien d'après (75)

$$\delta\Phi = 0 \qquad (79)$$

c'est-à-dire : à température constante et à pression constante, le système dans l'équilibre le plus stable adopte l'état auquel correspond le maximum absolu de la fonction Φ.

Nous allons maintenant examiner successivement des états d'équilibre des différents systèmes en nous appuyant sur les propositions qu'on vient de déduire, et nous nous élèverons ensuite des cas les plus simples aux plus compliqués.

§ 152 *a*. — Lorsqu'on traite mathématiquement des problèmes d'équilibre thermodynamique, le choix des variables indépen-

dantes est d'une importance capitale. Selon que ce choix aura été décidé d'une manière ou de l'autre, des fonctions caractéristiques différentes apparaîtront au premier plan, et c'est là la raison des différences de présentation chez les divers auteurs. Dans chaque cas, et avec les divers choix des variables indépendantes, il existe, comme l'a montré Massieu pour la première fois, une fonction caractéristique dont l'expression peut servir à déduire par simple différentiation toutes les propriétés thermodynamiques du système examiné en équilibre thermodynamique. Et c'est toujours cette fonction dont le maximum ou le minimum caractérise l'équilibre thermodynamique, en maintenant constantes les variables indépendantes en question, conformément aux propositions établies dans les derniers paragraphes.

Quand, par exemple, on choisit comme variables indépendantes l'énergie U et le volume V, l'entropie S représente la fonction caractéristique. En fait on obtient avec l'équation

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}\,dU + \frac{\partial S}{\partial V}\,dV$$

immédiatement les deux dernières relations :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_U = \frac{p}{T}$$

Si donc S est connue en fonction de U et V, on a alors pour p et T les expressions :

$$T = \frac{1}{\dfrac{\partial S}{\partial U}}, \qquad p = \frac{\dfrac{\partial S}{\partial V}}{\dfrac{\partial S}{\partial U}}.$$

Si, d'autre part, on prenait V et T comme variables indépendantes, l'énergie libre F serait alors la fonction caractéristique. Car, on a comme conséquence générale de (71) :

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT$$

ou :

$$dF = -p\,dV - S\,dT,$$

et ainsi :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S,$$

F étant supposée connue en fonction de V et T, on a par suite immédiatement les expressions :

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad U = F + TS = F - T\frac{\partial F}{\partial T} \qquad (79\,a)$$

Si enfin on prend pour variables indépendantes p et T, la fonction caractéristique est :

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$$

car on a comme conséquence générale :

$$d\Phi = dS - \frac{dU + pdV + Vdp}{T} + \frac{U + pV}{T^2} dT,$$

ou encore :

$$d\Phi = -\frac{V}{T} dp + \frac{U + pV}{T^2} dT$$

et ainsi :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = \frac{U + pV}{T^2} \qquad (79\ b)$$

Si donc Φ est connue comme fonction de p et T, on en tire immédiatement les expressions :

$$V = -T \frac{\partial \Phi}{\partial p}, \qquad U = T\left(T \frac{\partial \Phi}{\partial T} + p \frac{\partial \Phi}{\partial p}\right),$$

$$S = \Phi + T \frac{\partial \Phi}{\partial T}, \qquad (79\ c)$$

qui déterminent sans ambiguïté toutes les propriétés thermodynamiques du système examiné.

§ 152 *b*. — Il est très important, en principe, de pouvoir dériver toutes les propriétés thermodynamiques à partir des fonctions caractéristiques S, F ou Φ ; cependant elles ne rendent de services directs et pratiques qu'autant qu'il est possible de fournir réellement l'expression de la fonction caractéristique, telle qu'elle est formée avec les variables indépendantes. Par suite, il y a une importance capitale à rechercher jusqu'à quel point cette expression peut être obtenue avec des mesures directes de chaleur.

Les effets thermiques sont généralement rapportés à température constante et à pression constante : supposons donc ici T et p variables indépendantes. Alors l'effet thermique d'une transformation chimique quelconque par exemple (vaporisation, oxydation) se ramène à la fonction de Gibbs (§ 100)

$$W = U + pV,$$

dont la variation indique d'une façon tout à fait générale la chaleur apportée du dehors. L'expression de W est naturellement déterminée sans ambiguïté par la fonction caractéristique Φ, d'après l'équation (79 *b*)

$$W = T^2 \frac{\partial \Phi}{\partial T}. \qquad (79\ d)$$

Inversement, une fois que W a été déterminé par des mesures de chaleur, si on veut déterminer Φ au moyen de W, on a alors à intégrer la dernière équation à pression constante p :

$$\Phi = \int \frac{W}{T^2}\, dT. \qquad (79\,e)$$

Dans cette intégrale entrent deux termes additifs qui restent indéterminés, d'abord la constante d'intégration, et ensuite un terme qui provient de ce que dans l'expression de W, de même que dans celle de U, il y a une constante indéterminée. Le premier terme est de la forme a, le second de la forme $\frac{b}{T}$. Par suite il reste dans l'expression de l'entropie d'après (79 c) une constante additive a, et dans l'expression de l'énergie libre $F = U - TS$ un terme additif de la forme $b - aT$, indéterminé. Nous avons déjà vu le même fait au paragraphe 146, équation (74), pour le cas particulier d'un gaz parfait. En général a et b dépendent encore de la pression. Pour plus de détails sur la détermination de Φ par des mesures de chaleur, se reporter au paragraphe 210.

§ 152 c. — Si on dérive l'équation (79 d) par rapport à p avec la température constante, on obtient en tenant compte de (79 b)

$$\frac{\partial W}{\partial p} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right) = V - T\frac{\partial V}{\partial T} \qquad (79\,f)$$

Cette équation exprime une relation tout à fait générale entre les effets thermiques et les variations thermiques de volume, laquelle peut servir à la vérification expérimentale du deuxième principe. Car dans une réaction quelconque isotherme-isobare, d'après le paragraphe 105, la chaleur apportée de l'extérieur est :

$$Q = W_2 - W_1$$

les indices 1 et 2 se rapportent à l'état initial et à l'état final du système. Posons encore pour la variation de volume se produisant pendant la réaction :

$$V_2 - V_1 = \Delta V,$$

nous aurons, d'après (79 f) :

$$\frac{\partial Q}{\partial p} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta V}{T}\right) \qquad (79\,g)$$

Il suit de là, par exemple, que si l'effet thermique d'une réaction isotherme-isobare est indépendant de la pression extérieure, la variation de volume correspondante est proportionnelle à la température absolue $\left(\frac{\Delta V}{T} = \text{constante}\right)$ et réciproquement.

QUATRIÈME PARTIE

Applications à des états particuliers d'équilibre

CHAPITRE PREMIER

SYSTÈME HOMOGÈNE

§ 153. — Nous admettons l'état du système homogène (§ 67) comme déterminé, ainsi que précédemment, par sa masse M, sa température T, et soit sa pression p, soit le volume spécifique $v = \frac{V}{M}$. Nous choisirons d'abord ici comme variables indépendantes T et v en plus de M. Alors la pression p ainsi que l'énergie spécifique $u = \frac{U}{M}$ et l'entropie spécifique $s = \frac{S}{M}$ sont fonctions de T et v ; et on a pour l'entropie spécifique la définition (61) :

$$ds = \frac{du + pdv}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_T + p}{T} dv.$$

D'autre part :

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv.$$

Et en conséquence, dT et dv étant indépendants l'un de l'autre :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v , \qquad (79\,h)$$

et :

$$\frac{\partial s}{\partial v_T} = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p}{T} .$$

INSTITUTO DE FISICA DA U.F.R.G.S. BIBLIOTECA

Ces deux équations permettent de vérifier le deuxième principe par l'expérience ; car si on dérive la première par rapport à v, la deuxième par rapport à T, on aura :

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T.\partial v} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 u}{\partial T.\partial v} =$$

$$= \frac{\dfrac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{T} - \frac{\left(\dfrac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p}{T^2},$$

ou bien :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p, \tag{80}$$

et avec ces équations comme avec l'équation (24), les expressions précédentes deviennent pour les dérivées partielles de s par rapport à T et à v :

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v &= \frac{c_v}{T}\\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.\end{aligned}\right\} \tag{81}$$

§ 151. — L'équation (80) jointe à l'équation (28) du premier principe donne la relation :

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p, \tag{82}$$

laquelle peut servir soit à vérifier le deuxième principe, soit à calculer c_v en partant de c_p.

Comme $\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ ne se trouve pas souvent directement mesurable, il est bon d'employer la relation (6), d'où il résulte :

$$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_p^2. \tag{83}$$

Comme $\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ est nécessairement négatif, on a toujours $c_p > c_v$; c'est seulement au cas limite, par exemple quand le coefficient de dilatation est zéro, comme pour l'eau à 4°, qu'on a : $c_p - c_v = 0$.

Calculons à titre d'exemple la chaleur spécifique à volume constant pour le mercure à 0° C. sous la pression atmosphérique. Il faut poser ici :

$$c_p = 0{,}0333.$$

$$T = 273.$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{10132150}{0{,}0000039.v},$$

où le nombre en dénominateur désigne le coefficient de compressibilité du mercure en atmosphères (§ 15) et le nombre en numérateur désigne la valeur de la pression d'une atmosphère en mesures absolues (§ 7).

$$v = \frac{1}{13,596}. \text{ Volume de 1 g. de mercure à } 0^{0} \text{ C.}$$

$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0,0001812.v$ (§ 15) (coefficient de dilatation thermique).

Pour obtenir c_v en calories, il faut encore diviser par l'équivalent mécanique de la chaleur $4,19 \times 10^7$ (§ 61) et on calcule avec (83).

$$c_p - c_v = \frac{273 \times 1013250 \times 0,0001812^2}{0,0000039 \times 13,596 \times 4,19 \times 10^7},$$

$$c_p - c_v = 0,0041$$

et par suite, en utilisant la valeur précédente de c_p :

$$c_v = 0,0292, \quad \frac{c_p}{c_v} = 1,1.$$

§ 155. — Ce calcul de la différence des chaleurs spécifiques, valable pour toutes les substances, ouvre un aperçu sur l'ordre de grandeur des diverses influences qui ont de l'importance pour cette différence. D'après l'équation (28) du premier principe, la différence des deux chaleurs spécifiques :

$$c_p - c_v = \left\{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right\} \times \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

résulte de deux causes ; d'abord, de la variation de l'énergie u avec le volume, et ensuite du travail extérieur fourni par la dilatation. La première cause donne le terme :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \times \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

la deuxième, le terme :

$$p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

Pour rechercher lequel de ces deux termes possède la plus grande influence, formons le rapport du premier au second.

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_v,$$

ou bien, d'après (80) :

$$\frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - 1, \qquad (84)$$

ou encore, d'après (6) :

$$-\frac{T}{p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_v - 1.$$

Un coup d'œil sur les tableaux des coefficients des dilatations thermiques et des coefficients de compressibilité des corps solides et liquides nous apprend que, dans les circonstances ordinaires, le premier terme de cette expression est un grand nombre vis-à-vis duquel le deuxième terme 1 est tout à fait négligeable. Pour le mercure à 0° C. par exemple, les données précédentes fournissent :

$$273.\frac{0,0001812}{0,0000039} = 12700.$$

L'eau à 4° C. par exemple forme une exception.

Il suit de là que, dans les corps solides et liquides, la différence $c_p - c_v$ des deux chaleurs spécifiques n'est pas aussi bien déterminée en général par le travail extérieur fourni lors de la dilatation, mais plutôt par la relation entre l'énergie et le volume. Dans les gaz parfaits au contraire, c'est l'inverse. Ici, d'après (19), l'énergie interne est indépendante du volume, c'est-à-dire :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

et, par suite, dans la dilatation l'influence de l'énergie interne est complètement nulle vis-à-vis du travail extérieur. En fait, on peut tirer directement de (84) que toute l'expression pour l'équation caractéristique s'annule d'un gaz parfait.

Dans les gaz ordinaires, il faut tenir compte aussi bien de l'énergie interne que du travail extérieur.

§ 156. — Relativement à la somme des deux influences indiquées, et ainsi pour toute la différence $c_p - c_v$, celle-ci possède en général pour les corps solides et liquides une valeur relativement petite, ou bien encore le rapport $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$ est à peine plus grand que 1 ; c'est-à-dire dans les corps solides et liquides la dépendance de l'énergie vis-à-vis de la température est bien plus importante que celle vis-à-vis du volume. Chez les gaz, γ est plus grand, et, en général, d'autant plus que la molécule gazeuse est formée d'atomes moins nombreux. Pour l'hydrogène, l'azote et la plupart des autres molécules diatomiques $\gamma = 1,41$ (§ 87). La plus grande valeur qu'on ait observée pour γ est celle que Kundt et Warburg ont trouvée pour la vapeur monoatomique du mercure. Elle est

1,667, nombre valable également pour les gaz nobles monoatomiques.

§ 157. — Pour de nombreuses applications du deuxième principe, il est commode d'introduire comme variables indépendantes les quantités T et p au lieu de T et v comme nous l'avons fait jusqu'à présent. On a alors, en partant de (61) :

$$ds = \left(\frac{du + pdv}{T}\right)$$

$$= \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + \gamma\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{T}.$$

D'autre part, on a :

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp,$$

par suite :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{T},$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{T}.$$

La première de ces équations dérivée par rapport à p et la deuxième par rapport à T donnent :

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p} = \frac{\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial p} + p\frac{\partial^2 v}{\partial T \partial p} + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{T}.$$

$$= \frac{\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial p} + p\frac{\partial^2 v}{\partial T \partial p}}{T} - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{T^2}$$

et par suite :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

Avec ces valeurs, ainsi qu'avec l'équation (26) les expressions ci-dessus pour les dérivées partielles par rapport à T et à p deviennent :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \qquad (84\ a)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v \qquad (84\ b)$$

et finalement, en dérivant la première équation par rapport à p, et la deuxième par rapport à T, et égalant ces valeurs :

$$\left(\frac{\partial cp}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \qquad (85)$$

Cette équation renferme seulement des grandeurs directement mesurables. Elle exprime la relation entre la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température (c'est-à-dire l'écart par rapport à la loi de Gay-Lussac), et la variation de la chaleur spécifique en fonction de la pression.

§ 158. — Au moyen des relations fournies par le deuxième principe, nous pouvons présentement donner une explication plus complète des expériences décrites au § 70, que Thomson et Joule ont instituées sur la variation de température d'un gaz lentement comprimé traversant un tampon d'ouate, mieux que plus haut, quand nous les utilisions seulement à déterminer les propriétés des gaz parfaits. Nous avons alors déjà dit que ces expériences avaient pour but essentiel de communiquer à un gaz, sans addition ni soustraction de chaleur extérieure (1) ($Q = 0$), un accroissement de volume $V_a - V_1$ ou $v_2 - v_1$ rapporté à l'unité de masse, pendant que le travail extérieur appliqué, et rapporté à l'unité de masse, s'exprime par :

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = A.$$

Cette quantité s'annule pour un gaz parfait, car alors la température reste constante. Mais pour un gaz réel, il résulte, en général, de l'équation (17) du premier principe :

$$u_2 - u_1 = A = p_1 v_1 - p_2 v_2$$

ou :

$$u_2 + p_2 v_2 = u_1 + p_1 v_1$$

et en introduisant la fonction thermique W, rapportée à l'unité de masse, d'après (49) :

$$w_2 = w_1.$$

Dans l'expérience de Joule-Thomson, en général, ce qui reste constant, ce n'est pas l'énergie u, mais la fonction thermique $w = u + pv$.

Pour plus de simplicité, admettons présentement que les pres-

(1) Jusqu'à quel point cette condition est effectivement remplie, c'est ce qu'on peut établir par des mesures effectuées sur le tube parcouru par le gaz et au dehors.

sions des deux côtés du tampon d'ouate sont très peu différentes et désignons les différences de toutes les grandeurs relatives aux états des deux côtés du tampon par l'addition d'un Δ, nous pourrons écrire d'après la dernière équation :

$$dw = 0 = \Delta u + p\Delta v + v\Delta p$$

ou bien, d'après (61) :

$$T\Delta s + v\Delta p = 0,$$

d'où :

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left\{ T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v \right\} \Delta p = 0.$$

Cette équation donne, en tenant compte des équations (84 *a*) et (84 *b*).

$$c_p \Delta T + \left\{ v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right\} \Delta p = 0,$$

et ainsi :

$$\Delta T = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} \Delta p. \qquad (86)$$

Au moyen de cette équation très simple, on peut établir une relation entre d'une part la variation de température ΔT qui se produit dans l'expérience de THOMSON-JOULE pour une différence de pression connue Δp (< 0), et d'autre part, la chaleur spécifique c_p à pression constante et l'écart du gaz par rapport à la loi de GAY-LUSSAC. Car, d'après cette loi, v serait sous pression constante proportionnel à T, et ainsi, d'après l'équation (86), $\Delta T = 0$, comme cela a lieu effectivement pour les gaz parfaits.

§ 158 *a*. — Si on part de l'équation caractéristique de VAN DER VAALS (12), on aura d'après (86) et sans rien négliger :

$$\Delta T = \frac{2\alpha(v-\beta)^2 - RT\beta v^2}{RTv^2 - 2\alpha(v-\beta)^2} \times \frac{v\Delta p}{c_p},$$

et si on admet que α et β sont suffisamment petits :

$$\Delta T = \left(\frac{2\alpha}{RT} - \beta\right) \frac{\Delta p}{c_p},$$

relation qui concorde approximativement avec les mesures. Pour la plupart des gaz, aux températures ordinaires pas trop hautes, l'expression entre parenthèses est positive, c'est-à-dire que l'effet est un refroidissement puisque Δp est toujours négatif : c'est sur ce

fait que C. von Linde a fondé la construction de sa machine à liquéfier l'air.

Pour l'hydrogène, α étant très petit, la parenthèse est négative aux températures ordinaires. Le terme positif prédomine seulement quand la température est abaissée au-dessous de — 80° C. Ce qu'on appelle « point d'inversion » où l'effet change de sens, est placé d'après la dernière équation à

$$T = \frac{2\alpha}{R\beta}.$$

§ 159. — De même qu'on peut utiliser l'équation caractéristique d'un gaz pour calculer l'effet Joule-Thomson, on pourrait penser à utiliser inversement des mesures directes de cet effet pour établir l'écart de l'équation caractéristique par rapport aux lois des gaz parfaits. Thomson et Joule ont, à l'époque, résumé les résultats de leurs mesures dans la formule :

$$\Delta T = \frac{\alpha}{T^2}\Delta p,$$

dans laquelle α est constant. Si on exprime p en atmosphère, on a par exemple pour l'air :

$$\alpha = 0{,}276.(273)^2.$$

Cette formule, naturellement, n'est qu'approximativement exacte. Dans l'étendue où elle s'applique on obtient par comparaison avec (86) :

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = c_p.\frac{\alpha}{T^2}$$

et en dérivant par rapport à T :

$$T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = \frac{\alpha}{T^2}\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p - \frac{2\alpha c_p}{T^3}.$$

On tire de là en tenant compte de (85) :

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T + \frac{\alpha}{T^2}\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p - \frac{2\alpha c_p}{T^3} = 0.$$

La solution générale de cette équation différentielle est :

$$c_p = T^2 f(T^3 - 3\alpha p),$$

dans laquelle $f(x)$ est une fonction arbitraire d'un argument unique x.

Admettons que, pour des valeurs décroissantes de p et pour toute température, le gaz s'approche indéfiniment de l'allure par-

faite, alors pour $p = 0$, c_p est constante et $= c_p^0$ (par exemple pour l'air en unités calorimétriques : 0,238) et par suite en général :

$$c_p = c_p^0 T^2 (T^3 - 3\alpha p)^{-\frac{2}{3}}$$

$$c_p = \frac{c_p^0}{\left(1 - \frac{3\alpha p}{T^3}\right)^{\frac{2}{3}}}. \qquad (88)$$

Cette expression de c_p s'emploiera encore pour déterminer aussi v en fonction de T et p. Il résulte en effet de (87) :

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v}{T}\right)_p = \frac{\alpha c_p}{T^2} = \frac{\alpha c_p^0}{(T^3 - 3\alpha p)^{\frac{2}{3}}}$$

et de là :

$$\frac{v}{T} = \alpha c_p^0 \int \frac{dT}{T^4 \left(1 - \frac{3\alpha p}{T^3}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

ou :

$$v = \frac{c_p^0}{3p}\left\{\sqrt[3]{1 - \frac{3\alpha p}{T^3}} + \beta\right\} \qquad (89)$$

comme équation caractéristique du gaz. La constante d'intégration β se détermine d'après la densité à 0° et sous pression atmosphérique.

De même que la formule de THOMSON-JOULE, les équations (88) et (89) n'ont qu'une valeur restreinte. Mais il est intéressant en principe de voir comment ces diverses relations dérivent nécessairement les unes des autres (1).

§ 160. — Une nouvelle application, d'une grande importance théorique et permise par le deuxième principe, est la détermination de la température absolue d'un corps d'après une méthode qui reste indépendante des écarts des gaz réels par rapport à l'état parfait. Nous avons défini précédemment (§ 4) la température au moyen d'un thermomètre à gaz : mais nous avons dû limiter la définition aux cas où les différents thermomètres à gaz (hydrogène, air, etc.) donnent des indications assez concordantes pour le degré d'exactitude qu'on a en vue. Mais pour tous les autres cas, — et si

(1) De plus amples détails sur ces considérations et leur application à des données expérimentales se trouvent dans l'article de R. PLANCK, *Physikalische Zeitschrift*, 11, 633, 1910.

on désire une approximation élevée les températures moyennes elles-mêmes doivent être examinées —, nous avions provisoirement suspendu la définition de la température absolue. Avec le secours de l'équation (86), nous sommes en état de donner une définition absolue tout à fait indépendante de l'allure de substances particulières.

Partons d'un thermomètre quelconque adopté arbitrairement par la pratique (tel que thermomètre à mercure, ou élongation sur l'échelle d'un élément thermique, ou bolomètre) dont nous désignerons les indications par t : il s'agit alors de réduire ce thermomètre à un thermomètre absolu, c'est-à-dire de déterminer la température absolue T en fonction de t. Ce que nous pouvons mesurer directement, c'est comment l'allure d'une substance commode à manier, un gaz par exemple, dépend de t et de v ou p. Introduisons dans (80), si nous voulons, t et v comme variables indépendantes, au lieu de T et v, et nous aurons :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t = \mathrm{T}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \frac{\partial t}{\partial \mathrm{T}} - p.$$

Ici $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p$, p, et $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ doivent être regardées comme des fonctions mesurables de t et v. Par suite cette équation différentielle s'intègre ainsi :

$$\int \frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}} = \int \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_v + p}.$$

Si on décide que pour le point de congélation de l'eau, où t peut être égal à t_0, $\mathrm{T} = \mathrm{T}_0 = 273$, on a :

$$\mathrm{L}\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_0} = \int_{t_0}^{t} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p}$$

et par suite T est complètement déterminé en fonction de t.

Le volume v doit évidemment disparaître de l'expression sous le signe d'intégration, et cette exigence de la théorie peut par suite être utilisée en même temps pour vérifier l'exactitude du deuxième principe.

§ 161. — Quant à la mesure des diverses grandeurs sous le signe d'intégration, le numérateur résulte directement de l'équation

caractéristique de la surface, le dénominateur est donné par la quantité de chaleur que la substance reçoit du dehors dans une expansion isotherme réversible, ou bien cède à l'extérieur dans une compression isotherme et réversible. Car d'après l'équation (22) du premier principe, pour une expansion isotherme et réversible, le rapport de la quantité de chaleur apportée q à la variation de volume dv est :

$$\left(\frac{q}{dv}\right)_t = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p.$$

§ 162. — Au lieu de mesurer les quantités de chaleurs qu'une substance reçoit du dehors dans une expansion isotherme, on institue pour déterminer la température absolue des expériences plus commodes du genre de celles de Thomson et Joule décrites plus haut sur la variation de température d'un gaz s'écoulant avec lenteur. Dans l'équation (86) qui représente la théorie de ces expériences, rapportée à des températures absolues, réintroduisons t à la place de la température absolue T (§ 160), il faudra poser :

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

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \cdot \frac{dt}{dT}$$

$$c_p = \left(\frac{q}{dT}\right)_p = \left(\frac{q}{dt}\right)\frac{dt}{dT} = c'_p \cdot \frac{dt}{dT},$$

où c'_p désigne la chaleur spécifique à pression constante rapportée à t. Par suite, d'après (86) :

$$\Delta t = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \cdot \frac{\partial t}{\partial T} - v}{c'_p} \cdot \Delta p,$$

et, par intégration :

$$L\frac{T}{T_0} = \int_{t_0} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt}{v + c_p \frac{\Delta t}{\Delta p}} = J \qquad (90)$$

où le signe d'intégration s'applique encore seulement à des quantités directement et assez facilement mesurables.

§ 163. — Quand nous avons posé au paragraphe 160 que pour t_0, point de congélation de l'eau, $T = T_0 = 273°$, nous avons supposé par là que le coefficient de dilatation α des gaz parfaits

était déjà connu. Mais comme en réalité les gaz réels présentent dans leur ensemble et à toutes les températures des écarts les uns par rapport aux autres, nous nous affranchirons de cette supposition. Nous agissons ainsi parce que nous revenons à la définition primordiale de la température (§ 3), et que nous posons, pour la différence entre la température absolue T_1 de l'eau bouillant sous la pression atmosphérique et la température T_0 de l'eau se congelant sous la pression atmosphérique :

$$T_1 - T_0 = 100 \tag{91}$$

Si maintenant t_1 est la température du point d'ébullition mesurée sur le thermomètre t, on a d'après (90)

$$L\frac{T_1}{T_0} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt}{v + c'_p \frac{\Delta t}{\Delta p}} = J_1 \tag{92}$$

et l'élimination de T_0 et T_1 entre (90), (91) et (92) donne comme température absolue :

$$T = \frac{100 e^J}{e^{J_1} - 1}. \tag{93}$$

On obtient aussi par là le coefficient de dilatation d'un gaz parfait, indépendamment de tout thermomètre à gaz :

$$\alpha = \frac{1}{T_0} = \frac{e^{J_1} - 1}{100}. \tag{94}$$

Comme l'expression sous le signe d'intégration dans chacune des deux intégrales J et J_1 dépend nécessairement de la seule variable t et d'aucune autre, il suffit pour calculer l'intégrale de faire les mesures à diverses températures t en simplifiant les conditions, par exemple, toujours sous même pression (pression atmosphérique).

§ 164. — La formule est encore plus simple quand, en se limitant à la pression atmosphérique, on adopte pour le thermomètre t comme substance thermométrique (§ 3) le même gaz que celui avec lequel on fait les expériences d'écoulement. Alors le coefficient de dilatation α' rapporté à la température t est constant, et si comme d'ordinaire, on pose $t_0 = 0$ et $t_1 = 100$, on a :

$$v = v_0 (1 + \alpha' t),$$

où v_0 est le volume spécifique à la température de solidification de l'eau et sous la pression atmosphérique.

De plus :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \alpha' v_0,$$

et par suite, avec (90) :

$$J = \int_0^t \frac{\alpha' dt}{1 + \alpha' t + \frac{c'_p}{v_0}\frac{\Delta t}{\Delta p}}$$

et avec (92) :

$$J_1 = \int_0^{100} \frac{\alpha' dt}{1 + \alpha' t + \frac{c'_p}{v_0}\frac{\Delta t}{\Delta p}}.$$

Pour un gaz presque parfait, comme par exemple l'air, Δt est petit, et par suite le terme en c'_p et v_0 n'est qu'un terme correctif pour lequel il n'y a pas à exiger une grande exactitude dans les coefficients c'_p et v_0. Pour un gaz absolument parfait, on aurait $\Delta t = 0$ et en partant des deux dernières équations :

$$J = L(1 + \alpha' t) \qquad J_1 = L(1 + 100\alpha')$$

et avec (93) :

$$T = t + \frac{1}{\alpha'},$$

et d'après (94) :

$$\alpha = \frac{1}{T_0} = \alpha',$$

comme cela doit être :

Dès que par une mesure exacte même seulement sur une unique substance, on connaît T comme fonction de t, la question de la valeur de la température absolue peut être regardée comme pratiquement résolue d'une manière générale.

De même que par des mesures faites sur des substances homogènes, la température absolue se détermine aussi avec la théorie des systèmes hétérogènes (voir ci-dessous § 177).

§ 164 *a*. — Malgré l'importance théorique, et, aux températures extrêmes, la nécessité complète du deuxième principe pour établir l'échelle absolue des températures, cependant la valeur numérique jusqu'à ce jour la plus exacte du coefficient de dilatation et des gaz parfaits a été déduite indépendamment du deuxième principe à partir de la mesure du coefficient de dilatation de gaz réels ; on utilisait pour cela l'équation caractéristique de Van der Waals (12) qui s'applique d'autant plus exactement que les

gaz se trouvent plus loin de leur point de condensation. On a obtenu par cette méthode 0,0036618 pour le coefficient de dilatation α des gaz parfaits, et par suite pour la température absolue du point de congélation de l'eau :

$$T_0 = \frac{1}{\alpha} = 273{,}09.$$

CHAPITRE II

SYSTÈMES A DIVERS ÉTATS (HÉTÉROGÈNE)

§ 165. — Nous examinons dans ce qui suit l'équilibre d'un système dont les diverses parties peuvent appartenir à des états différents : état solide, liquide ou gazeux. Nous admettrons toujours que l'état de chacune de ces parties est complètement déterminé par la *masse*, la *température* et le *volume*; ou autrement dit que tout le système est formé par un seul élément constitutif indépendant (§ 198). Il n'est pas nécessaire pour cela que le système ou que seulement une partie du système soit homogène chimiquement. La question de l'homogénéité chimique ne reçoit pas en général et dès l'abord, de réponse précise (voir § 92). Par exemple, c'est une question encore très discutée de savoir si dans l'eau liquide les molécules sont les mêmes que dans la glace. Et même, en présence des propriétés anomales de l'eau liquide au voisinage de l'eau à 0°, il est vraisemblable que les molécules dans l'eau liquide ne sont pas toutes de même nature. Mais la solution de cette question est ici sans importance.

Le système peut même être composé de matières différentes dans des rapports pondéraux quelconques, et former soit une solution, soit un alliage. Ce que nous supposons ici, c'est seulement que l'état intérieur de chaque partie homogène de la substance examinée est tout à fait déterminé à la température T et au volume spécifique v. Nous supposons ainsi que dans le cas où le corps est formé de matières différentes, la condition d'équilibre de celles-ci est la même dans toutes les parties du système. Nous poserons sous la forme suivante la question à laquelle il s'agit de répondre.

Nous imaginons le corps, dont la masse totale M est donnée enfermé dans une enveloppe solide de volume donné V, et recevant par conduction de chaleur une certaine énergie U. Si maintenant ce système est isolé de l'extérieur et abandonné à lui-même, M, V et U restent constants, mais l'entropie S augmente. Cherchons à déterminer le ou les états d'équilibre (s'il y en a plu-

sieurs) que le système peut adopter, et en même temps, les conditions dans lesquelles l'équilibre est stable ou instable. Le traitement complet de ce problème est facilité par la proposition contenue dans l'équation (77) à savoir : parmi tous les états qui peuvent dériver les uns des autres en supprimant tout apport de chaleur extérieure, le plus stable est marqué par le maximum absolu de l'entropie. En général, comme nous le verrons, l'entropie du système peut dans les conditions extérieures données adopter plusieurs maximums relatifs. Alors à chacun de ces maximums qui ne sont pas le maximum absolu correspond un état d'équilibre plus ou moins stable ou instable. Quand le système se trouve dans un état de ce genre (par exemple, comme vapeur sursaturée) si, dans certaines circonstances, il vient s'ajouter une perturbation aussi petite qu'on voudra, mais convenable, il peut se faire qu'alors le système s'éloigne notablement de cet état et passe à un autre état d'équilibre, auquel correspond nécessairement une valeur de l'entropie plus grande que pour l'état précédent.

Nous avons donc d'abord à rechercher les états dans lesquels l'entropie S du système devient un maximum.

L'hypothèse la plus générale relative à l'état du système est celle d'après laquelle trois parties différentes de celui-ci se trouvent sous les trois états physiques différents. Désignons par M_1, M_2, M_3, les masses de ces parties, la signification des divers indices étant laissée provisoirement indéterminée, nous avons pour la masse donnée de tout le système :

$$M_1 + M_2 + M_3 = M.$$

Les grandeurs M sont positives, quelques-unes peuvent s'annuler.

De plus, comme l'état cherché est un état d'équilibre, chacune de ces trois parties du système doit être par elle-même en équilibre, c'est-à-dire posséder l'uniformité de température et de densité ; et chacune est soumise à toutes les propositions déduites pour un système homogène au précédent chapitre.

Désignons aussi par v_1, v_2, v_3, les volumes spécifiques, le volume du système donné est :

$$M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3 = V.$$

On obtient d'une façon analogue pour l'énergie donnée du système :

$$M_1 u_1 + M_2 u_2 + M_3 u_3 = U,$$

où u désigne les diverses énergies spécifiques.

Ces trois équations correspondent aux conditions extérieures données.

§ 167. — On obtient alors pour l'entropie :

$$S = M_1 s_1 + M_2 s_2 + M_3 s_3$$

où s désigne les diverses entropies spécifiques.

Cette équation donne pour une variation d'état infiniment petite quelconque :

$$\delta S = \Sigma M_1 \delta s_1 + \Sigma s_1 \delta M_1,$$

en employant ici comme dans tout ce qui suivra le signe Σ pour exprimer la sommation effectuée sur les indices **1**, **2**, **3**. Or, en tenant compte que, d'après (61), on a en général :

$$\delta s = \frac{\delta u + p \delta v}{T},$$

on obtient :

$$\delta S = \sum \frac{M_1 \delta u_1}{T_1} + \sum \frac{M_1 p_1 \delta v_1}{T_1} + \Sigma s_1 \delta M_1. \qquad (95)$$

Mais les variations ne sont pas toutes indépendantes les unes des autres ; en faisant varier les trois équations du paragraphe précédent qui se rapportent aux conditions extérieures, on a :

$$\left.\begin{aligned} \Sigma \delta M_1 &= 0 \\ \Sigma M_1 \delta v_1 + \Sigma v_1 \delta M_1 &= 0 \\ \Sigma M_1 \delta u_1 + \Sigma u_1 \delta M_1 &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (96)$$

Il nous faut donc avec le secours de ces trois équations éliminées trois variations quelconques dans l'expression de δS pour obtenir dans celle-ci uniquement des variations indépendantes. Quand, par exemple, nous prenons dans ces dernières équations les valeurs de δM_2, δv_2 et δu_2, et les portons dans (95), il vient :

$$\left.\begin{aligned} \delta S = &\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) M_1 \delta u_1 + \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_3}\right) M_3 \delta u_3 \\ &+ \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) M_1 \delta v_1 + \left(\frac{p_3}{T_3} - \frac{p_2}{T_2}\right) M_3 \delta v_3 \\ &+ \left(s_1 - s_2 - \frac{u_1 - u_2}{T_2} - p_2 \frac{(v_1 - v_2)}{T_2}\right) \delta M_1 \\ &+ \left(s_3 - s_2 - \frac{u_3 - u_2}{T_2} - p_2 \frac{(v_3 - v_2)}{T_2}\right) \delta M_3 \end{aligned}\right\} \qquad (97)$$

Il reste dans cette expression six variations complètement indépendantes les unes des autres : donc pour que $\delta S = 0$

d'après (77) pour toutes les variations quelconques d'état, il faut annuler chacun des six coefficients, d'où le système :

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= T_2 = T_3 (= T) \\ p_1 &= p_2 = p_3 \\ s_1 - s_2 &= \frac{(u_1 - u_2) + p_1(v_1 - v_2)}{T} \\ s_2 - s_3 &= \frac{(u_2 - u_3) + p_2(v_2 - v_3)}{T} \end{aligned}\right\} \qquad (98)$$

Ces six équations représentent des propriétés nécessaires d'un état auquel correspond un maximum de l'entropie, c'est-à-dire un état d'équilibre. Les quatre premières expriment l'égalité de la température et de la pression; le principal intérêt se concentre donc sur les deux dernières équations, dans lesquelles est contenue la théorie thermodynamique de la fusion, de la vaporisation et de la sublimation.

§ 168. — Nous allons d'abord ramener ces deux équations à une forme un peu plus simple en introduisant pour l'entropie spécifique S sa propre valeur, que nous regardons, ainsi que u et p, comme fonction à une seule détermination des variables indépendantes T et v On a, en général, d'après (61) :

$$ds = \frac{du + pdv}{T},$$

nous obtenons, par intégration de cette équation :

$$s_1 - s_2 = \int_2 \frac{du + pdv}{T}.$$

La limite supérieure de l'intégrale est déterminée par les valeurs $T = T_1$; $v = v_1$; la limite inférieure par les valeurs $T = T_2$, $v = v_2$.

Le contour d'intégration est tout à fait arbitraire, et reste sans influence sur la différence $s_1 - s_2$. Mais comme d'après (98) $T_1 = T_2 = T$, nous choisirons le contour isotherme d'intégration T = constante et nous obtiendrons ainsi :

$$s_1 - s_2 = \frac{u_1 - u_2}{T} + \frac{1}{T}\int_{v_2}^{v_1} pdv.$$

Dans cette intégrale, l'intégration doit se faire à température T constante, tandis que p doit être regardée comme une fonction de T et v connue d'après l'équation caractéristique de la substance homogène.

Si on substitue la valeur de $s_1 - s_2$ dans les équations (98), on obtient la relation :

$$\left.\begin{array}{l} \displaystyle\int_{v_2}^{v_1} p\,dv = p(v_1 - v_2) \\ \text{de même :} \\ \displaystyle\int_{v_3}^{v_2} p\,dv = p_2(v_2 - v_3) \\ \text{ajoutons-y :} \quad p_1 = p_2 = p_3 \end{array}\right\} \qquad (99)$$

et nous avons là au total quatre équations avec les quatre inconnues T, v_1, v_2, v_3, auxquelles doit satisfaire tout état d'équilibre.

Les constantes entrant dans ces équations ne dépendent évidemment que de la constitution chimique de la substance, et non des valeurs données à la masse M, au volume V et à l'énergie U du système. Par suite on peut nommer ces équations les conditions « internes » de l'équilibre, par opposition aux équations du § 166 qui se rapportent aux conditions extérieures auxquelles le système est soumis.

§ 169. — Avant de procéder à l'examen et à la comparaison des valeurs des inconnues qui s'obtiennent avec les équations développées, nous allons rechercher d'une façon générale si, et dans quelle condition, elles donnent aussi réellement une valeur maximale à l'entropie, et non pas, par exemple, une valeur minimale. Pour répondre à cette question il nous faut calculer la valeur de la variation seconde $\delta^2 S$. Si celle-ci est négative pour tous les changements d'état possibles, l'état correspondant est alors en tout cas un état de maximum.

Faisons donc varier l'expression (97) de δS, nous obtiendrons ainsi la valeur de $\delta^2 S$, laquelle se simplifie notablement si nous utilisons les équations (98), lesquelles ne doivent pas elles mêmes être soumises à la variation. Tenons compte alors encore des conditions fixes aussi bien sous la forme sans variation que sous celle avec variation (96), et nous aurons finalement :

$$\delta^2 S = -\sum \frac{M_1 \delta s_1 \delta T_1}{T_1} + \sum \frac{M_1 \delta p_1 \delta v_1}{T_1},$$

que nous pouvons encore écrire :

$$T\delta^2 S = -\Sigma M_1 (\delta s_1 \delta T_1 - \delta p_1 \delta v_1).$$

Pour ramener toutes les variations à celles des variables indépendantes T et v, posons encore d'après (81) :

$$\delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \delta v$$

$$= \frac{c_v}{T}\delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \delta v$$

et

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)\delta v$$

nous obtiendrons alors :

$$T\delta^2 S = -\sum M_1 \left(\frac{(c_v)_1}{T}\delta T_1^2 - \left(\frac{\partial p_1}{\partial v_1}\right)_T \delta v_1^2\right) \qquad (100)$$

Comme les grandeurs $(c_v)_1$, $(c_v)_2$, $(c_v)_3$ sont toutes positives, et les grandeurs $\left(\frac{\partial p_1}{\partial v_1}\right)_T$,... toutes négatives, on voit que $\delta^2 S$ est négatif dans tous les cas, et ainsi S est réellement un maximum et l'état est bien un état d'équilibre. Or comme c_v, en qualité de chaleur spécifique à volume constant est toujours positive, la condition de l'équilibre dépend de ce fait que $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ est négatif ou non, pour les trois parties du système. Dans ce dernier cas il n'existe pas d'équilibre. On voit effectivement, d'après l'expérience immédiate, que dans tout état d'équilibre $\frac{\partial p}{\partial v}$ est négatif, attendu que la pression, soit positive, soit négative, varie à température constante toujours dans le sens opposé à la variation du volume. Mais, comme nous l'apprend un coup d'œil sur la représentation graphique donnée figure 1 (§ 26) pour la grandeur p regardée comme fonction isotherme de v, il existe aussi des états dans lesquels $\frac{\partial p}{\partial v}$ est positif. Ces états ne représentent donc jamais des positions d'équilibre et ils sont également inaccessibles à l'observation directe. Quand, au contraire, $\frac{\partial p}{\partial v}$ est négatif, il y a équilibre : cependant, d'ordinaire, celui-ci n'est pas encore stable ; cela dépend surtout de ce fait, s'il n'y a pas possibilité, dans les conditions données, pour un autre état d'équilibre auquel correspond une valeur plus grande de l'entropie.

Dans ce qui suit nous allons chercher les valeurs des inconnues T, v_1, v_2, v_3 qui fournissent une solution des conditions internes de l'équilibre (98) et (99). Cela sera, comme nous le verrons, possible de diverses manières. Cela fait, nous traiterons la question ultérieure (à partir du § 189) de distinguer celle des différentes solutions qui, dans chaque cas particulier, avec les conditions extérieures données, donne l'état d'équilibre le plus stable, c'est-à-dire la plus grande valeur de l'entropie du système.

§ 170. **Première solution.** — Si nous posons d'abord :

$$v_1 = v_2 = v_3 = v,$$

toutes les quatre équations (98) sont satisfaites : car, la température T étant déjà commune à toutes les trois parties du système, leurs états deviennent par là complètement identiques, c'est-à-dire que tout le système est homogène. L'état du système est alors déterminé si on ajoute encore les équations du § 166, qui expriment les conditions extérieures. Celles-ci sont dans ce cas :

$$\begin{aligned} M_1 + M_2 + M_3 &= M \\ v(M_1 + M_2 + M_3) &= V \\ u(M_1 + M_2 + M_3) &= U \end{aligned}$$

par suite :

$$v = \frac{V}{M} \qquad \text{et} \qquad u = \frac{U}{M}$$

v et u redonnent ensuite T, attendu que u est supposé connu en fonction de T et v.

Cette solution possède toujours une signification déterminée, mais comme nous l'avons vu sur l'équation (100), elle ne représente un état d'équilibre que si $\frac{\partial p}{\partial v}$ est négatif. Si cela est réalisé, l'équilibre est stable ou instable selon que, dans les conditions extérieures données (§ 166), il existe ou non un état auquel correspond une valeur encore plus grande de l'entropie. Nous montrerons plus tard comment l'un ou l'autre cas se réalise.

§ 171. **Deuxième solution.** — Si nous posons en deuxième lieu :

$$v_1 \gtrless v_2 = v_3.$$

Les états physiques désignés par les indices 2 et 3 se confondent et les équations (98) se réduisent à :

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= p_2 \\ s_1 - s_2 &= \frac{u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2)}{T} \end{aligned}\right\} \qquad (101)$$

ou bien, à la place de la deuxième équation,

$$\int_{v_2}^{v_1} p\,dv = p_1(v_1 - v_2) \qquad (102)$$

Dans ce cas, le système se trouve dans deux états physiques différents juxtaposés, par exemple sous forme de liquide et de vapeur. Les deux équations (101) renferment trois inconnues

T, v_1, et v_2 : elles peuvent ainsi servir à déterminer les grandeurs v_1 et v_2 et par suite aussi la pression $p_1 = p_2$ et les énergies spécifiques u_1 et u_2 comme fonctions définies de la température T.

Ainsi la température détermine complètement l'état intérieur de deux parties hétérogènes de la même substance, qui se touchent et sont en équilibre. La température elle-même, ainsi que les masses des deux parties du système sont données par les conditions extérieures (§ 166), qui deviennent dans ce cas :

$$\left.\begin{aligned} M_1 + (M_2 + M_3) &= M \\ M_1 v_1 + (M_2 + M_3) v_2 &= V \\ M_1 u_1 + (M_2 + M_3) u_2 &= U \end{aligned}\right\} \qquad (103)$$

Ces trois équations servent à calculer les trois dernières inconnues, c'est-à-dire T, M_1 et $(M_2 + M_3)$ par le moyen desquelles l'état physique du système est complètement déterminé, car il ne s'agit ici évidemment que de la somme des masses $(M_2 + M_3)$. Naturellement le résultat possède dans ce cas un sens physique seulement si les valeurs de M_1 et de $(M_2 + M_3)$ sont positives.

§ 172. — L'examen plus minutieux de l'équation (102) montre qu'elle ne peut être satisfaite que si la pression p qui a la même valeur $p_1 = p_2$ pour les deux limites de l'intégrale, prend entre les limites des valeurs qui sont en partie inférieures, en partie supérieures à p_1, et que par suite, il doit exister des états qui, d'après § 169, sont instables parce que, par endroits, p augmente avec v. L'équation est susceptible d'une interprétation géométrique très simple, si on a recours à la représentation graphique, déjà mentionnée, de l'équation caractéristique au moyen des isothermes (fig. 1, § 26). Car l'intégrale $\int_2^1 p\,dv$ représentant l'aire de la surface qui est délimitée par l'isotherme, l'axe des abscisses et les ordonnées menées par les points v_1 et v_2 jusqu'à l'isotherme, tandis que, d'autre part, le produit $p_1(v_1 - v_2)$ représente l'aire du rectangle formé avec les mêmes ordonnées et le segment $v_1 v_2$ de l'axe des abscisses, l'équation (102) nous apprend ce qui suit : sur chaque isotherme, pendant quelque durée que se touchent les deux états physiques de la substance, la pression est représentée par la droite parallèle à l'axe des abscisses qui sépare des deux côtés de l'isotherme des aires égales. Une droite de ce genre est désignée sur la figure 1 par ABC. On peut ainsi, avec l'équation caractéristique établie pour des états homogènes,

stables et instables, déduire directement la loi qui relie à la température la pression et la densité de la vapeur saturée et du liquide en contact.

Si par exemple nous partons de l'équation caractéristique de CLAUSIUS (12*a*) comme expression empirique des faits, elle donne pour le volume spécifique v_1 de la vapeur saturée et v_2 du liquide en contact les deux conditions :

$$\frac{RT}{v_1 - a} - \frac{c}{T(v_1 + b)^2} = \frac{RT}{v_2 - a} - \frac{c}{T(v_2 + b)^2}$$

et d'après (102) :

$$RT\, L\frac{v_1 - a}{v_2 - a} - \frac{c}{T}\left(\frac{1}{v_2 + b} - \frac{1}{v_1 + b}\right) = (v_1 - v_2)\left(\frac{RT}{v_1 - a} - \frac{c}{T(v+b)^2}\right)$$

On peut ainsi déterminer v_1 et v_2 et aussi p_1 et p_2 en fonction de T, ou plus commodément v_1, v_2, p_1 et T comme des fonctions d'une seule variable indépendante convenablement établie.

Avec les valeurs numériques des constantes de CLAUSIUS pour l'acide carbonique (§ 25) on obtient par ce calcul des résultats qui concordent d'une façon satisfaisante avec les observations d'ANDREWS, cependant d'après THIESEN l'équation caractéristique de CLAUSIUS ne possède pas une valeur générale.

§ 173. — Le contenu des équations (101) peut s'exprimer plus simplement, si au lieu de l'entropie S on introduit d'après le § 152 *a* l'énergie libre F et encore plus simplement, si on utilise la fonction caractéristique Φ. Nous nous en tiendrons cependant ici à l'énergie libre. Celle-ci, rapportée à l'unité de masse est, d'après (71) :

$$f = u - Ts \tag{104}$$

alors les équations (101) s'écrivent :

$$p_1 = p_2 \tag{105}$$

$$f_2 - f_1 = p_1(v_1 - v_2) \tag{106}$$

La fonction f satisfait aux conditions simples qui suivent. D'après (79*a*), on a :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s \tag{107}$$

et :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p \tag{108}$$

Les conditions d'équilibre correspondant au contact de deux

états physiques s'appliquent à chacune des trois combinaisons possibles de deux états quelconques ; cependant, pour fixer les idées, nous aurons d'abord en vue la solution de ces équations qui correspond au contact de la vapeur et du liquide. Si nous donnons l'indice 1 à la vapeur et l'indice 2 au liquide, v_1 signifie le volume spécifique de la vapeur saturée à la température T, $p_1 = p_2$ sa pression, v_2 le volume spécifique du liquide en contact. Ces grandeurs sont ainsi toutes des fonctions de la température seule, comme cela s'accorde bien avec l'expérience.

§ 174. — Nous pouvons obtenir de nouvelles propositions en dérivant par rapport à T les conditions d'équilibre. Et comme toutes les variables dépendent ici seulement de T, les quotients différentiels complets seront désignés simplement par $\frac{dv_1}{dT}, \frac{dv_2}{dT}, \frac{dv_1}{dT}$, etc. tandis que pour les dérivées partielles, prises par rapport à T, v étant constant, et par rapport à v, T étant constant, gardent la désignation $\frac{\partial p}{\partial T}$, etc., pratiquée jusqu'ici.

Les équations (105) et (106) dérivées par rapport à T donnent :

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{dp_2}{dT}$$

et :

$$\frac{df_2}{dT} - \frac{df_1}{dT} = (v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT} + p_1\left(\frac{dv_1}{dT} - \frac{dv_2}{dT}\right)$$

mais on a, d'après (107) et (108) :

$$\frac{df_2}{dT} - \frac{df_1}{dT} = \left(\frac{\partial f_2}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial f_2}{\partial v}\right)_T \frac{dv_2}{dT} - \left(\frac{\partial f_1}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial f_1}{\partial v}\right)_T \frac{dv_1}{dT}$$

$$= -s_2 - p_2\frac{dv_2}{dT} + s_1 + p_1\frac{dv_1}{dT},$$

en conséquence, par substitution :

$$s_1 - s_2 = (v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT},$$

ou finalement d'après (101) :

$$(u_1 - u_2) + p_1(v_1 - v_2) = T(v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT} \qquad (109)$$

Le deuxième membre, d'après l'équation (17) du premier principe de la théorie de la chaleur, ne signifie pas autre chose que la chaleur de vaporisation r du liquide, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il faut apporter du dehors à l'unité de masse du liquide,

pour que la température étant maintenue constante sous la pression constante de la vapeur saturée, elle se transforme complètement en vapeur; car la variation de l'énergie est ici $u_1 - u_2$ et le travail extérieur A appliqué du dehors (qui est ici négatif) a pour valeur :

$$A = - p_1(v_1 - v_2).$$

Et ainsi :

$$r = u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2) \qquad (110)$$

et par suite :

$$r = T(v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT} \qquad (111)$$

Cette équation déjà tirée par CLAPEYRON de la théorie de CARNOT (§ 52), et établie strictement pour la première fois par CLAUSIUS, permet de calculer la chaleur de vaporisation pour une température quelconque à partir du volume de la vapeur saturée et du liquide ainsi que la relation de la tension de la vapeur saturée avec la température. Elle a été confirmée par l'expérience dans des cas très nombreux.

§ 175. — Comme exemple, calculons la chaleur de vaporisation de l'eau à 100° C., et ainsi sous la pression d'une atmosphère. On a, pour ces conditions :

$T = 273 + 100 = 373$

$v_1 = 1674$ d'après KNOBLAUCH, LINDE et KLEBE
(Volume de 1 g. de vapeur d'eau saturée à 100° en cm³)

$v_2 = 1$
(Volume de 1 g. d'eau à 100° C. en cm³)

$\frac{dp_1}{dT}$ s'obtient avec les mesures de la pression de la vapeur d'eau saturée, faites par HOLBORN et HENNING : pour 100°, ce quotient est 27mm,12 par degré. La réduction aux unités absolues de pression donne d'après le § 7 :

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{27{,}12}{760}\,1\,013\,250$$

et ainsi la chaleur de vaporisation cherchée s'obtient en calories, en divisant par l'équivalent mécanique de la calorie :

$$r = \frac{373 \times 1674 \times 27{,}12 \times 1\,013\,250}{760 \times 4{,}19 \times 10^7} = 538{,}8.$$

HENNING a trouvé par mesure directe pour la chaleur de vaporisation de l'eau à 100° C. 538 cal. 7, en remarquable concordance avec le nombre calculé.

§ 176. — Comme on le voit d'après (110) une partie de la chaleur de vaporisation r correspond à l'accroissement d'énergie et une autre partie au travail extérieur. Pour décider dans quel rapport sont ces deux parties, il est très commode de former le rapport du travail extérieur à la chaleur totale de vaporisation :

$$\frac{p_1(v_1 - v_2)}{r} = \frac{p}{\mathrm{T}.\frac{dp_1}{d\mathrm{T}}}$$

Pour le cas qu'on vient de traiter :

$$p_1 = 760^{\mathrm{mm}}$$
$$\mathrm{T} = 373$$
$$\frac{dp_1}{d\mathrm{T}} = 27^{\mathrm{mm}}12$$

et par suite, on obtient pour ce rapport :

$$\frac{760}{373 \times 27{,}12} = 0{,}075.$$

D'où il faut conclure que le travail extérieur joue un rôle minime ici dans la valeur totale de la chaleur de vaporisation.

§ 177. — L'équation (111) permet aussi de calculer la température absolue T, dès qu'on aura déterminé par des mesures la chaleur de vaporisation, ainsi que la pression et la densité de la vapeur saturée et du liquide en contact en fonction d'une échelle de température t conventionnelle quelconque (§ 160) : on a en effet :

$$r = \mathrm{T}(v - v_1)\frac{dp}{dt} \cdot \frac{dt}{d\mathrm{T}}$$

et par suite :

$$\mathrm{L\,T} = \int \frac{v - v_1}{r} \cdot \frac{dp_1}{dt}.dt.$$

D'où on peut calculer T en fonction de t de la même manière qu'on l'a fait précédemment. On voit en général que toute équation déduite du deuxième principe et établie entre des quantités mesurables, peut servir à entreprendre une détermination de la température absolue. Il s'agit seulement alors de la question pratique de l'exactitude des mesures dans l'intervalle de température à examiner, pour décider quelle méthode mérite la préférence.

§ 178. — Une simple formule d'approximation qui donne de bons résultats dans de nombreux cas, et dans d'autres au contraire des résultats médiocrement utilisables, s'obtient en négligeant

dans l'équation (111) le volume spécifique du liquide v_2 devant celui de la vapeur v_1, et en outre en supposant vérifiée pour celle-ci l'équation caractéristique des gaz parfaits. On a alors, d'après l'équation (14) :

$$v_1 = \frac{R}{m}\frac{T}{p_1}$$

dans laquelle R est la constante absolue des gaz m le poids moléculaire de la vapeur, et la formule (111) devient :

$$r = \frac{R}{m}\frac{T^2}{p_1}\frac{dp_1}{dT}. \qquad (112)$$

Pour l'eau à 100° C. on aurait par exemple :

$R = 1{,}985$ en calories d'après l'équation (34),
$m = H^2O = 18$,
$T = 373$,
$p_1 = 760^{mm}$,
$\frac{dp_1}{dT} = 27^{mm},12$,

et par suite pour la chaleur de vaporisation en calories :

$$r = \frac{1{,}985 \times 373^2 \times 27{,}12}{18 \times 760} = 547{,}3$$

ainsi un peu trop grande (§ 175). La cause de cet écart provient de ce que le volume de la vapeur d'eau saturée à 100° C. est en réalité moindre que le volume calculé pour cette température et cette pression d'après l'équation caractéristique d'un gaz parfait de poids moléculaire 18. Cependant, pour cette raison même, une mesure exacte de la chaleur de vaporisation peut encore servir à tirer du deuxième principe une conclusion relativement à l'écart entre la densité d'une vapeur et sa valeur théorique.

Une formule d'approximation, valable entre les mêmes limites et d'une autre signification, s'obtient lorsque dans l'équation (109), pour l'énergie spécifique de la vapeur, on pose d'après (35) la valeur $u_1 = c_v T + C^{te}$ applicable à un gaz parfait, et de plus, pour l'énergie spécifique du liquide, $u_2 = c_2 T + C^{te}$ en supposant constante la chaleur spécifique c_2, et négligeant le travail extérieur.

Il résulte alors de (109) :

$$(c_v - c_2)T + C^{te} + \frac{RT}{m} = \frac{R}{m} \times \frac{T^2}{p_1} \times \frac{dp_1}{dT}.$$

Si on multiplie les deux membres par $\frac{dT}{T^2}$ les deux membres de

cette équation sont intégrables et on obtient finalement, en tenant compte de (33) :

$$p_1 = ae^{-\frac{b}{T}} T^{\frac{m}{R}(c_v - c_2)}$$

a et b sont ici des constantes positives, c_p et c_2 sont des chaleurs spécifiques de la vapeur et du liquide sous pression constante. C'est là l'expression d'une loi rattachant la tension de la vapeur saturée à la température.

Le calcul des constantes pour le mercure a été fait par H. Hertz (1). Il faut cependant remarquer que pour des températures assez basses on n'est plus guère autorisé à admettre la constance de c_2 (comparer ci-après § 284 et § 288).

§ 179. — De même que pour la vaporisation, l'équation (111) s'applique également aux processus de fusion et aussi de sublimation. Dans le premier cas, r signifie la chaleur de fusion de la substance, en assignant l'indice 1 à l'état liquide, et l'indice 2 à l'état solide, de plus p_1 est la pression de fusion, c'est-à-dire la pression pour laquelle la substance solide et la substance liquide peuvent rester au contact et en équilibre. La pression de fusion dépend ainsi de la température, de même que la pression de vaporisation, ou bien, en renversant les termes : la variation de la pression fait varier la température de fusion :

$$\frac{dT}{dp_1} = \frac{T(v_1 - v_2)}{r}. \qquad (113)$$

Pour la glace à 0° C. et aussi sous la pression de une atmosphère, on a par exemple :

$r = 80 \times 4{,}19 \times 10^7$ (chaleur de fusion de 1 g. de glace en unités absolues C. G. S).

$T = 273$,

$v_1 = 1{,}000$ (volume de 1 g. d'eau à 0° C. en cm³),

$v_2 = 1{,}091$ (volume de 1 g. de glace à 0° C. en cm³).

Pour obtenir $\frac{dT}{dp_1}$ en atmosphères, il faut encore multiplier l'expression par 1 013 250 (§ 7), et on obtient ainsi, d'après (113) :

$$\frac{dT}{dp_1} = -\frac{273 \times 0{,}091 \times 1\,013\,250}{80 \times 4{,}19 \times 10^7} = -0{,}0075.$$

Si on élève la pression extérieure d'une atmosphère, la tempé-

(1) Wied, *Ann. d. Phys.*, 17, 193, 1882.

rature de fusion de la glace est abaissée de 0,0075° C. ; ou bien encore, pour abaisser à 1° C. le point de fusion de la glace il faudrait une augmentation de pression d'environ 130 atmosphères, ce qui a été confirmé par des mesures de W. THOMSON (lord KELVIN). Pour des substances qui, à l'inverse de la glace, se dilatent en fondant, on verrait inversement d'après l'équation (113) la température de fusion s'élever quand la pression augmente. Ce fait a été confirmé qualitativement et quantitativement par des mesures.

§ 180. — Les équations (101) permettent encore d'établir une relation entre d'autres propriétés importantes que possède une substance à divers états physiques. Résumons-les avec (110) sous la forme suivante :

$$\frac{r}{T} = s_1 - s_2$$

et dérivons par rapport à T. On obtient ainsi :

$$\frac{1}{T}\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T^2} = \left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s_1}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{dp_1}{dT} - \left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s_2}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{dp_2}{dT}$$

ou bien, d'après (84 *a*) et (84 *b*) :

$$= \frac{(c_p)_1}{T} - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p \frac{\partial p_1}{\partial T} - \frac{(c_p)_2}{T} + \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p \frac{dp_2}{dT}.$$

Mais, comme d'après (111) :

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{dp_2}{dT} = \frac{r}{T(v_1 - v_2)},$$

on obtient finalement :

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + \frac{r}{v_1 - v_2}\left\{\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p\right\} \qquad (115)$$

Cette équation permet encore de vérifier le deuxième principe, attendu qu'elle contient uniquement des quantités qui peuvent être mesurées indépendamment les unes des autres.

§ 181. — Prenons comme exemple encore de la vapeur d'eau saturée à 100° C., et ainsi sous la pression atmosphérique, et calculons la chaleur spécifique de la vapeur à pression constante $(c_p)_1$, on a :

$(c_p)_2 = 1{,}01$ (chaleur spécifique de l'eau liquide à 100°),
$r = 538{,}7$ (chaleur de vaporisation de l'eau à 100°),
$T = 373°$.

De plus (1) :

$\frac{dr}{dT} = 0{,}610$. Diminution de la chaleur de vaporisation avec la température.

$v_1 = 1674$ (volume de 1 g. de vapeur d'eau saturée à 100°),

$\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p = 4{,}813$ (coefficient de dilatation isobare de cette vapeur).

Les grandeurs correspondantes sont pour l'eau liquide :

$$v_2 = 1{,}0.$$

$$\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p = 0{,}001.$$

Ces nombres fournissent d'après (115) le résultat :

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = -0{,}51$$

ou :

$$(c_p)_1 = (c_p)_2 - 0{,}51 = 1{,}01 - 0{,}51 = 0{,}50.$$

Regnault a trouvé par mesure directe pour la chaleur spécifique moyenne de la vapeur d'eau sous la pression atmosphérique constante et pour des températures un peu supérieures à 100°, la valeur 0,48.

§ 182. — La relation (115) se simplifie notablement, mais devient inexacte quand on néglige encore le volume v_2 de l'eau liquide devant le volume v_1 de la vapeur, et si pour cette dernière on utilise l'équation caractéristique d'un gaz parfait.

On a alors :

$$v_1 = \frac{R}{m}\frac{T}{p_1}$$

$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{mp_1}$$

et l'équation (115) devient simplement :

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = \frac{dr}{dT}$$

et dans notre exemple :

$$(c_p)_1 - (c_p)_2 = -0{,}61$$

$$(c_p)_1 = 1{,}01 - 0{,}61 = 0{,}40,$$

nombre ainsi notablement trop petit :

(1) Comparer O. Knoblauch, R. Linde et H. Klebe, *Mitteilungen über Forschungsarbeiten*, édité par la Société des ingénieurs allemands, 21e fascicule, Berlin, 1905, et encore Harvey, N. Davis, *Proc. of the American Academy of Arts and Sciences*. Vol. 45, p. 265, 1910.

§ 183. — Appliquons maintenant la relation (115) à la glace fondant à 0° et sous la pression atmosphérique l'indice 1 se rapportant à l'état liquide et l'indice 2 à l'état solide. On n'a pas encore mesuré directement la relation entre la chaleur de fusion r de la glace et la température de fusion T ; mais on peut la calculer par la relation 115 car cette équation donne :

$$\frac{dr}{d\mathrm{T}} = (c_p)_1 - (c_p)_2 + \frac{r}{\mathrm{T}} - \frac{r}{v_1 - v_2}\left\{\left(\frac{\partial v_1}{\partial \mathrm{T}}\right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial \mathrm{T}}\right)_p\right\}.$$

On a ici :

$(c_p)_1 = 1{,}01$ (chaleur spécifique de l'eau à 0° C.),
$(c_p)_2 = 0{,}50$ (chaleur spécifique de la glace à 0° C.),
$r = 80$,
$\mathrm{T} = 273$,
$v_1 = 1{,}00$.
$v_2 = 1{,}09$,
$\left(\frac{\partial v_1}{\partial \mathrm{T}}\right)_p = -0{,}00006$ (coefficient de dilatation de l'eau à 0°),
$\left(\frac{\partial v_2}{\partial \mathrm{T}}\right)_p = 0{,}0001$ (coefficient de dilatation de la glace à 0°).

Par suite, d'après l'équation précédente :

$$\frac{dr}{d\mathrm{T}} = 0{,}66.$$

C'est-à-dire quand le point de fusion de la glace est augmenté de 1° par l'augmentation convenable de la pression, la chaleur de fusion décroît de 0,66 calorie.

§ 184. — On a déjà indiqué à plusieurs reprises qu'en outre de la chaleur spécifique à pression constante, et de celle à volume constant, on peut encore définir d'autres chaleurs spécifiques arbitraires selon que les conditions extérieures dans lesquelles a lieu cet échauffemment sont réglées différemment. Dans tous les cas l'équation (23) du premier principe est applicable :

$$c = \frac{du}{d\mathrm{T}} + p\frac{dv}{d\mathrm{T}}.$$

Dans les vapeurs saturées, il y a un certain intérêt pour ce mode d'échauffement dans lequel la vapeur est maintenue toujours à l'état de saturation. Si nous désignons par h_1 la chaleur spécifique de *la vapeur correspondant à ce processus. Clausius, la nommait* la chaleur spécifique « de la vapeur saturée » nous aurons dans notre désignation :

$$h_1 = \frac{du_1}{dT} + p_1 \frac{dv_1}{dT}. \qquad (116)$$

Relativement à la valeur de h_1 on ne peut rien dire d'avance, et même le signe de cette grandeur doit provisoirement rester indécis. Car si la vapeur doit rester exactement saturée pendant l'échauffement de 1° elle doit évidemment être comprimée, parce que le volume spécifique de la vapeur saturée décroît quand la température augmente. Or la compression engendre de la chaleur et on peut se demander si cette chaleur n'est pas assez grande, pour qu'il y ait même nécessité de détourner de la chaleur vers l'extérieur, pour ne pas surchauffer la vapeur.

Par suite, on peut imaginer ici deux alternatives : 1° La chaleur de compression est assez grande pour que la vapeur primitivement saturée soit surchauffée par compression adiabatique : alors pendant la compression de la vapeur saturée il est nécessaire de faire passer de la chaleur à l'extérieur, pour bien maintenir l'état de saturation à la température qu'on vient d'élever, c'est-à-dire que h_1 est négatif. 2° La chaleur de compression est trop faible pour préserver la vapeur comprimée de la sursaturation sans apport de chaleur extérieur : alors h_1 doit être positif. Entre ces deux alternatives est le cas limite ; $h_1 = 0$ où la chaleur de compression suffit exactement à maintenir la vapeur comprimée à l'état de saturation, d'où ainsi la courbe de saturation coïncide avec la courbe de compression adiabatique. Ce cas limite a été encore admis par Watt pour la vapeur d'eau.

Il est facile de calculer h_1 d'après les formules précédentes. Formons d'abord la chaleur spécifique correspondante pour le liquide en contact :

$$h_2 = \frac{du_2}{dT} + p_1 \frac{dv_2}{dT}. \qquad (117)$$

Cette chaleur spécifique correspond à un échauffement du liquide, qui est maintenu toujours sous la pression de sa vapeur saturée. Mais comme la pression extérieure quand elle ne se mesure pas par un grand nombre d'atmosphères, n'a pas d'influence sensible sur l'état d'un liquide, la valeur de h_2 coïncide presque absolument avec la valeur de la chaleur spécifique du liquide à pression constante, c'est-à-dire :

$$h_2 = (c_p)_2. \qquad (118)$$

Et alors, les équations (116) et (117) donnent par soustraction mutuelle :

$$h_1 - h_2 = \frac{d(u_1 - u_2)}{dT} + p_1 \frac{d(v_1 - v_2)}{dT}.$$

Mais d'après (110), on a, en dérivant par rapport à T :

$$\frac{dr}{dT} = \frac{d(u_1 - u_2)}{dT} + p_1 \frac{d(v_1 - v_2)}{dT} + (v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT}.$$

En conséquence :

$$h_1 - h_2 = \frac{dr}{dT} - (v_1 - v_2)\frac{dp_1}{dT}$$

ou bien d'après (118) et (111) :

$$h_1 = (c_p)_2 + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}.$$

Pour la vapeur d'eau saturée à 100°, nous avons comme ci-dessus :

$$(c_p)_2 = 1{,}01,$$
$$\frac{dr}{dT} = -0{,}61,$$
$$r = 538{,}7,$$
$$T = 373.$$

Et par suite :

$$h = 1{,}01 - 0{,}61 - 1{,}44 = -1{,}04.$$

La vapeur d'eau à 100° représente ainsi le cas décrit au numéro 1, c'est-à-dire que la vapeur d'eau saturée à 100° et comprimée adiabatiquement se surchauffe, ou réciproquement, de la vapeur d'eau saturée à 100°, dilatée adiabatiquement, se sursature, parce que l'influence de la chaleur de compression (ou de dilatation) surpasse l'influence de l'accroissement ou de la diminution de densité. D'autres vapeurs ont une allure opposée.

§ 185. — Il peut se faire que pour une valeur déterminée de T, les valeurs des quantités v_1 et v_2, telles qu'elles résultent des équations (101) d'une façon bien déterminée, deviennent égales entre elles; alors les deux états physiques qui sont en contact mutuel sont absolument identiques. Une pareille valeur de T s'appelle une température critique de la substance en question. Au point de vue purement mathématique il faut dès maintenant admettre que toute substance possède une semblable température critique pour chacune des trois combinaisons de deux états physiques, cette température pouvant bien ne pas être toujours réelle. Tout l'état critique est déterminé par la température critique T et par le volume critique $v_1 = v_2$. On le calcule au moyen des équations (101), en y introduisant la condition que la différence $v_1 - v_2$ disparaisse.

Admettons donc que $v_1 - v_2$ soit très petit, alors pour un volume quelconque v, qui tombe entre les volumes v_1 et v_2, on a d'après la formule de TAYLOR,

$$p = p_1 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 (v - v_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_2 (v - v_2)^2 \qquad (119)$$

Et alors la première équation (101) se transforme en :

$$p_2 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 (v_1 - v_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_2 (v_1 - v_2)^2 = p_2$$

et l'équation (102) donne en exécutant l'intégration de (119) par rapport à v :

$$p_2(v_1 - v_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 (v_1 - v_2)^2 + \frac{1}{2.3}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_2 (v_1 - v_2)^3 = p_2(v_1 - v_2)$$

Les deux dernières équations donnent :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 = 0. \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_2 = 0$$

comme condition de l'état critique. Cette condition concorde avec la relation déjà déduite au § 30 pour l'état critique d'une vapeur, et est géométriquement éclaircie par le tracé des isothermes qu'on a données alors. A l'état critique la compressibilité est infiniment grande ; le coefficient de dilatation à pression constante est infiniment grand ; la chaleur spécifique sous pression constante infiniment grande ; la chaleur de vaporisation est zéro.

Pour des températures autres que la température critique, les valeurs de v_1 et v_2 ont entre elles une différence qui, d'un côté, est réelle, et de l'autre côté, imaginaire ; dans ce dernier cas la solution examinée ici pour le problème de l'équilibre perd sa signification.

§ 186. **Troisième solution.** — Supposons en troisième lieu dans les équations (98) qui s'appliquent à l'équilibre intérieur :

$$v_1 \gtrless v_2 \gtrless v_3$$

nous avons, sans simplification :

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= p_2 = p_3 \\ s_1 - s_2 &= \frac{u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2)}{T} \\ s_2 - s_3 &= \frac{u_2 - u_3 + p_1(v_2 - v_3)}{T} \end{aligned}\right\} \qquad (120)$$

Ce cas correspond à un état dans lequel tous les trois états physiques peuvent coexister dans le système. Les quatre équations (120) renferment quatre inconnues, qui sont T, v_1, v_2, v_3 de sorte qu'elles fournissent des valeurs bien déterminées de ces grandeurs. Tous les trois états physiques peuvent ainsi coexister en équilibre seulement à une température parfaitement déterminée et à des densités parfaitement déterminées; et, par suite, seulement aussi sous une pression bien déterminée. Nous appellerons cette température « la température fondamentale » et la pression correspondante sera la pression fondamentale de la substance. La température fondamentale de la substance est d'après les équations (120) caractérisée par cette condition que, pour elle, la pression de la vapeur saturée au-dessus du liquide est égale à la pression de fusion. Il s'ensuit nécessairement, par addition des deux dernières équations, que cette pression est aussi égale à la pression de sublimation pour laquelle la substance solide est en contact avec la même substance gazeuse.

Quand on a trouvé les valeurs fondamentales, on peut avec les conditions extérieures du § 166 :

$$\left.\begin{aligned} M_1 + M_2 + M_3 &= M \\ M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3 &= V \\ M_1 u_1 + M_2 u_2 + M_3 u_3 &= U \end{aligned}\right\} \quad (121)$$

calculer sans équivoque les masses M_1, M_2, M_3 des parties du système qui se trouvent dans les divers états physiques. Cependant cette solution ne possède de sens physique que si les valeurs de M_1, M_2, M_3 sont toutes positives.

§ 187. — Déterminons par exemple l'état fondamental de l'eau. Comme à 0° C. la pression de la vapeur saturée au-dessus de l'eau liquide est $4^{mm},58$, et que la pression de fusion de la glace atteint 760^{mm}, 0° n'est pas la température fondamentale de l'eau. Mais la pression de fusion de la glace décroît quand la température augmente, tandis que la pression de la vapeur saturée au-dessus de l'eau s'accroît : en conséquence, pour une température un peu supérieure à 0° il y aura coïncidence des deux pressions. D'après l'équation (114) la température de fusion de la glace augmente quand on abaisse la pression de 760^{mm} à $4^{m}58$ d'à peu près $0°,0075$. La température $0°,0075$ C. est ainsi très approximativement la température fondamentale de l'eau; puisque pour elle la pression de la vapeur saturée au-dessus de l'eau liquide coïncide presque avec

sont également des fonctions de la température seule. Ce n'est que pour la température fondamentale que ces trois pressions deviennent égales entre elles deux à deux et par suite aussi à la troisième.

Si on représente par trois courbes la relation des trois pressions avec la température, la température étant portée par exemple en abscisse, et la pression en ordonnée, les trois courbes se coupent en un point unique, qui est appelé le point fondamental ou point triple. Il est également facile de calculer sous quel angle les courbes se coupent au point triple. Car la pente des courbes relativement à l'axe des abscisses est donnée par les dérivées :

$$\frac{dp_{12}}{d\mathrm{T}}, \qquad \frac{dp_{23}}{d\mathrm{T}}, \qquad \frac{dp_{31}}{d\mathrm{T}}.$$

Or, on a d'après l'équation (111) et avec la désignation correspondante :

$$\frac{dp_{12}}{d\mathrm{T}} = \frac{r_{12}}{\mathrm{T}(v_1 - v_2)},$$

de même :

$$\frac{dp_{23}}{d\mathrm{T}} = \frac{r_{23}}{\mathrm{T}(v_2 - v_3)},$$

et :

$$\frac{dp_{31}}{d\mathrm{T}} = \frac{r_{31}}{\mathrm{T}(v_3 - v_1)}.$$

Ici les v se rapportent à l'état fondamental et par suite ne sont pourvus que d'un seul indice. On obtient par là la direction du tracé de chaque courbe au point fondamental, dès qu'on connaît les chaleurs de vaporisation, de fusion, et de sublimation.

Comparons par exemple la courbe de la pression p_{12} avec la courbe de sublimation p_{13} pour l'eau au voisinage du point fondamental 0°,0075 C. On a ici, le système des mesures absolues, en multipliant la valeur exprimée en calories par l'équivalent mécanique de la calorie :

$$r_{12} = 604 \times 4.19 \times 10^7$$

(Chaleur de vaporisation de l'eau à 0,0075° C.)

$$r_{13} = -r_{31} = (80 + 604) \times 4.19 \times 10^7$$

(Chaleur de sublimation de la glace à 0,0075° C.)

$$v_1 = 206\,000, \qquad v_2 = 1{,}00 \qquad v_3 = 1{,}09 \qquad (\S\ 187)$$

$$\mathrm{T} = 273$$

et ainsi, en millimètres de mercure, en multipliant la valeur absolue par $\frac{760}{1\,013\,250}$:

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{604 \times 4{,}19 \times 10^7 \times 760}{273 \times 206\,000 \times 1\,013\,250} = 0{,}338,$$

$$\frac{dp_{31}}{dT} = \frac{dp_{13}}{dT} = \frac{384 \times 4{,}19 \times 10^7 \times 760}{273 \times 206\,000 \times 1\,013\,250} = 0{,}382.$$

La courbe de sublimation p_{13} passe ainsi au point fondamental avec une allure plus relevée que la courbe de vaporisation p_{12} : ou bien, pour des températures supérieures à la température fondamentale, on a : $p_{13} > p_{12}$: pour des températures inférieures à celle-ci, on a : $p_{13} < p_{12}$. La différence est :

$$\frac{dp_{13}}{dT} - \frac{dp_{12}}{dT} = \frac{d(p_{13} - p_{12})}{dT} = 0{,}044.$$

Si donc on mesure la tension de la vapeur d'eau saturée au-dessus du point fondamental, sur de l'eau, et au-dessous de celui-ci sur de la glace, la courbe de tension possède un point anguleux au point fondamental ; le caractère en est fourni par le saut des dérivées, c'est-à-dire par la différence précédente : A — 1° ($dT = -1$) on a donc approximativement :

$$p_{13} - p_{12} = -0{,}044.$$

C'est-à-dire : A — 1° C. la pression de la vapeur d'eau saturée au-dessus de la glace est plus petite de $0^{mm},044$ que celle au-dessus de l'eau, ce qui a été aussi confirmé par l'expérience. Au contraire, l'existence d'un point anguleux aigu dans l'exemple cité ne se déduit que de la théorie.

§ 189. — Nous avons étendu jusqu'à maintenant nos recherches seulement au calcul des différentes solutions particulières de ces équations qui expriment les conditions internes de l'équilibre du système, et nous en avons déduit les propriétés les plus importantes de l'état d'équilibre examiné. Venons maintenant à cette nouvelle question ; laquelle parmi les diverses solutions possibles du problème possède la préférence dans chaque cas donné, c'est-à-dire représente l'état d'équilibre le plus stable.

Pour répondre à cette question reprenons l'exposition du problème donnée primitivement au § 165, et qui se résume à ceci : on donne la masse totale M, le volume total V, l'énergie totale U du système. Au lieu de V et U, il sera assez souvent plus commode d'employer les valeurs $\frac{V}{M} = v$ (volume spécifique moyen du système et $\frac{U}{M} = u$ (énergie spécifique moyenne du système. On cherche

l'état d'équilibre le plus stable, c'est-à-dire l'état pour lequel il y a maximum absolu de l'entropie totale S.

Nous avons trouvé plus haut qu'en général les conditions d'équilibre permettent trois sortes différentes de solutions, selon que le système se divise en 1, 2 ou 3 états physiques. Dans la question de savoir laquelle des trois solutions a la préférence dans chaque cas donné, il faut d'abord tenir compte de ceci que la deuxième et la troisième ne possèdent d'interprétation physique qu'autant que les valeurs des masses calculées d'après les équations (103) et (121) sont positives. Ainsi ces deux solutions ne sont acceptables que dans une région limitée. Nous allons d'abord établir cette région où elles sont acceptables, et nous fournirons ensuite la preuve qu'à l'intérieur de cette région, la troisième solution a toujours la préférence sur les deux premières, et la deuxième sur la première.

Pour faciliter la vue d'ensemble, nous recourrons à la représentation géométrique. Imaginons dans ce but les valeurs préalablement données $v = \frac{V}{M}$ et $u = \frac{U}{M}$ (la valeur de M est ici secondaire) représentées graphiquement en regardant ces grandeurs comme les coordonnées rectangulaires d'un point dans un plan (le plan du dessin dans la fig. 4), de sorte qu'à chaque point du plan correspond un couple déterminé de valeurs numériques de ces deux grandeurs. Notre tâche est donc de décider, pour tout point arbitrairement donné dans ce plan, de quelle espèce est l'équilibre stable qui se produit pour les valeurs correspondantes de v et de u.

§ 190. — Examinons la région acceptable de la troisième solution : Les valeurs des masses M_1, M_2, M_3 qui résultent des équations (121) sont :

$$M_1 : M_2 : M_3 : M = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_2 & v_3 \\ u & u_2 & u_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_3 & v_1 \\ u & u_3 & u_1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v & v_1 & v_2 \\ u & u_1 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v_1 & v_2 & v_3 \\ u_1 & u_2 & u_3 \end{vmatrix} \qquad (121\,a)$$

dans lesquelles, comme dans tout ce qui suivra, les désignations $v_1, v_2, v_3, u_1, u_2, u_3$, sont employées spécialement pour les valeurs fondamentales de v et u.

On voit par là que les valeurs de M_1, M_2, M_3 sont toutes trois positives en même temps, seulement si le point correspondant au couple de valeurs (v, u) tombe à l'intérieur du triangle formé par les points dont les coordonnées respectives sont (v_1, u_1), (v_2, u_2), (v_3, u_3). La région acceptable de la troisième solution est donc représentée par ce triangle que nous appellerons le triangle fondamental de la

substance et qui est désigné sur la figure 4 par (**123**). Le dessin a été établi pour une substance ayant comme l'eau : $v_1 > v_3 > v_2$ et : $u_1 > u_2 > u_3$.

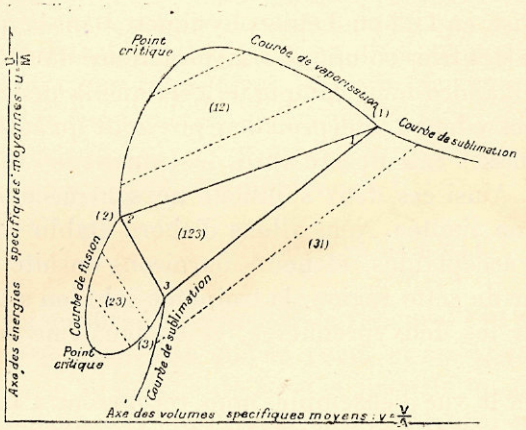

Fig. 4.

§ **191**. — Nous arrivons maintenant à l'examen de la région acceptable de la deuxième solution à laquelle correspondent les équations (**101**) et (**103**). Ces solutions donnent trois espèces de systèmes de valeurs numériques, selon les trois combinaisons deux à deux des trois états physiques, et chacune de celle-ci est d'abord également justifiée devant les deux autres. Examinons en premier lieu la combinaison de l'état gazeux et de l'état liquide. Alors ces équations deviennent avec les symboles adoptés :

$$\left.\begin{aligned} &T_{12} = T_{21} \qquad p_{12} = p_{21} \\ &S_{12} = S_{21} \quad \frac{u_{12} - u_{21} + p_{12}(v_{12} - v_{21})}{T_{12}} \end{aligned}\right\} \tag{122}$$

et

$$\left.\begin{aligned} &M_{12} + M_{21} = M \\ &M_{12}V_{12} + M_{21}V_{21} = V = Mv \\ &M_{12}U_{12} + M_{21}U_{21} = U = Mu \end{aligned}\right\} \tag{123}$$

Pour trouver la région à l'intérieur de laquelle doit tomber le point de coordonnées v et u, pour que M_{12} et M_{21} soient toutes deux positives, cherchons les limites de cette région, c'est-à-dire les courbes qui sont représentées par les conditions $M_{12} = 0$ et $M_{21} = 0$. D'abord la courbe $M_{21} = 0$ (masse liquide = 0). Cette condition introduite dans (**123**) donne $M_{12} = M$ et

$$v = v_{12} \qquad u = u_{12} \tag{124}$$

figure 4 par les lignes de jonction de quelques couples analogues de points. Ainsi les deux sommets du triangle fondamental (v_1, u_1) et (v_2, u_2) se correspondent mutuellement ; et le point critique se correspond à lui-même.

La courbe de vaporisation qu'on a trouvée forme ainsi la limite de la région acceptable pour cette partie de la deuxième solution qui suppose le contact de la vapeur et du liquide ; et on se convainc facilement, d'après (123), que la région acceptable tombe dans la région du plan *circonscrite* par la courbe. De même la courbe a été dessinée seulement jusqu'aux sommets 1 et 2 du triangle fondamental, parce que, comme on le montrera plus tard, la solution ne donne que jusque-là l'équilibre stable. Cet espace est désigné par (12).

De même que pour la courbe de vaporisation, on aura aussi le trajet de la « courbe de fusion » dont les deux branches sont représentées par :

$$v = v_{23} \qquad u = u_{23}$$

et

$$v = v_{32} \qquad u = u_{32}$$

et la « courbe de sublimation » pour les branches de laquelle on a les équations :

$$v = v_{31} \qquad u = u_{31}$$

et

$$v = v_{13} \qquad u = u_{13}.$$

La première courbe passe par les sommets 2 et 3, la dernière par les sommets 3 et 1 du triangle fondamental. Les régions acceptables ainsi délimitées de la 2e et de la 3e partie de la deuxième solution sont désignées sur la figure 4 par (23) et (31). Pour le reste, toutes les relations déduites pour la courbe de vaporisation s'appliquent ici, seulement en échangeant convenablement l'indice. Quelques couples de points correspondants ont été encore indiqués par des lignes de jonction ; on a dessiné également un point critique pour la courbe de fusion.

§ 192. — Puisqu'on a établi aussi pour la deuxième solution la région acceptable, on voit immédiatement que pour tous les points v et u qui sont en dehors de la surface présentement délimitée, c'est seulement la première solution qui donne un sens physique, d'où il résulte que pour ces points l'équilibre stable est en tout cas représenté par la première solution (§ 170). Les espaces cor-

respondants sont désignés sur la figure 4 par (1) (2) (3) — selon que l'état en question est regardé comme gazeux, liquide ou solide — quand il existe un point critique pour deux états physiques, il n'y a pas entre eux de limite nette.

§ 193. — Il s'agit présentement de cette question : lequel, parmi plusieurs états d'équilibre qui correspondent ainsi à un système de valeur données M, v, u, et ainsi à un point donné du plan de notre graphique, possède la plus grande valeur d'entropie? Comme chacune des trois solutions examinées fournit un état parfaitement déterminé, nous obtenons pour chaque système de valeurs données pour M, v, u, autant de valeurs de l'entropie, lorsqu'il existe des solutions pour ce système de valeurs. Désignons les valeurs de l'entropie par S, S', S'' correspondant aux diverses solutions dans leur ordre ; nous avons :
Pour la première solution :

$$S = Ms \tag{125}$$

Pour la deuxième solution :

$$S' = Ms' = M_{12}s_{12} + M_{21}s_{21} \tag{126}$$

ou une autre combinaison de deux états physiques ;
Pour la troisième solution :

$$S'' = Ms'' = M_1s_1 + M_2s_2 + M_3s_3 \tag{127}$$

ces grandeurs sont toutes complètement déterminées par les valeurs données de M, v, u. On pourra démontrer maintenant que pour un système quelconque de valeurs de (M, v, u) que en supposant $S'' > S' > S$ ou $s'' > s' > s$, les portions de masse sont toutes positives. Au lieu des entropies elles-mêmes, il est plus commode d'examiner les entropies spécifiques moyennes s'', s', s, parce que ces grandeurs ne dépendent plus du tout de M mais seulement de v et u.

Pour se représenter géométriquement les choses on peut imaginer en chaque point v et u les valeurs correspondantes de s, s' et s'' élevées perpendiculairement au plan du graphique et on engendrera ainsi les trois surfaces d'entropie s, s', s''.

§ 194. — On va d'abord montrer que $s' - s$ est toujours positif, c'est-à-dire que la surface s' est toujours au-dessus de la surface s.

Tandis que s s'obtient directement par v et u d'après la défini

tion (61) de l'entropie pour une substance homogène, on a pour déterminer la valeur de s' les équations (126) (122) et (123) : avec elles s' se trouve représenté en fonction de v et u seulement, et ainsi est déterminée la surface s' qui comprend au total trois nappes, correspondant chacune à l'une des trois combinaisons par paires des trois états physiques. Nous nous reportons d'abord dans ce qui suit à la combinaison de la vapeur et du liquide.

Quant à la situation relative des deux surfaces s et s', on reconnaît facilement qu'elles ont une courbe commune, dont la projection sur le plan du graphique est la courbe de vaporisation. Car pour un point quelconque de la courbe de vaporisation $v = v_{12}$, $u = u_{12}$ et on a pour la première surface $s = s_{12}$ comme il est évident, et pour la deuxième surface, d'abord d'après (123) :

$$M_{21} = 0. \qquad M_{12} = M \tag{128}$$

et d'après (126) $s' = s_1$. En fait, pour deux points de la courbe de vaporisation il y a coïncidence de la première et de la deuxième solution. La courbe d'intersection des surfaces s et s' est représentée par les équations :

$$v = v_{12}, \qquad u = u_{12}, \qquad s = s_{12}$$

dans lesquelles v, u, s représentent les trois coordonnées orthogonales variables d'un point dans l'espace v_{12}, u_{12}, s_{12} dépendent d'un seul paramètre variable, par exemple la température $T_{12} = T_{21}$. Cette courbe passe aussi par le point (v_1, u_1, s_1) qui a pour projection le sommet 1 du triangle fondamental.

Une autre branche de la même courbe d'intersection est donnée par les équations :

$$v = v_{21}, \qquad u = u_{21}, \qquad s = s_{21}.$$

Les deux branches se rencontrent en un point qui a pour projection le point critique. Chaque point d'une des branches a pour conjugué un point déterminé de l'autre branche, autant qu'aux deux points correspondent la même température $T_{12} = T_{21}$ et la même pression $p_{12} = p_{21}$. Ainsi le point (v_1, u_1, s_1) de la première branche, a pour conjugué le point (v_2, u_2, s_2) de la seconde.

On voit de plus que la surface s' est formée uniquement de droites et qu'elle est développable sur un plan. La première propriété ressort de l'examen d'un point dont les coordonnées ont les valeurs :

$$v = \frac{\lambda v_{12} + \mu v_{21}}{\lambda + \mu}, \qquad u = \frac{\lambda u_{12} + \mu u_{21}}{\lambda + \mu}, \qquad s = \frac{\lambda s_{12} + \mu s_{21}}{\lambda + \mu},$$

où λ et μ sont deux grandeurs positives quelconques. En attribuant toutes les valeurs positives à λ et à μ, on obtient par ces formules tous les points de la ligne droite qui réunit les deux points conjugués (v_{12}, u_{12}, s_{12}) et (v_{21}, u_{21}, s_{21}). Cette droite est évidemment située toute entière sur la surface s', parce que pour toutes valeurs de λ et μ les valeurs correspondantes de v, u, s satisfont aux équations (123) et (126), quand on pose $M_{12} = \lambda$ et $M_{21} = \mu$. Ainsi la surface s' est formée par les lignes droites qui réunissent deux points conjugués quelconques de la courbe d'intersection des surfaces s et s'. Une pareille droite de la surface est également fournie par la ligne de jonction des points (v_1, u_1, s_1) et (v_2, u_2, s_2) dont la projection sur le plan du graphique est le côté (12) du triangle fondamental. Pour le point critique, cette droite se réduit à un point, et c'est là que finit la surface s'. L'allure est la même pour les deux autres nappes de la surface : l'une des nappes commence avec la ligne de jonction des points (v_2, u_2, s_2) et (v_3, u_3, s_3), l'autre avec celle des points (v_3, u_3, s_3) et (v_1, u_1, s_1).

On prouvera très simplement que la surface s' est développable en examinant l'équation du plan suivant :

$$p_{12}(v - v_{12}) + (u - u_{12}) - T_{12}(s - s_{12}) = 0$$

dans laquelle v, u, s sont les trois coordonnées variables de l'espace, tandis que $p_{12}, v_{12}, u_{12}, T_{12}, s_{12}$ dépendent d'après (122) d'un paramètre unique, par exemple T_{12}. Ce plan contient : premièrement les points conjugués (v_{12}, u_{12}, s_{12}) et (v_{21}, u_{21}, s_{21}) le dernier d'après les équations (122)), et aussi leur droite de jonction, et ensuite les points conjugués infiniment voisins dont les coordonnées sont :

$$v_{12} + dv_{12}, \qquad u_{12} + du_{12}, \qquad s_{12} + ds_{12}$$

et :

$$v_{21} + dv_{21}, \qquad u_{21} + du_{21}, \qquad s_{21} + ds_{21},$$

ainsi que cela résulte de (61), et aussi leur droite de jonction. Ainsi deux génératrices infiniment voisines de la surface sont dans un même plan, et la surface est développable.

Pour établir la valeur de $s' - s$, on va chercher la variation que subit cette différence quand on passe d'un point quelconque (v, u) du plan du graphique à un point quelconque infiniment voisin $(v + \delta v, u + \delta u)$. Supposons que $M = M_{12} + M_{21}$ reste alors constant, ce qui ne porte aucune atteinte à la généralité, parce que s et s' dépendent seulement de v et de u. Nous avons alors, en faisant varier (126) :

$$M\delta s' = M_{12}\delta s_{12} + M_{21}\delta s_{21} + s_{12}\delta M_{12} + s_{21}\delta M_{21}.$$

D'autre part d'après (61) :

$$\delta s = \frac{\delta u + p\delta v}{T}.$$

Mais d'après (123) on a :

$$\left.\begin{aligned} &\delta M_{12} + \delta M_{21} = 0. \\ &M_{12}\delta v_{12} + M_{21}\delta v_{21} + v_{12}\delta M_{12} + v_{21}\delta M_{21} = M\delta v. \\ &M_{12}\delta u_{12} + M_{21}\delta u_{21} + u_{12}\delta M_{12} + u_{21}\delta M_{21} = M\delta u. \end{aligned}\right\} \quad (129)$$

Il s'ensuit en tenant compte de (122) :

$$\delta s' = \frac{\delta u + p_{12}\delta v}{T_{12}} \quad (130)$$

et par suite :

$$\delta(s' - s) = \left(\frac{1}{T_{12}} - \frac{1}{T}\right)\delta u + \left(\frac{p_{12}}{T_{12}} - \frac{p}{T}\right)\delta v. \quad (131)$$

Examinons maintenant l'allure des surfaces s et s' au voisinage de leur courbe d'intersection; on verra immédiatement d'après la dernière équation qu'elles se *touchent* le long de toute cette courbe, car, par exemple, pour un point de la courbe de vaporisation : $v = v_{12}$, $u = u_{12}$ auquel d'après (128) correspond un point commun des deux surfaces, nous obtenons naturellement aussi :

$$T = T_{12}, \qquad p = p_{12}, \quad (132)$$

et, par suite $\delta(s' - s) = 0$.

Pour examiner de plus près l'allure des deux surfaces en ces points de contact, faisons varier encore d'une façon générale l'équation (131) et appliquons-la de nouveau à ces points de contact :

Nous obtenons d'abord d'une façon tout à fait générale :

$$\delta^2(s' - s) = \delta u\left(\frac{\delta T}{T^2} - \frac{\delta T_{12}}{T_{12}^2}\right) + \delta v\left(\frac{\delta p_{12}}{T_{12}} - \frac{\delta p}{T} - \frac{p_{12}\delta T_{12}}{T_{12}^2} + \frac{p\delta T}{T^2}\right)$$

$$+ \delta^2 u\left(\frac{1}{T_{12}} - \frac{1}{T}\right) + \delta^2 v\left(\frac{p_{12}}{T_{12}} - \frac{p}{T}\right).$$

Cela donne pour les points de contact des deux surfaces, d'après (132) :

$$T^2\delta^2(s' - s) = \delta u(\delta T - \delta T_{12}) + \delta v(T\delta p_{12} - T\delta p - p\delta T_{12} + p\delta T)$$

ou, plus brièvement, d'après (61) :

$$T\delta^2(s' - s) = \delta T - \delta T_{12}) = \delta s + (\delta p_{12} - \delta p)\delta v. \quad (133)$$

Réduisons toute les variations entrant dans cette expression aux deux seules δT et δv, en posant :

$$\delta s = \frac{cv}{T}\delta T + \frac{\partial p}{\partial T}\delta v.$$

D'après (81) et ensuite :

$$\delta p = \frac{\partial p}{\partial T}\delta T + \frac{\partial p}{\partial v}\delta v,$$

$$\delta p_{12} = \frac{dp_{12}}{dT_{12}}\delta T_{12}.$$

Il ne reste plus qu'à exprimer δT_{12} au moyen de δT et δv. Cela se fait avec les équations (129) qui, en tenant compte de la simplification (128) qui se produit ici, donnent la condition :

$$\frac{\delta u_{12} - \delta u}{u_{12} - u_{21}} = \frac{\delta v_{12} - \delta v}{v_{12} - v_{21}}.$$

Posons encore :

$$\delta u_{12} = \frac{du_{12}}{dT_{12}}\delta T_{12}, \qquad \delta v_{12} = \frac{dv_{12}}{dT_{12}}\delta T_{12}, \tag{134}$$

$$\delta u = c_v \delta T + \frac{\partial u}{\partial v}\delta v,$$

il vient :

$$\delta T_{12} = \frac{c_v \delta T + \left(\frac{\partial u}{\partial v} - \frac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}}\right)\delta v}{\frac{du_{12}}{dT_{12}} - \frac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}} \cdot \frac{dv_{12}}{dT_{12}}}.$$

Cette expression est encore simplifiable. En effet on a d'après (109) :

$$\frac{u_{12} - u_{21}}{v_{12} - v_{21}} = T_{12}\frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p_{12} \tag{135}$$

$$= T\frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p,$$

et d'après (80) :

$$\frac{\partial u}{\partial v} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p,$$

et ensuite :

$$\frac{du_{12}}{dT_{12}} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{12} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{12} + \frac{dv_{12}}{dT_{12}} = \tag{136}$$

$$= c_v + \left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) \times \frac{dv_{12}}{dT_{12}},$$

de même que :

$$\frac{dp_{12}}{dT_{12}} = \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{dv_{11}}{dT_{12}},$$

il s'ensuit :

$$\delta T_{12} = \frac{c_v \delta T - T \frac{\partial p}{\partial v} \times \frac{dv_{12}}{dT_{12}} \delta v}{c_v - T \frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{dv_{12}}{dT_{12}} \right)^2}.$$

Les valeurs ainsi trouvées des variations introduites dans (133) donnent finalement la variation cherchée :

$$\delta^2(s' - s) = - \frac{\partial p}{\partial v} \times \frac{c_v}{T} \times \frac{\left(\frac{dv_{12}}{dT_{12}} \delta T - \delta v \right)^2}{c_v - T \frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{dv_{12}}{dT_{12}} \right)^2}.$$

Cette expression est essentiellement positive, car c_v, d'après sa signification physique, est toujours positive, et $\frac{\partial p}{\partial v}$ d'après § 169 est essentiellement négatif pour tout état d'équilibre. Un cas limite se présente quand on prend :

$$\frac{dv_{12}}{dT_{12}} \delta T - \delta v = 0$$

alors : $\delta^2(s' - s) = 0$. Dans ce cas le déplacement $(\delta T, \delta v)$ a lieu dans la direction de la courbe de contact (T_{12}, v_{12}) des deux surfaces et il est évident qu'alors s' reste égal à s.

Il résulte de tout ceci que la surface s' au voisinage de tous les points de contact avec la surface s s'élève au-dessus de celle-ci, ou bien que $s' - s$ toujours > 0 : et par là il est prouvé que la deuxième solution des conditions d'équilibre à l'intérieur de leur région acceptable, et aussi dans les régions (12), (23), (32), de la figure 4, représente toujours l'équilibre stable.

§ 195. — On démontre de la même manière que la troisième solution des conditions de l'équilibre l'emporte, dans l'intérieur de sa région acceptable, sur la seconde solution. Si v et u sont donnés, on calcule alors sans ambiguïté la valeur de l'entropie spécifique moyenne s'' correspondant à cette solution, au moyen des équations (127) et (121). Les grandeurs v_1, v_2, v_3, u_1, u_2, u_3 et aussi s_1, s_2, s_3, ont des valeurs numériques parfaitement déterminées, qui résultent des équations (120).

On voit ensuite que la surface s'' n'est pas autre chose que le triangle plan qui est formé par les points (v_1, u_1, s_1) (v_2, u_2, s_2) et (v_3, u_3, s_3) dont les projections sur le plan du graphique sont les sommets du triangle fondamental, car tout point dont les coordonnées sont :

$$v = \frac{\lambda v_1 + \mu v_2 + \nu v_3}{\lambda + \mu + \nu}, \quad u = \frac{\lambda u_1 + \mu u_2 + \nu u_3}{\lambda + \mu + \nu}, \quad s = \frac{\lambda s_1 + \mu s_2 + \nu s_3}{\lambda + \mu + \nu},$$

où λ, μ, ν, ont des valeurs positives quelconques, satisfait aux équations (121) et (127), attendu qu'on a seulement à poser $M_1 = \lambda$, $M_2 = \mu$, $M_3 = \nu$. Ce plan s'' possède en commun, avec les trois nappes de la surface développable s', les trois lignes droites qui réunissent les points (v_1, u_1, s_1), (v_2, u_2, s_2) et (v_3, u_3, s_3). Effectivement, si dans la dernière expression on fait par exemple $\nu = 0$, les équations (121) donnent $M_3 = 0$ et la troisième solution se confond avec la seconde car :

$$\left.\begin{array}{llll} M_1 = M_{12} & M_2 = M_{21} & v_1 = v_{12} & u_1 = u_{12} \\ v_2 = v_{21} & T_1 = T_{12}, \text{ etc.} & & \end{array}\right\} \quad (137)$$

on a alors :

Si on pose encore $\mu = 0$, il en résulte $M_2 = 0$, $v_1 = v$, $u_1 = u$, ce qui exprime bien la coïncidence des trois surfaces s'', s' et s.

Pour examiner la valeur de $s'' - s'$ formons encore la variation $\delta(s'' - s')$ qui est déterminée par δv et δu.

On a, alors d'après (127) :

$$M\delta s'' = s_1\,\delta M_1 + s_2\delta M_2 + s_3\delta M_3, \quad (138)$$

avec les conditions établies par (121) :

$$\delta M_1 + \delta M_2 + \delta M_3 = 0,$$
$$v_1\delta M_1 + v_2\delta M_2 + v_3\delta M_3 = M\delta v,$$
$$u_1\delta M_1 + u_2\delta M_2 + u_3\,\delta M_3 = M\delta u.$$

La réduction de l'expression (138) aux variations indépendantes δv et δu se fait le plus commodément en multipliant la dernière équation par $\frac{1}{T_1}$, l'avant-dernière par $\frac{p_1}{T_1}$ et en les additionnant avec (138). Alors en tenant compte de (120) on a :

$$\delta s'' = \frac{\delta u + p\delta v}{T_1}.$$

Jointe à (130), cette relation donne pour la variation cherchée :

$$\delta(s'' - s') = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{12}}\right)\delta u + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_{12}}{T_{12}}\right)\delta v, \quad (139)$$

quand la surface s' est représentée par la nappe (12). Il ressort de cette équation que le plan s'' *touche* la nappe correspondante de la surface s' suivant les deux droites communes. Car pour un point quelconque de ces droites, on a d'après (137) $T_1 = T_{12}$, $p_1 = p_{12}$,

de telle sorte que $\delta(s'' - s')$ devient nulle. Le plan s'' est aussi le plan tangent commun aux trois nappes de la surface s', et les courbes du contact sont les trois droites qui limitent le triangle plan s''. Nous avons pour l'un des points de contact, d'après (139) par une nouvelle variation, attendu que T_1 et p_1 sont des constantes absolues :

$$\delta^2(s'' - s') = \frac{\delta T_{12}}{T_{12}^2}\,\delta u + \left(\frac{p_1 \delta T_{12}}{T_1^2} - \frac{\delta p_{12}}{T_1}\right)\delta v,$$

ou :

$$T_1^2 \delta^2(s'' - s') = \left[\delta u - \left(T_1 \frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p_1\right)\delta v\right]\delta T_{12}. \qquad (140)$$

Or, il résulte de (129) par élimination de δM_{12} et δM_{21} :

$$\frac{M_{12}\delta v_{12} + M_{21}\delta v_{21} - M\delta v}{v_{12} - v_{12}} = \frac{M_{12}\delta u_{12} + M_{21}\delta u_{21} - M\delta u}{u_{12} - u_{21}}$$

ou, en tenant compte de (135) et (134) :

$$M\left[\delta u - \left(T_1 \frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p_1\right)\delta v\right] =$$

$$= \delta T_{12}\left[M_{12}\frac{du_{12}}{dT_{12}} + M_{21}\frac{du_{21}}{dT_{12}} - \left(T_1 \frac{dp_{12}}{dT_{12}} - p_1\right)\left(M_{12}\frac{dv_{12}}{dT_1} + M_{21}\frac{dv_{21}}{dT_{21}}\right)\right].$$

Cette expression étant substituée dans (140), et en même temps $\frac{du_{12}}{dT_{12}}$, comme $\frac{du_{21}}{dT_{21}}$, étant remplacé par sa valeur d'après (136), nous aurons finalement :

$$\delta^2(s'' - s') = \frac{dT_{12}^2}{MT_{12}^2}\left[M_{12}\left((c_v)_{12} - T_1\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{12} \times \left(\frac{dv_{12}}{dT_{12}}\right)^2\right)\right.$$
$$\left. + M_{21}\left((c_v)_{21} - T_1\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{21} \times \left(\frac{dv_{21}}{dT_{21}}\right)^2\right)\right].$$

Cette quantité est essentiellement positive, car M_{12} et M_{21} aussi bien que c_v, sont toujours positives; au contraire le quotient $\frac{\partial p}{\partial v}$ est toujours négatif. Il se produit un cas limite lorsqu'on prend $\delta T_{12} = 0$, c'est-à-dire quand on se déplace dans la direction de la ligne de contact des surfaces s'' et s', ainsi que cela est évident *a priori*. Il résulte de là aussi que l'élément de plan s'' s'élève en tous les points au-dessus de la surface s', ou que $s'' - s'$ ne devient jamais négatif : et par là il est démontré que la troisième solution des conditions de l'équilibre représente toujours l'équilibre stable dans sa région acceptable, c'est-à-dire à l'intérieur du triangle fondamental (123) de la substance.

§ 196. — Nous sommes maintenant en état de répondre d'une façon générale à la question posée au § 165 relativement à l'équilibre stable. Si on se donne la masse totale M, le volume total V et l'énergie totale U du système, l'état d'équilibre stable correspondant de ce système est déterminé par la position du point dont les coordonnées sont : $v = \frac{V}{M}$ et $u = \frac{U}{M}$ dans le plan du graphique de la figure 4.

Supposons d'abord que ce point tombe dans l'une des régions (1), (2) ou (3), alors le système a une allure complètement homogène à l'état gazeux, liquide ou solide. Si, en deuxième lieu, le point tombe dans l'une des régions (12), (23), (31), le système se décompose en deux états physiques différents, tels qu'ils sont donnés par les indices de la région en question.

Et ainsi se trouvent complètement déterminées aussi bien la température commune que les valeurs des deux portions hétérogènes de la masse. Car d'après (123) le point (v, u) est placé sur la droite de jonction de deux points conjugués (§ 191) de la courbe qui limite la région considérée ; menons aussi par le point donné la droite qui définit sur les deux branches de cette courbe deux points conjugués. Ces deux points indiquent alors la constitution des deux états physiques en lesquels se partage le système : ils ont naturellement même température et même pression. Les grandeurs des portions de masse elles-mêmes se calculent également d'après (123) ; leur quotient est égal au rapport suivant lequel point (v, u) partage la droite de jonction des deux points conjugués.

Enfin, troisièmement, quand le point donné tombe dans la région du triangle fondamental (128), l'équilibre stable est caractérisé par la séparation du système en ces trois états physiques à la température ondamentale et sous la pression fondamentale. Il ne reste plus qu'à déterminer les masses des diverses parties hétérogènes du système, et cela se fait au moyen des équations (121 a), desquelles il ressort que les portions de masse sont entre elles comme les aires des trois triangles que le point (v, u) forme avec chacun des côtés du triangle fondamental.

Ainsi dans chaque cas particulier on peut trouver les éléments déterminants de l'équilibre stable, pourvu que le triangle fondamental ainsi que les courbes de vaporisation, de fusion et de sublimation soient connus une fois pour toutes pour la substance donnée. Afin de se rendre mieux compte des conditions, on pourrait ajouter à la figure encore les courbes qui réunissent les

points de même température ou de même pression. Dans les régions (12), (23), (31), les lignes isothermes coïncident avec les isobares sur les droites de jonction de deux points conjugués quelconques des courbes limites ; la région (123) représente elle-même une isotherme et une isobare singulières. On obtient ensuite par exemple pour l'eau ce résultat que la glace en équibre stable ne peut sous aucune condition atteindre une température plus élevée que la température fondamentale 0,0075° C. pas même si la pression était très abaissée, tandis que l'eau liquide, pour une pression convenable, peut être amenée à une température aussi haute ou aussi basse qu'on veut sans se vaporiser ou sans se congeler.

On a aussi la réponse directe à la question de connaître les états par lesquels passe un corps quand on le soumet à une série de transformations extérieures déterminées. Ainsi par exemple, on connaît l'allure d'un corps de masse M qui est refroidi ou réchauffé sous volume constant, en examinant la droite $v = \frac{V}{M}$ qui est parallèle à l'axe des ordonnées. Les régions que coupe cette droite indiquent quels états traverse le corps dans ce cas, ainsi par exemple si au cours de ces changements, il fond, ou se sublime directement, etc.

CHAPITRE III

SYSTÈME D'UN NOMBRE QUELCONQUE D'ÉLÉMENTS INDÉPENDANTS

§ 197. — Dans ce qui suit nous examinerons d'une façon tout à fait générale l'équilibre thermodynamique d'un système formé de parties différentes se limitant mutuellement dans l'espace, et qui, contrairement au cas traité dans le chapitre précédent, peut être composé d'un nombre quelconque d'éléments indépendants (§ 198).

Nous supposons physiquement homogène (§ 67) chacune des parties du système de nature différente et se limitant mutuellement, et d'après GIBBS, nous la nommerons une « phase » du système (1). Ainsi une masse d'eau qui se trouve en partie à l'état gazeux, à l'état liquide et à l'état solide, forme un système de trois phases. Tout d'abord, aussi bien le nombre des phases que leur état physique est arbitraire. Cependant on reconnaît tout de suite qu'un système qui se trouve en équilibre peut posséder un nombre quelconque de phases solides et liquides mais une seule phase gazeuse. Car deux gaz différents et voisins librement ne se trouvent jamais en équilibre réciproque.

§ 198. — En outre du nombre des phases le système est encore caractérisé par le nombre de ses « éléments indépendants » appelés aussi ses « composants ». C'est de ce nombre que dépendent les propriétés essentielles de l'équilibre. Le nombre des éléments indépendants d'un système sera pour nous défini comme il suit : On formera d'abord le nombre de toutes les matières (éléments) simples chimiquement différents, existant dans le système, et on séparera de cette série comme éléments indépendants les matières dont la masse est déterminée tout d'abord par celle des autres matières dans chaque phase : le nombre des matières qui reste est

(1) Sur l'emploi de cette idée de « phase » pour les deux formes énantiomorphes des substances optiquement actives, comparer les recherches très complètes de A. BYK, *Zeitschr. f. phys. Chemie, 45*, p. 465, 1903.

S, U, V et Φ' sont complètement déterminés par T, p et les masses M_1', M_2' ... M_α' des éléments indépendants contenus dans cette phase. Relativement au mode de dépendance par rapport aux diverses masses, on pourra tout d'abord dire seulement que quand toutes sont altérées dans un rapport déterminé, par exemple doublées, chacune des fonctions précédentes varie dans le même rapport. Car dans le changement susdit la constitution interne de la phase reste constante, c'est seulement sa masse totale qui change, et juste dans le rapport déterminé admis, et l'entropie croît proportionnellement à cette masse totale, ainsi que l'énergie et le volume, et par suite aussi la fonction Φ'. En d'autres termes Φ' est une fonction homogène du premier degré des masses M_1', M_2'..., M_α', laquelle naturellement n'est d'ordinaire pas linéaire (Voici un exemple d'une fonction homogène du premier degré non linéaire :

$$\Phi' = \sqrt{M_1'^2 + M_2'^2 + \dots M_\alpha'^2}.)$$

Pour exprimer analytiquement ce fait, augmentons toutes les masses dans le rapport $1 + \varepsilon$. où ε est un nombre très petit. Alors toutes les variations sont très petites, et on obtient pour la variation correspondante de Φ' :

$$\Delta\Phi' = \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}\Delta M_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'}.\Delta M_2' + \dots$$

$$= \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}\varepsilon M_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'}\varepsilon M_2' + \dots$$

Mais d'après la supposition on a :

$$\Delta\Phi' = \varepsilon\Phi'$$

Par suite :

$$\Phi' = \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}M_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'}M_2' + \dots + \frac{\partial\Phi'}{dM_\alpha'}.M_\alpha'. \qquad (144)$$

Cette équation d'Euler peut, par différentiation, se mettre encore sous d'autres formes. Les coefficients différentiels $\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}$, $\frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'}$, ... qui y entrent dépendent évidemment de la constitution interne de la phase, et non de sa masse totale, attendu que pour une augmentation uniforme de toutes les masses, les numérateurs et les dénominateurs varient dans le même rapport.

Ce qui est valable pour la première phase s'applique sans plus à toute autre phase.

§ 202. — L'emploi de (142) donne à la condition d'équilibre la forme suivante :

$$\delta\Phi' + \delta\Phi'' + \ldots \delta\Phi^{\beta} = 0 \qquad (145)$$

ou bien, comme la température et la pression n'ont pas été soumises à la variation :

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}\,\delta M_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2''}\,\delta M_2' + \ldots + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_\alpha'}\,\delta M_\alpha' \\
&+ \frac{\partial\Phi''}{\partial M_1''}\,\delta M_1' + \frac{\partial\Phi''}{\partial M_2''}\,\delta M_2'' + \ldots + \frac{\partial\Phi''}{\partial M_\alpha''}\,\delta M_\alpha' \\
&+ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \\
&+ \frac{\partial\Phi^{\beta}}{\partial M_1^{\beta}}\,\delta M_1^{\beta} + \frac{\partial\Phi^{\beta}}{\partial M_2^{\beta}}\,\delta M_2^{\beta} + \ldots + \frac{\partial\Phi^{\beta}}{\partial M_\alpha^{\beta}}\,\delta M_\alpha^{\beta} = 0. \qquad (146)
\end{aligned}$$

Si les variations des masses étaient tout à fait arbitraires, cette équation ne serait satisfaite que quand tous les coefficients des variations seraient séparément égaux à zéro. Mais il existe entre elles d'après § 200 la condition :

$$\left.\begin{aligned}
M_1 &= M_1' + M_1'' + \ldots + M_1^{\beta} \\
M_2 &= M_2' + M_2'' + \ldots + M_2^{\beta} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots \\
M_\alpha &= M_\alpha' + M_\alpha'' + \ldots + M_\alpha^{\beta}
\end{aligned}\right\} \qquad (147)$$

et ainsi pour un changement possible quelconque du système :

$$\left.\begin{aligned}
0 &= \delta M_1' + \delta M_1'' + \ldots + \delta M_1^{\beta} \\
0 &= \delta M_2' + \delta M_2'' + \ldots + \delta M_2^{\beta} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots \\
0 &= \delta M_\alpha' + \delta M_\alpha'' + \ldots + \delta M_\alpha^{\beta}
\end{aligned}\right\} \qquad (148)$$

Il s'ensuit alors, comme condition nécessaire et suffisante pour l'annulation de l'expression (146) :

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} &= \frac{\partial\Phi''}{\partial M_1''} = \ldots = \frac{\partial\Phi^{\beta}}{\partial M_1^{\beta}} \\
\frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'} &= \frac{\partial\Phi''}{\partial M_2''} = \ldots = \frac{\partial\Phi^{\beta}}{\partial M_2^{\beta}} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\frac{\partial\Phi'}{\partial M_\alpha'} &= \frac{\partial\Phi''}{\partial M_\alpha''} = \ldots = \frac{\partial\Phi^{\beta}}{\partial M_\alpha^{\beta}}
\end{aligned}\right\} \qquad (149)$$

ce sont pour chaque élément indépendant $\beta - 1$ équations qui doivent être satisfaites dans l'équilibre, et, ainsi pour tous les éléments indépendants α il y a $(\beta - 1)$ conditions. Chacune de ces équations se rapporte au passage d'un élément indépendant d'une phase à une autre, elle exprime que l'équilibre est assuré relativement à ce passage et qu'ainsi, dans la nature, ce passage n'a justement pas lieu. Comme cela doit être, cette condition dépend seulement de la constitution interne des phases et non de leur masse totale.

Comme on peut échanger à volonté les équations qui se trouvent en une seule série et relatives à un élément déterminé, il en résulte cette proposition : si une phase est en équilibre avec deux autres phases par rapport à un élément déterminé, ces deux autres phases sont entre elles en équilibre (elles « coexistent ») relativement à cet élément. Ajoutons à cela la proposition déjà mise en lumière précédemment (§ 197), que tout système en équilibre possède au plus une seule phase gazeuse, et il s'ensuivra d'une façon tout à fait générale que deux phases coexistantes, par exemple deux liquides qui forment deux couches séparées, émettent la même vapeur. En effet, comme l'une des phases, d'après hypothèse, coexiste avec l'autre phase et naturellement aussi avec sa propre vapeur, et cela pour chacun de ses éléments, l'autre phase coexiste aussi avec la même vapeur. On peut donc vérifier la coexistence de phases liquides et solides en comparant leurs vapeurs.

§ 203. — Il est facile de voir maintenant comment en général l'état d'équilibre du système se détermine d'après les conditions extérieures (147) données tout d'abord, et avec les conditions d'équilibre (149). Le nombre des premières est α, celui des secondes $\alpha(\beta - 1)$, ainsi au total $\alpha\beta$ équations. D'autre part l'état des β phases dépend de $\alpha\beta + 2$ variables c'est-à-dire en outre des $\alpha\beta$ masses M_1',.. M_α^β encore de la température T et de la pression p. Ainsi, quand toutes les conditions sont remplies, il reste encore deux variables indéterminées. En général on pourra choisir tout à fait à volonté la température aussi bien que la pression. Il y a cependant, comme cela a été indiqué auparavant, des cas particuliers dans lesquels la température et la pression ne sont plus arbitraires, de sorte que deux autres variables, par exemple le volume total et l'énergie totale du système, restent arbitraires. Si on dispose arbitrairement de leurs valeurs, alors l'état d'équilibre du système est déterminé dans toutes ses parties.

§ 204. — Séparons maintenant les $\alpha\beta + 2$ variables dont dépend l'état du système, en deux parts : celles qui concernent seulement la constitution interne des phases (variables *internes*) et celles qui déterminent seulement la masse totale des phases (variables *extérieures*). Le nombre des premières est : $(\alpha - 1)\beta + 2$, c'est-à-dire dans chacune des β phases, les $\alpha - 1$ rapports mutuels des α éléments indépendants qui y sont contenus, et en plus, la température et la pression. Le nombre des dernières est β, c'est-à-dire les masses totales de toutes les phases. Au total :

$$(\alpha - 1)\beta + 2 + \beta = \alpha\beta + 2.$$

Or, les $\alpha(\beta - 1)$ équations (149) d'après ce qu'on a dit, renferment seulement des variables internes : ainsi, après avoir satisfait à ces équations il reste encore indéterminé sur le nombre total des variables intérieures :

$$[(\alpha - 1)\beta + 2] - [\alpha(\beta - 1)] = \alpha + \beta + 2.$$

Ce nombre ne peut pas être négatif, car alors les variables internes du système ne suffiraient pas pour satisfaire à toutes les équations (149) ; il faut aussi avoir :

$$\beta \leqslant \alpha + 2$$

c'est-à-dire : le nombre des phases peut surpasser au plus de deux unités le nombre des éléments indépendants, ou bien : un système de α éléments indépendants peut former au plus $\alpha + 2$ phases. Au cas limite $\beta = \alpha + 2$ le nombre des variables internes suffit exactement pour vérifier les équations internes de l'équilibre (149). Leurs valeurs sont donc complètement déterminées à l'état d'équilibre, et d'une façon tout à fait indépendante des conditions extérieures données. Avec chaque phase en moins le nombre des variables internes encore indéterminées croît d'une unité.

Cette proposition énoncée pour la première fois par Gibbs et désignée généralement sous le nom de « Règle des phases », a reçu une confirmation expérimentale étendue par les recherches de Bakhuis Roozeboom (1).

§ 205. — Examinons d'abord le cas limite :

$$\beta = \alpha + 2.$$

(1) Voir l'ouvrage : *Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre*, von Bakhuis Roozeboom, Braunschweig, Vieweg et Sohn, 1904.

Alors toutes les variables internes sont complètement déterminées, elles forment « un point multiple d'ordre $(\alpha + 2)$ ». Si on fait varier les conditions extérieures, comme par exemple par apport de chaleur, par compression, par addition de nouvelles quantités de substances, c'est seulement les masses totales des phases qui changent, mais non pas leur constitution interne, en y comprenant la température et la pression. Cela s'applique jusqu'à ce qu'une des phases prenne une masse égale à 0, et alors disparaisse ainsi complètement du système.

Pour $\alpha = 1$, on a ici $\beta = 3$, c'est-à-dire un seul élément peut au plus se partager en trois phases et forme alors un point triple. Un exemple de ce cas est fourni par une substance qui se trouve sous les trois états physiques s'avoisinant, comme cela a été complètement examiné au chapitre précédent. Pour l'eau par exemple, comme on l'a montré au paragraphe 187, au point triple la température est 0,0075° C. et la pression 4 mm. 58 de mercure. Les trois phases n'ont pas besoin d'appartenir à des états physiques différents. Il existe des substances, le soufre par exemple, qui peuvent à l'état solide former des modifications différentes. Alors chaque modification représente une phase particulière, et cette proposition s'applique encore que, si deux modifications d'une substance doivent coexister avec une troisième phase de la même substance, sa vapeur par exemple, cela ne peut se faire qu'à une température et sous une pression toutes deux parfaitement déterminées.

Pour $\alpha = 2$ on obtient un point quadruple. Ainsi les deux éléments indépendants SO^2 (acide sulfureux) et H^2O donnent les quatre phases coexistantes : $SO^2.7H^2O$, solide, SO^2 dissous dans l'eau liquide, SO^2 liquide, SO^2 gazeux, température 12,1° C. pression 1773 millimètres de mercure. La question de savoir si SO^2 forme un hydrate en solution aqueuse, n'intéresse en aucune façon la signification de la règle des phases, d'après les explications fournies au paragraphe 198. Un autre exemple de deux éléments indépendants en un point quadruple, est fourni par une solution aqueuse de sel marin en contact avec le sel solide, la glace et la vapeur d'eau.

Ensuite, $\alpha = 3$ éléments indépendants tels que Na^2SO^4, $MgSO^4$ et H^2O donnent un point quintuple, à savoir : le sel double $Na^2Mg(SO^4)^2$, $4H^2O$ (astrakanite), les deux sels simples cristallisés, la solution aqueuse et la vapeur d'eau : température 21°5, pression, environ 10 millimètres de mercure.

§ 206. — Prenons encore le cas :

$$\beta = \alpha + 1$$

c'est-à-dire, les α éléments indépendants forment $\alpha + 1$ phases. Alors la constitution interne de toutes les phases est complètement déterminée par une seule variable, par exemple par la température ou par la pression. Ce cas est habituellement appelé « cas d'équilibre complètement hétérogène ».

Pour $\alpha = 1$ on a ici $\beta = 2$: un seul élément indépendant en deux phases, par exemple, en liquide et en vapeur. La pression aussi bien que la densité du liquide et de la vapeur dépendent uniquement de la température, comme cela a déjà été démontré au chapitre précédent. A ce cas appartient aussi la vaporisation accompagnée de décomposition chimique, autant que le système renferme un seul élément indépendant, comme par exemple la vaporisation de NH^4Cl solide (sel ammoniac). Tant qu'il n'y a en excès ni l'acide chlorhydrique, ni l'ammoniac, tous deux gazeux, il correspond à chaque température T une tension de dissociation p parfaitement déterminée.

Pour $\alpha = 2$ on a : $\beta = 3$ comme par exemple quand une solution saline est en contact avec sa vapeur et avec le sel solide, ou bien quand deux liquides non miscibles en toutes proportions (éther et eau) s'avoisinent sous leur commune vapeur. La tension de la vapeur, la densité et la concentration dans chaque phase sont alors des fonctions de la température seule.

§ 207. — En outre de la température, la pression est aussi prise fréquemment pour la variable qui détermine la constitution interne de toutes les phases dans l'équilibre complètement hétérogène, et en particulier dans les systèmes qui ne possèdent pas de phase gazeuse, qu'on appelle les « systèmes condensés ». Car dans ces systèmes, l'influence de la pression sur l'état de toutes les phases dans les circonstances ordinaires est tellement minime qu'on peut sans erreur sensible regarder la pression comme donnée et égale à celle d'une atmosphère. Par suite, dans ce cas, la règle des phases fournit cette proposition : un système condensé de α éléments indépendants peut former au plus $\alpha + 1$ phases, et il est alors complètement déterminé dans sa constitution interne, y compris la température. Un exemple pour $\alpha = 1, \beta = 2$, est le point de fusion d'une substance ; un autre exemple est ce qu'on appelle le point de transformatien, dans le cas où une substance peut exister sous deux modifications allotropiques. Pour

$\alpha = 2$, $\beta = 3$, on prendra comme exemple le point où une solution saline laisse séparer le cryohydrate (glace à côté du sel solide) ou bien encore, comme pour le bromure d'arsenic et l'eau, le point où entre deux couches liquides en contact commence à se précipiter un élément solide ; pour $\alpha = 3$, $\beta = 4$, le point où une solution de deux sels capables de former un sel double est en contact aussi bien avec les sels simples qu'avec le sel double, etc.

§ 208. — Si, de plus

$$\beta = \alpha$$

α éléments indépendants forment α phases. Alors la constitution interne de toutes les phases dépend encore de deux variables, par exemple la température et la pression. Un exemple pour $\alpha = 1$ est fourni par toute substance à l'état homogène ; — un exemple pour $\alpha = 2$ est donné par la solution liquide d'un sel en contact avec sa vapeur. La température et la pression déterminent la concentration aussi bien dans la solution que dans la vapeur. On prend fréquemment pour les deux variables indépendantes non pas la température et la pression, mais à leur place la concentration de la solution liquide, ou associée à la température, ou associée à la pression. On dit dans le premier cas qu'une solution de concentration arbitrairement choisie et à une température arbitraire émet une vapeur de composition et de tension toutes deux déterminées. Dans le deuxième cas on dit qu'une solution de concentration arbitraire et sous une pression arbitraire possède un point d'ébullition déterminé, pour lequel il distille une vapeur de composition déterminée.

Des régularités analogues apparaissent quand la deuxième phase n'est plus gazeuse, mais solide, (sel, glace) ou liquide, comme pour deux liquides qui ne se mélangent pas en toutes proportions. La constitution interne des deux phases — et aussi dans le dernier exemple, les concentrations dans les deux solutions superposées — dépend toujours de deux variables ; par exemple : pression et température. Quand, dans un cas particulier, ces concentrations deviennent égales entre elles on obtient un phénomène qui est tout à fait analogue au point critique dans une substance homogène (température critique de dissolution de deux liquides).

§ 209. — Examinons enfin brièvement le cas :

$$\beta = \alpha - 1.$$

Ici le nombre des phases est moindre d'une unité que celui des éléments indépendants, et la constitution interne de toutes les phases dépend, en outre de la température et de la pression, encore d'une troisième variable à choisir arbitrairement. Ainsi, par exemple, $\alpha = 3$, $\beta = 2$ pour une solution aqueuse de deux substances isomorphes, (chlorate de potassium et chlorate de thallium) en contact avec un cristal mixte, qui, comme corps physiquement homogène représente une phase unique. Sous la pression atmosphérique et à une température déterminée, selon la composition du cristal mixte, la concentration de la solution sera différente, de sorte qu'on ne peut pas du tout parler d'une solution « saturée » des deux substances et de composition déterminée.

C'est seulement quand en plus du cristal mixte il se précipite de la solution encore une deuxième phase solide — par exemple un deuxième cristal mixte de composition différente — que la constitution interne du système sera déterminée uniquement par la température et la pression. L'examen expérimental des états d'équilibre de pareils systèmes peut encore inversement servir à décider avec la règle des phases, si un précipité solide de deux substances obtenu à partir d'une solution aqueuse de ces deux substances, par exemple un cristal mixte de concentration variable, forme une phase unique, ou bien si les deux substances doivent être *regardées* comme dans deux phases s'avoisinant dans l'espace.

Il est évident que la seconde ou la première des alternatives convient, selon que la concentration de la solution aqueuse avoisinante est bien déterminée, ou non, à température et à pression toutes deux déterminées.

§ 210. — Quand les expressions des fonctions Φ', Φ'',... sont connues pour chaque phase en particulier, on peut tirer immédiatement des équations (149) toutes les particularités d'un état d'équilibre du système. Mais tel n'est pas du tout le cas; en général cependant, relativement à la dépendance de ces fonctions vis-à-vis des masses des éléments contenues dans les diverses phases, on peut au moins dire (ce qui a déjà été relevé au § 201), qu'elles sont homogènes et du premier degré. Quand à leur dépendance relative à la température et à la pression, elle n'est connue qu'autant que, comme nous l'avons vu déjà § 152 *a*, équation (79 *b*), les quotients différentiels des fonctions Φ par rapport à p et à T, peuvent se ramener à des grandeurs mesurables;

et cette condition permet de tirer des conclusions d'une large portée relativement à la dépendance de l'équilibre par rapport à la pression et à la température (§ 211).

Quand il s'agit de représenter la fonction caractéristique Φ avec le secours de mesures physiques, directement en fonction de toutes les variables indépendantes, le mieux est de partir de la relation fournie par l'équation (75) entre Φ, l'entropie S et la fonction thermique de Gibbs $W = U + pV$ (§ 100) :

$$\Phi = S - \frac{W}{T}. \tag{150}$$

Dans cette équation on peut déterminer par des mesures de chaleur aussi bien W que S. Car en désignant par C_p la capacité thermique à pression constante, on a d'après (26) :

$$C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p \tag{150a}$$

d'autre part, d'après (84 *a*) :

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \tag{150b}$$

On peut donc écrire au lieu de (150) :

$$\Phi = \int \frac{C_p}{T} dT - \frac{1}{T}\int C_p dT. \tag{150c}$$

Les deux intégrations se font à pression constante. L'obtention de la fonction caractéristique Φ, et ainsi en même temps, de toutes les propriétés thermodynamiques du système considéré, est par là ramenée à la mesure de la capacité calorifique C_p du système pour toutes les valeurs de T et p. Cependant il faut prendre garde aux constantes additives qui s'introduisent dans l'intégration. Celles-ci peuvent dépendre encore de p et en outre de la composition chimique du système. Cette dépendance vis-à-vis de p s'obtient d'après la première équation (79 *b*) par une mesure du volume V, et celle par rapport à la composition chimique ne peut en général être obtenue que par la mesure de processus associés à des changements d'état d'ordre chimique.

Enfin il reste dans l'expression de Φ un terme additif de la forme $a + \frac{b}{T}$, qu'on peut choisir tout à fait arbitrairement (voir ci-dessus § 152 *b*).

§ 211. — La dépendance, exprimée par les équations (79 *b*), pour la fonction caractéristique Φ vis-à-vis de T et p va nous servir à

établir une loi générale relative à l'influence de la température et de la pression sur l'équilibre thermodynamique.

Dans ce but nous distinguerons dans ce qui suit entre deux changements d'état infiniment petits et différents. Le signe δ se rapportera, comme jusqu'à présent à une variation virtuelle quelconque des masses M_1', M_2', M_1'',... M_α^β compatible avec les conditions extérieures données, et par suite satisfaisant aux équations (148), la température et la pression restant de plus constantes : c'est-à-dire avec $\delta T = 0$ et $\delta p = 0$. L'état qu'on a ainsi fait varier n'a pas à satisfaire aux conditions d'équilibre (149). Au contraire le signe d se rapportera à un changement réellement exécuté, c'est-à-dire à un deuxième état d'équilibre infiniment voisin du premier dans lequel aussi toutes les autres conditions extérieures, y compris température et pression, peuvent être altérées dès l'abord d'une façon quelconque.

Il s'agit donc d'établir aussi pour le second état les conditions de l'équilibre, et de les comparer avec celles qui s'appliquent à l'état primitif. Nous avons tout d'abord pour le dernier état comme condition de l'équilibre, comme ci-dessus :

$$\delta\Phi = 0,$$

et ensuite pour le second état :

$$\delta(\Phi + d\Phi) = 0,$$

et par suite :

$$\delta d\Phi = 0. \qquad (151)$$

Or, on a :

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial\Phi}{\partial p} dp + \sum^\beta \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} dM_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'} dM_2' + \ldots,$$

le signe Σ indiquant la sommation de toutes les β phases du système, tandis que la sommation pour les éléments indépendants d'une seule phase est explicité. Ou bien, d'après (79 *b*) :

$$d\Phi = \frac{U + pV}{T^2} dT - \frac{V}{T} dp + \sum^\beta \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} dM_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'} dM_2' + \ldots$$

Par suite, l'équation de condition (151) devient :

$$\frac{\delta U + p\delta V}{T^2} dT - \frac{\delta V}{T} dp + \sum^\beta dM_1' \delta \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} + a M_2' \delta \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'} + \ldots = 0. \qquad (152)$$

Tous les termes provenant de la variation des différentielles dT,

dp, $d\mathrm{M}_1'$, $d\mathrm{M}_2'$,... disparaissent : les deux premiers, parce que $\delta\mathrm{T} = 0$ et $\delta p = 0$, tous les autres parce que dans la somme totale :

$$\frac{\partial\Phi'}{\partial\mathrm{M}_1'}\delta d\mathrm{M}_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial\mathrm{M}_2'}\delta d\mathrm{M}_2' + \ldots$$

$$+ \frac{\partial\Phi''}{\partial\mathrm{M}_1''}\delta d\mathrm{M}_1'' + \frac{\partial\Phi''}{\partial\mathrm{M}_2''}\delta d\mathrm{M}_2'' + \ldots$$

$$+ \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$+ \frac{\partial\Phi^\beta}{\partial\mathrm{M}_1^\beta}\delta d\mathrm{M}_1^\beta + \frac{\partial\Phi^\beta}{\partial\mathrm{M}_2^\beta}\delta d\mathrm{M}_2^\beta + \ldots$$

chaque colonne verticale disparaît séparément; car par exemple pour la première colonne, on a d'après (149) :

$$\frac{\partial\Phi'}{\partial\mathrm{M}_1'} = \frac{\partial\Phi''}{\partial\mathrm{M}_1''} = \ldots = \frac{\partial\Phi^\beta}{\partial\mathrm{M}_1^\beta},$$

et de plus, d'après (148).

$$\delta d\mathrm{M}_1' + \delta d\mathrm{M}_1'' + \ldots + \delta d\mathrm{M}_1^\beta = d(\delta\mathrm{M}_1' + \delta d\mathrm{M}_1'' + \ldots + \delta\mathrm{M}_1^\beta) = 0.$$

Or, d'après le premier principe de la théorie de la chaleur, $\delta\mathrm{U} + p\delta\mathrm{V}$ représente la quantité de chaleur Q apportée du dehors au système pendant le changement virtuel d'état δ, et ainsi on peut encore écrire l'équation (152) :

$$\frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{T}^2}d\mathrm{T} - \frac{\delta\mathrm{V}}{\mathrm{T}}dp + \sum^\beta d\mathrm{M}_1'\delta\frac{\partial\Phi'}{\partial\mathrm{M}_1'} + d\mathrm{M}_2'\delta\frac{\partial\Phi'}{\partial\mathrm{M}_2'} + \ldots = 0. \quad (153)$$

Cette expression donne la loi suivant laquelle l'équilibre dépend de la température de la pression, et des masses des éléments indépendants du système. On voit tout d'abord que l'influence de la température sur l'équilibre dépend essentiellement de l'effet thermique qui se produit dans un changement d'état virtuel isotherme isobare. Si celui ci est égal à zéro le terme en $d\mathrm{T}$ disparaît, et une variation de température n'entraîne pas de perturbation dans l'équilibre. Si Q change de signe, l'influence de la température sur l'équilibre change également de signe. Il en est absolument de même pour l'influence de la pression, laquelle de son côté est essentiellement déterminée par la variation du volume $\delta\mathrm{V}$ qui est provoquée par un changement d'état virtuel isotherme-isobare.

§ 212. — L'équation (153) va être appliquée maintenant à quelques cas particuliers, d'abord à ceux de l'équilibre complètement hétérogène, lesquels sont caractérisés d'après § 206 par la relation :

$$\beta = \alpha - 1.$$

La constitution interne des phases, y compris la pression, est ici déterminée uniquement par la température : donc, par exemple, une compression isotherme infiniment lente du système produira un changement seulement dans les masses totales des phases, mais non dans la composition de celles-ci, et pas davantage dans la pression.

Nous prendrons pour changement d'état virtuel δ un changement de telle nature que dans ce cas particulier il conduise à un nouvel état d'équilibre. Alors, en dehors de la température et de la pression, la constitution interne de toutes les phases reste encore invariable, et les variations des fonctions $\frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'}$, $\frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'}$, ... deviennent toutes égales à zéro, car ces grandeurs dépendent seulement de la constitution interne des phases. Par là l'équation (153) se transforme en :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T.\delta V}, \qquad (154)$$

c'est-à-dire l'effet thermique déterminé par un changement d'état virtuel, dans lequel la constitution interne de toutes les phases reste la même, divisé par la variation de volume correspondante du système et par la température absolue donne la variation de la pression d'équilibre avec la température. Si l'apport de chaleur du dehors est associé avec un accroissement de volume du système, comme pour la vaporisation, la pression d'équilibre augmente avec la température ; dans le cas contraire, comme dans la fusion de la glace, elle s'abaisse avec la température.

§ 213. — Pour un élément indépendant unique $\alpha = 1$ et ainsi $\beta = 2$, la deuxième équation conduit immédiatement aux lois traitées dans le chapitre précédent, relatives à la chaleur de vaporisation, de fusion, et de sublimation. Si par exemple le liquide forme la première phase, et la vapeur, la seconde, et si on désigne par r la chaleur de vaporisation de l'unité de masse, on a :

$$Q = r\delta M''$$
$$\delta V = (v'' - v')\delta M'',$$

où v' et v'' désignent les volumes spécifiques du liquide et de la

vapeur, et $\delta M''$ la quantité de vapeur formée dans un changement d'état virtuel isotherme-isobare. De plus, d'après (154):

$$r = T \frac{dp}{dT} (v'' - v')$$

identique avec l'équation (111).

Sont naturellement compris ici aussi des cas de transformations chimiques, autant que le système contient un seul élément indépendant sous deux phases, comme par exemple la vaporisation du sel ammoniac, examinée pour la première fois à cet égard par Horstmann, et dans laquelle se produit une décomposition en acide chlorhydrique et ammoniac tous deux gazeux (§ 206), ou bien la vaporisation du carbonate d'ammoniaque, avec décomposition en ammoniaque et acide carbonique. Dans la dernière équation r désigne la chaleur de dissociation et p la tension de dissociation qui dépend uniquement de la température.

§ 214. — Nous allons examiner l'équilibre complètement hétérogène encore pour deux éléments indépendants:

$$\alpha = 2 \qquad \beta = 3$$

par exemple l'eau (indice 1) et un sel (indice 2) sous trois phases : la première est une solution liquide (masse de l'eau $M_1' =$ masse du sel M_2') ; la deuxième est la vapeur d'eau masse M_1'') ; la troisième est le sel solide (masse M_2'''). On a alors pour un changement d'état virtuel :

$$\delta M_1' + \delta M_1'' = 0 \qquad \text{et} \qquad \delta M_2'' + \delta M_2''' = 0.$$

D'après la règle des phases aussi bien la concentration de la solution :

$$\frac{M_2'}{M_1'} = c$$

que la tension p de la vapeur sont fonctions de la température T seule, et d'après l'équation (154), la chaleur apportée du dehors pendant une variation d'état virtuelle infiniment petite, dans laquelle T, p et c restent les mêmes, a pour expression :

$$Q = T \frac{dp}{dT} \delta V. \tag{155}$$

Faisons consister la variation virtuelle d'état en la vaporisation d'une quantité d'eau infiniment petite prise sur la solution :

$$\delta M_1'' = -\delta M_1'.$$

Comme, en plus de T et p la concentration c reste également inaltérée, la quantité de sel :

$$\delta M_2''' = -\delta M_2' = -c\delta M_1' = c\delta M_1''$$

se précipite de la solution et les variations de toutes les masses sont ramenées à $\delta M_1''$.

Le volume total du système :

$$V = v'(M_1' + M_2') + v''M_1'' + v'''M_2'''$$

où v', v'', v''' représentent les volumes spécifiques de trois phases, est, par la variation, augmenté de :

$$\delta V = v'(\delta M_1' + \delta M_2') + v''\delta M_1'' + v'''\delta M_2'''.$$

$$\delta V = [(v'' + cv''') - (1 + c)v']\delta M_1''. \qquad (156)$$

Appelons r la quantité de chaleur qu'il faut apporter de l'extérieur au système pour que, à température, à pression et à concentration constantes, l'unité de masse d'eau soit vaporisée de la solution en même temps que la quantité correspondante de sel se dépose ; il faudra poser d'après (155) :

$$Q = r\delta M_1''$$

et nous obtenons :

$$r = T\frac{dp}{dT}(v'' + cv''' - (1 + c)v').$$

On obtient une formule approchée convenablement utilisable dans de nombreux cas, en négligeant les volumes spécifiques de la solution v' et du sel solide v'' devant celui de la vapeur, et en admettant de plus pour celle-ci la loi de l'état gazeux parfaite. On a alors d'après (14).

$$v'' = \frac{R}{m}\cdot\frac{T}{p},$$

(R constante du gaz, m poids moléculaire de la vapeur).

et on obtient :

$$r = \frac{R}{m}T^2\frac{dLp}{dT}. \qquad (157)$$

§ 215. — r est inversement la quantité de chaleur qui est cédée à l'extérieur quand la masse unité de vapeur d'eau s'unit à température et pression constantes avec la quantité de sel nécessaire pour former de la solution saturée.

Au lieu d'effectuer directement l'union, on peut aussi condenser isolément en eau pure la masse unité de vapeur d'eau, et ensuite dissoudre le sel solide dans l'eau liquide. D'après le pre-

mier principe de la théorie de la chaleur, si dans les deux cas l'état initial et l'état final du système sont les mêmes, la somme de la chaleur et du travail abandonnés dans les deux cas par le système doit être aussi la même.

Dans le premier cas (union directe de la vapeur d'eau et du sel solide) nous avons pour la chaleur cédée au dehors pendant la condensation : r ; pour le travail cédé au dehors : $-p\frac{\delta v}{\delta M_1''}$, et ainsi pour la somme des deux, d'après (157) et (156), avec les approximations déjà employées :

$$\frac{R}{m}T^2\frac{dLp}{dT} - pv''. \tag{158}$$

Calculons maintenant cette somme pour le deuxième cas. Il faut d'abord remarquer que la vapeur d'eau ne possédera pas en général au-dessus de la solution la même pression qu'au-dessus d'eau pure à la même température. La pression est différente, et jamais plus grande, mais elle est inférieure, parce qu'autrement la vapeur serait sursaturée au-dessus de la solution. Désignons ainsi par p_0 la pression de la vapeur d'eau saturée à la température T au-dessus de l'eau pure, nous aurons : $p < p_0$.

Portons maintenant d'abord la masse unité de vapeur d'eau de la pression p et du volume v'' par une compression isotherme à la pression p_0 avec le volume spécifique v_0'', et ainsi à l'état de saturation. Il est cédé alors au dehors de la chaleur positive et du travail négatif. La somme de ces deux contributions qui exprime en même temps la diminution d'énergie de la vapeur, est égale à zéro, si nous admettons encore que la vapeur se conduit comme un gaz parfait, et qu'ainsi son énergie reste constante quand la température est maintenue constante. Ensuite condensons la vapeur d'eau de volume v_0'' à température constante T et pression constante p_0 pour en faire de l'eau pure. La somme de la chaleur et du travail cédés au dehors dans cette transformation s'obtient également avec l'équation (112) :

$$\frac{R}{m}T^2\frac{dLp_0}{dT} - p_0v_0''. \tag{159}$$

Pour ramener de nouveau l'eau liquide de la pression p_0 à la pression p, il n'y a besoin d'aucune action extérieure appréciable.

Enfin dissolvons dans la masse-unité d'eau liquide ainsi obtenue, à la température constante T et à la pression constante p autant de sel qu'il en faut pour saturer la solution et nous obtien-

drons alors cette somme de la chaleur et du travail cédés au dehors simplement la chaleur de dissolution :

$$\lambda, \qquad (160)$$

attendu que la valeur du travail extérieur est tout à fait négligeable. La somme des expressions (159) et (160) est d'après le premier principe de la théorie de la chaleur égale à l'expression (158) nous avons donc :

$$\frac{R}{m} T^2 \frac{dLp_0}{dT} - p_0 v_0'' + \lambda = \frac{R}{m} T^2 \frac{dLp}{dT} - pv''$$

ou bien, en appliquant la loi de MARIOTTE-BOYLE : $p_0 v_0'' = pv''$:

$$\lambda = \frac{R}{m} T^2 \frac{d}{dT} L \frac{p}{p_0}. \qquad (161)$$

Cette formule établie pour la premièrg fois par KIRCHHOFF donne ainsi l'effet thermique (chaleur cédée) pendant la dissolution dans 1 gramme d'eau du sel nécessaire pour obtenir uue solution saturée

Pour exprimer λ en calories, il faut encore diviser la constante des gaz R par l'équivalent mécanique de la calorie, et ainsi d'après (34) à la place de R introduire 1,985. Cela donne, avec $m = 18$:

$$\lambda = 0{,}11\, T^2 \frac{d}{dT} L \frac{p}{p_0} \text{ cal.}$$

Il faut encore remarquer ici d'une façon particulière que p, pression de la vapeur au-dessus de la solution saturée de sel, en tant qu'elle est fonction de la température seule, et aussi la concentration c de la solution saturée, varient d'une façon déterminée avec la température.

Les termes négligés au cours du calcul peuvent sans aucune difficulté se corriger à leurs places respectives, en cas de nécessité.

§ 216. — Traitons maintenant le cas important où deux éléments indépendants (1) et (2) se trouvent sous deux phases :

$$\alpha = 2 \qquad \beta = 2$$

et développons d'abord les conditions d'équilibre avec la supposition la plus générale que les deux éléments sont contenus en quantité notable dans les deux phases, c'est-à-dire sont représentés dans la première phase par les masses M_1' et M_2' et dans la seconde phase, par les masses M_1'' et M_2''.

Les variables internes du système sont, en plus de la température et de la pression, les concentrations du second élément dans les deux phases :

$$c' = \frac{M_2'}{M_1'} \qquad \text{et} \qquad c'' = \frac{M_2''}{M_1''} \tag{162}$$

et d'après la règle des phases, sur les quatre variables T, p, c', c'' deux sont arbitraires, les deux autres sont déterminées par là-même.

Pour toute variation effectuée avec les conditions extérieures, on a d'après (153) la loi suivante pour le déplacement de l'équilibre :

$$\frac{Q}{T^2}dT - \frac{\delta V}{T}dp + dM_1'\delta\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} + dM_2'\delta\frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'} + dM_1''\delta\frac{\partial\Phi''}{\partial M_1''} + dM_2''\delta\frac{\partial\Phi''}{\partial M_2''} = 0. \tag{163}$$

On a alors pour la première phase :

$$\left.\begin{aligned}\delta\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} &= \frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_1'^2}\delta M_1' + \frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_1'\partial M_2'}\cdot\delta M_2' \\ \delta\frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'} &= \frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_1'\partial M_2'}\delta M_1' + \frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_2'^2}\delta M_2'.\end{aligned}\right\} \tag{164}$$

Entre les dérivées de Φ' par rapport à M_1' et M_2' existent certaines relations simples. Comme d'après (144) :

$$\Phi' = M_1'\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} + M_2'\frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'},$$

il s'ensuit, par dérivation partielle par rapport à M_1' et M_2' :

$$0 = M_1'\frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_1'^2} + M_2'\frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_1'\partial M_2'}$$

$$0 = M_1'\frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_1'\partial M_2'} + M_2'\frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_2'^2}.$$

Posons, pour abréger :

$$M_1'\frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_1'\partial M_2'} = \varphi', \tag{165}$$

quantité qui dépend uniquement de la constitution interne de la première phase, et ainsi de T, p et c', mais non pas des masses M_1' et M_2'; nous aurons :

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_1'\partial M_2'} &= \frac{\Phi'}{M_1'} \\ \frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_1'^2} &= -\frac{M_2'}{M_1'^2}\varphi' \\ \frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_2'^2} &= -\frac{\varphi'}{M_2'}\end{aligned}\right\} \tag{166}$$

Les mêmes équations sont complètement applicables si on introduit la quantité correspondante :

$$\varphi'' = M_1'' \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1'' \partial M_2''},$$

pour la deuxième phase :

§ 217. — Nous ne pouvons tout d'abord dire quelque chose sur les grandeurs φ' et φ'' que relativement à leur signe, car d'après le paragraphe 147, dans l'équilibre stable Φ n'est un maximum qu'autant qu'on examine des processus à température constante et à pression constante. C'est-à-dire :

$$\delta^2 \Phi < 0. \tag{167}$$

Or :

$$\Phi = \Phi' + \Phi'',$$

alors :

$$\delta\Phi = \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} \delta M_1' + \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} \delta M_2' + \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} \delta M_1'' + \frac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} \delta M_2''$$

et en faisant varier encore une fois, si $\delta\Phi = 0$.

$$\delta^2\Phi = \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'^2} \delta M_1'^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'} \delta M_1' \delta M_2' + \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_2'^2} \delta M_2'^2$$
$$+ \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_1''^2} \delta M_1'' + 2 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M_1'' \partial M_2''} \delta M_1'' \delta M_2'' + \frac{\partial^2 \Phi''}{\partial M_2''^2} \delta M_2''^2.$$

Si on introduit ici d'après (165) les grandeurs φ' et φ'', on aura :

$$\delta^2\Phi = - M_2' \varphi' \left(\frac{\partial M_1'}{M_1'} - \frac{\partial M_2'}{M_2'} \right)^2 - M_2'' \varphi'' \left(\frac{\partial M_1''}{M_1''} - \frac{\partial M_2''}{M_2''} \right)^2,$$

et cette relation montre que l'inégalité (167) est satisfaite toujours et seulement quand φ' et φ'' sont tous deux *positifs*.

§ 218. — Au total, le système considéré comporte la possibilité seulement de deux sortes de variations virtuelles d'état : selon que le premier ou le deuxième élément passe de la première à la seconde phase. Pour la première variation nous avons :

$$\delta M_1' = - \delta M_1'' \qquad \delta M_2' = \delta M_2'' = 0, \tag{168}$$

pour la seconde :

$$\delta M_1' = \delta M_1'' = 0 \qquad \delta M_2' = - \delta M_2''.$$

Nous distinguerons par les indices 1 et 2 la chaleur Q apportée au système et la variation de volume δV dans le premier et dans le second cas : alors pour le premier cas la loi s'appliquant à un

déplacement de l'équilibre, est réduite, par la combinaison de (163), (164), (168), (166) et (163) a la forme suivante :

$$\frac{Q_1}{T^2}\,dT - \frac{\delta_1 V}{T}\,dp - \delta M_1''(\varphi' dc' - \varphi'' dc'') = 0.$$

Pour abréger encore, introduisons les grandeurs finies et déterminées :

$$r_1 = \frac{Q_1}{\delta M_1''}, \qquad v_1 = \frac{\delta_1 V}{\delta M_1''} \tag{169}$$

c'est-à-dire le rapport de la chaleur apportée du dehors — ou bien de la variation de volume du système — à la masse du premier élément passant de la première à la seconde phase, on aura alors :

$$\frac{r_1}{T^2}\,dT - \frac{v_1}{T}\,dp - \varphi' dc' + \varphi'' dc'' = 0. \tag{170}$$

D'une façon tout analogue on trouve pour le passage du deuxième élément de la première à la seconde phase, avec une désignation correspondante :

$$\frac{r_2}{T^2}\,dT - \frac{v_2}{T}\,dp - \varphi' \frac{dc'}{c'} - \varphi'' \frac{dc''}{c''} = 0. \tag{171}$$

Ces deux équations relient l'une à l'autre, conformément à la règle des phases, les quatre différentielles dT, dp, dc', dc'', pour un déplacement quelconque de l'équilibre.

§ 219. — Pour donner une application de ces lois, examinons un système qui consiste en un mélange de deux éléments (par exemple eau et alcool) dans une phase liquide, la première, et dans une phase gazeuse, la seconde. Alors d'après la règle des phases sur les quatre variables T, p, c', c'', deux sont déterminées par les deux autres.

Faisons, sous pression *constante* ($dp = 0$) évaporer le mélange liquide avec une infinie lenteur par un apport convenable de chaleur, alors pour chaque température les concentrations dans les deux phases sont parfaitement déterminées, et à mesure que progresse l'apport de chaleur, et l'élévation de température qui en dépend ($dT > 0$), les concentrations c et c' varient de la manière suivante :

$$\frac{dc'}{c'} = \frac{r_1 + c''r_2}{c' - c''} \cdot \frac{dT}{T^2 \varphi'} \tag{172}$$

$$\frac{dc''}{c''} = \frac{r_1 + c'r_2}{c' - c''} \cdot \frac{dT}{T^2 \varphi''}. \tag{173}$$

Il suit de là d'abord que les concentrations c' et c'' varient tou-

jours dans le même sens. Car non seulement φ' et φ'' sont essentiellement positifs (voir § 217) mais encore r_1 et r_2, chaleurs de vaporisation des deux éléments, le sont aussi.

Nous admettrons encore que $c'' > c'$, ce qui n'apporte aucune restriction à la généralité, attendu qu'on peut toujours rapporter l'indice 1 à cet élément (eau) qui dans la phase accentuée une fois (liquide) est représenté par un pourcentage supérieur à celui de la phase à deux accents (vapeur), et le chiffre 2 à celui des éléments (alcool) qui dans la phase à deux accents possède un pourcentage plus élevé que dans la phase à un accent, et que nous nommerons l'élément « plus volatil ».

Alors les dernières équations nous enseignent que, pour une élévation de température, la concentration de l'élément le plus volatil décroît simultanément dans les deux phases et qu'ainsi par exemple, à mesure qu'avance la distillation d'un mélange d'eau et d'alcool, aussi bien la partie distillée que la partie restante s'apauvrissent en alcool. Ce résultat se produit naturellement parce que le rapport de la quantité d'alcool se vaporisant dans un instant quelconque, à la quantité de vapeur d'eau produite pendant le même temps, est plus grand que c' et plus petit que c''. La première circonstance fait que le liquide s'apauvrit en alcool ($dc' < 0$) et la seconde que la vapeur s'apauvrit aussi en alcool ($dc'' < 0$).

En continuant convenablement cette vaporisation isobare, il peut se produire deux cas, selon que la concentration c', qui tombe toujours entre 0 et c'', coïncide finalement avec la valeur 0 ou avec c''. Dans le premier cas, pour $c' = 0$, finalement l'élément le plus volatil est complètement passé dans la seconde phase, et on obtient dans la première phase les éléments les moins volatils à un degré quelconque de pureté. Cela arrive par exemple avec l'eau et l'alcool éthylique. Mais dans le deuxième cas, à une température déterminée, $c' = c''$. Alors, comme on le reconnaît sur les deux dernières équations, le point d'ébullition T ne varie plus avec la concentration, c'est-à-dire que la vaporisation ultérieure se fait sans élévation de température et le mélange bout à température constante. La partie distillée et le résidu offrent continuellement la même composition centésimale, par exemple, pour l'eau et l'acide formique, avec environ 80 0/0 d'acide (quelque différence selon la valeur de la pression extérieure).

Pour ce rapport particulier de mélange, la température T d'ébullition est un *maximum* : $\frac{dT}{dc'} = 0$. Toute dissolution d'acide

formique dans l'eau, quand la température d'ébullition s'élève, — c'est-à-dire quand on continue la distillation, — se rapproche toujours davantage de ce rapport déterminé de mélange, qu'on parte d'abord d'une concentration soit supérieure soit inférieure en acide. Comme la concentration dans les deux phases varie dans le même sens, celles-ci offrent toujours toutes deux ensemble une proportion d'acide supérieure ou inférieure à 80 0/0. Dans le premier cas, à mesure que la vaporisation progresse, la concentration de l'acide diminue dans les deux phases ; elle augmente dans le second cas. Par suite, d'après ce qu'on a dit plus haut dans le premier cas, l'acide est l'élément le plus volatil, c'est-à-dire que la vapeur est plus riche en acide que le liquide, dans le deuxième cas (proportion d'acide inférieure à 80 0/0) l'eau est l'élément le plus volatil, c'est-à-dire que le liquide est plus riche en acide que la vapeur. Quand la température s'élève les deux phases s'apauvrissent en eau, jusqu'à ce que la proportion de 80 0/0 soit de nouveau atteinte.

L'équation $\frac{dT}{dc'} = 0$ est encore satisfaite quand la température d'ébullition offre un *minimum* au point de vue de la concentration, comme par exemple dans un mélange d'eau et d'alcool propylique. Alors d'après l'équation (**172**), également $c' = c''$ c'est-à-dire le mélange bout également à température constante. Mais ce rapport de mélange est instable en ce que pour la moindre variation de concentration, dans l'un ou l'autre sens, la continuation de la distillation produit une augmentation de la différence entre les concentrations des deux phases. Car, la distillation ayant pour effet une élévation de la température, la température d'ébullition s'éloigne de sa valeur minimale, et par suite les concentrations s'éloignent de celle du mélange qui bout à température constante.

§ **219** *a*. — Si au contraire on entreprend la vaporisation du mélange liquide considéré en laissant la *température constante* ($dT = 0$) et en augmentant progressivement le volume, à mesure que la pression diminue ($dp < 0$) les concentrations varient d'après (**170**) et (**171**) de la façon suivante :

$$\frac{dc'}{c'} = \frac{v_1 + c''v_2}{c'' - c'} \cdot \frac{dp}{T\varphi'},$$

$$\frac{dc''}{c''} = \frac{v_1 + c'v_2}{c'' - c'} \cdot \frac{dp}{T\varphi''}.$$

Ainsi, encore dans ce cas, les deux concentrations c' et c'' varient

simultanément dans le même sens, attendu que, en plus de φ' et φ'', aussi v_1 et v_2, variations de volume des deux éléments pendant la vaporisation, sont essentiellement positifs. Comme, d'autre part, d'après ce que nous avons établi dans le précédent paragraphe, on a $c'' > c'$, à mesure que progresse la vaporisation et la diminution de pression liée avec elle, aussi bien le liquide que la vapeur s'apauvrissent continuellement de l'élément le plus volatil jusqu'à ce que finalement cet élément disparaisse complètement de la phase liquide ($c' = 0$), ou bien atteigne la composition du mélange ($c' = c''$) pour laquelle la continuation de la vaporisation ne produit plus de variation ni dans la pression ni dans la concentration. Ces conditions correspondent ainsi complètement à celles de la vaporisation sous pression constante.

§ 219 *b*. — Les équations (172) et (173) sont également applicables quand la seconde phase est liquide ou solide, par exemple pour le point de fusion d'un alliage métalliqne (bismuth et plomb). Il résulte de là, entre autre conséquence, que la température de solidification d'un alliage liquide s'élève quand l'alliage liquide (phase à un accent) s'enrichit de l'élément (2) qui se sépare le plus abondamment par congélation. Car alors d'après l'hypothèse $c'' > c'$, et comme r_1 et r_2 sont tous deux négatifs, on a $\frac{dT}{dc'} > 0$. D'après la même proposition, il y a également élévation de la température de congélation d'une solution aqueuse saline de laquelle se sépare de la glace pure, quand la solution est étendue avec de l'eau. Au cas limite, quand la température de solidification ne varie pas avec la concentration $\left(\frac{dT}{dc'} = 0\right)$ on a $c'' = c'$, c'est-à-dire l'alliage se congèle et se sépare sans variation de concentration (alliage eutectique).

§ 220. — Dans les applications ultérieures nous nous limiterons au cas particulier tel que le deuxième élément existe seul dans la première phase :

$$c'' = 0 \quad \text{par suite aussi} \quad dc'' = 0. \tag{174}$$

Le premier élément qui est mêlé avec le second dans la première phase, est contenu à l'état pur dans la seconde phase, et nous l'appellerons alors le « dissolvant » tandis que le deuxième sera le corps « dissous » (Voir au contraire ci-dessous § 249). Alors l'équation (171) disparaît complètement et il reste de (170) :

$$\frac{r}{T^2}\,dT - \frac{v}{T}\,dp - \varphi' dc = 0, \qquad (175)$$

si pour plus de simplicité nous laissons de côté l'indice 1 pour r_1 et v_1 et l'accent pour φ' et v'.

Prenons d'abord une solution d'un sel non volatil en contact avec la vapeur du dissolvant. Nous examinerons l'équation (175) sous trois aspects, selon que nous maintiendrons constante, la concentration c de la solution, la température T ou la pression p, et nous examinerons la dépendance mutuelle des deux quantités restantes.

§ 221. — **Concentration constante $dc = 0$.**

La relation entre la tension de la vapeur et la température est d'après (175) :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c = \frac{r}{T.v}. \qquad (176)$$

On peut désigner brièvement ici r comme la chaleur de vaporisation de la solution. Si on ne la regarde pas comme le rapport de deux grandeurs infiniment petites, comme cela est exigé dans l'équation (169), mais si on la rapporte à l'unité de masse du dissolvant il faut alors se représenter la quantité de solution comme tellement grande que sa concentration n'est pas sensiblement altérée quand on en enlève l'unité de masse du dissolvant. v peut être posé d'ordinaire égal simplement au volume de l'unité de masse de la vapeur. Si en outre on admet que pour celle-ci la loi de Mariotte-Gay-Lussac est applicable, on obtient :

$$v = \frac{R}{m}\cdot\frac{T}{p} \qquad (177)$$

et d'après la dernière équation :

$$r = \frac{R}{m}\,T^2\left(\frac{\partial \mathrm{L}p}{\partial T}\right)_c.$$

r est aussi inversement la quantité de chaleur qui est cédée vers l'extérieur quand l'unité de masse du dissolvant en vapeur s'unit à température T et à pression p toutes constantes avec une grande quantité de la solution à la concentration c.

Au lieu d'entreprendre directement l'union, on peut aussi condenser d'abord isolément l'unité de masse de vapeur pour en faire du dissolvant liquide et pur, et ensuite avec cela diluer la solution. D'après le premier principe de la théorie de la chaleur, quand dans les deux cas l'état initial et l'état du système sont les

mêmes, la somme de chaleur et du travail cédés au total par le système est la même dans les deux cas.

Dans le premier cas nous avons pour la somme de la chaleur et du travail cédés à l'extérieur :

$$r - pv = \frac{R}{m} T^2 \left(\frac{\partial L p}{\partial T}\right)_c - pv.$$

Dans le deuxième cas, si nous procédons exactement comme cela a été décrit au paragraphe 215, nous avons pour somme de la chaleur et du travail cédés à l'extérieur pendant la condensation et la dilution qui l'a suivie :

$$\frac{R}{m} T^2 \frac{d L p_0}{dT} - p_0 v_0 + \Delta,$$

où p_0 désigne la pression, v_0 le volume spécifique de la vapeur qui se trouve à la température T au-dessus du dissolvant pur, Δ la chaleur de dilution de la solution, c'est-à-dire l'effet thermique (chaleur libérée) par l'addition de l'unité de masse du dissolvant liquide à une grande quantité de la solution à la concentration c. Comme d'après le premier principe de la théorie de la chaleur, les deux dernières expressions sont égales, nous obtenons en tenant compte de la loi de MARIOTTE-BOYLE :

$$\Delta = \frac{R}{m} T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} L \frac{p}{p_1}\right)_c, \qquad (178)$$

c'est la formule de KIRCHHOFF pour la chaleur de dilution.

Il est facile de rétablir en cas de besoin les termes négligés au cours du calcul, et dont la suppression résulte de ce qu'on a regardé la vapeur comme un gaz parfait, et qu'on a admis son volume spécifique comme très grand vis-à-vis de celui du liquide.

L'analogie entre l'expression de la chaleur de dilution Δ avec l'expression établie plus haut (161) pour la chaleur de saturation λ de l'unité de masse du dissolvant avec le sel solide est seulement extérieure, parce qu'il s'agit ici d'une solution de concentration tout à fait arbitraire, et par suite aussi que la dérivation par rapport à la température doit se faire avec c constant, tandis que dans l'autre cas il faut prendre la concentration de la solution saturée de sel, laquelle varie d'une façon déterminée lors de la dérivation par rapport à la température.

§ 222. — Comme pour de *petites* valeurs de c (solution diluée) la chaleur de dissolution Δ est petite (§ 97), alors d'après (178),

pour une solution diluée d'une concentration déterminée, le rapport de la tension p de la vapeur à la tension p_0 de la vapeur au-dessus du dissolvant pur, devient sensiblement indépendant de la température (loi de Babo).

§ 223. — **Température constante** $d\mathrm{T} = 0$.

La relation entre la tension p de la vapeur et la concentration c de la solution, est d'après (175) :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_{\mathrm{T}} = -\frac{\mathrm{T}\varphi}{v}, \tag{179}$$

et, quand on néglige le volume spécifique du liquide vis-à-vis de celui de la vapeur, et qu'on regarde cette dernière comme un gaz parfait de poids moléculaire m, d'après (177) :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_{\mathrm{T}} = -\frac{mp\varphi}{\mathrm{R}},$$

ou :

$$\left(\frac{\partial \mathrm{L}p}{\partial c}\right)_{\mathrm{T}} = -\frac{m}{\mathrm{R}}\varphi.$$

comme φ d'après le paragraphe 217 est nécessairement positif, alors à mesure que la concentration de la solution augmente, la tension de la vapeur diminue de plus en plus. Cette proposition nous donne, entre autres, un moyen de décider la question si un liquide déterminé forme véritablement une solution ou peut-être simplement une émulsion d'un des éléments dans l'autre. Dans ce dernier cas le nombre des particules suspendues dans le liquide n'a absolument aucune importance sur la tension de vapeur.

Il n'est pas possible d'en dire davantage, en général, tant que la grandeur φ n'est pas connue plus exactement, sur la relation entre la tension de vapeur et la concentration.

§ 224. — Pour $c = 0$ (dissolvant pur), on a encore $p = p_0$. Alors pour une *petite* valeur de c, p diffère très peu de p_0 et on peut poser :

$$\frac{\partial p}{\partial c} = \frac{p - p_0}{c - 0} = \frac{p - p_0}{c}.$$

et par suite, d'après (179) :

$$p_0 - p = \frac{c\mathrm{T}\varphi}{v}. \tag{180}$$

pour une solution diluée d'une concentration déterminée, le rapport de la tension p de la vapeur à la tension p_0 de la vapeur au-dessus du dissolvant pur, devient sensiblement indépendant de la température (loi de Babo).

§ 223. — **Température constante** $dT = 0$.

La relation entre la tension p de la vapeur et la concentration c de la solution, est d'après (175) :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = -\frac{T\varphi}{v}, \tag{179}$$

et, quand on néglige le volume spécifique du liquide vis-à-vis de celui de la vapeur, et qu'on regarde cette dernière comme un gaz parfait de poids moléculaire m, d'après (177) :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = -\frac{mp\varphi}{R},$$

ou :

$$\left(\frac{\partial \mathrm{L}p}{\partial c}\right)_T = -\frac{m}{R}\varphi.$$

comme φ d'après le paragraphe 217 est nécessairement positif, alors à mesure que la concentration de la solution augmente, la tension de la vapeur diminue de plus en plus. Cette proposition nous donne, entre autres, un moyen de décider la question si un liquide déterminé forme véritablement une solution ou peut-être simplement une émulsion d'un des éléments dans l'autre. Dans ce dernier cas le nombre des particules suspendues dans le liquide n'a absolument aucune importance sur la tension de vapeur.

Il n'est pas possible d'en dire davantage, en général, tant que la grandeur φ n'est pas connue plus exactement, sur la relation entre la tension de vapeur et la concentration.

§ 224. — Pour $c = 0$ (dissolvant pur), on a encore $p = p_0$. Alors pour une *petite* valeur de c, p diffère très peu de p_0 et on peut poser :

$$\frac{\partial p}{\partial c} = \frac{p - p_0}{c - 0} = \frac{p - p_0}{c}.$$

et par suite, d'après (179) :

$$p_0 = p = \frac{cT\varphi}{v}. \tag{180}$$

Si on pose encore pour v d'après (177) le volume spécifique de la valeur regardée comme un gaz parfait, on obtient :

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{cm\varphi}{R}, \tag{181}$$

c'est-à-dire : l'abaissement relatif de la tension de vapeur est proportionnel à la concentration de la solution (loi de Wüllner). On verra plus de détails au § 270.

§ 225. **Pression constante** $dp = 0$.

La relation entre la température (température d'ébullition) et la concentration est d'après (175) :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_p = \frac{T^2\varphi}{r}.$$

Comme φ est positif, la température d'ébullition s'élève quand la concentration augmente. Si on compare avec la formule (179) pour la diminution de la tension de vapeur, on a pour une solution quelconque :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_p : \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = -\frac{Tv}{r},$$

c'est-à-dire : pour une augmentation infiniment petite de la concentration, l'élévation de la température d'ébullition (sous pression constante) est à la diminution de tension de vapeur (à température constante) comme le produit de la température absolue et du volume spécifique de la vapeur à la chaleur de vaporisation de la solution.

En se souvenant que ce rapport satisfait à l'identité tout à fait analogue de l'équation (6) :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_p : \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v,$$

on remonte immédiatement à l'équation (176).

§ 226. — Pour $c = 0$; $T = T_0$ (point d'ébullition du dissolvant pur), alors pour de *petites* valeurs de c, T est presque égal à T_0, et on peut poser :

$$\frac{\partial T}{\partial c} = \frac{T - T_0}{c - 0} = \frac{T - T_0}{c},$$

ce qui donne à l'équation (182) la forme :

$$T - T_0 = \frac{cT^2\varphi}{r}, \tag{188}$$

c'est-à-dire l'élévation du point d'ébullition est proportionnelle à la concentration de la solution. Pour plus de détails, voir § 269.

§ 227. — Examinons encore le cas tel que la seconde phase contient le dissolvant pur non à l'état de vapeur, mais à l'état solide, comme par exemple dans la congélation d'une solution saline aqueuse ou dans la précipitation d'un sel dans une solution saturée (Dans ce dernier cas nous devons, d'après ce qui a été établi au paragraphe 220, regarder comme premier élément le sel, et comme deuxième élément l'eau ; le sel étant le dissolvant et l'eau le corps dissous). Alors l'équation (175) est encore applicable, et peut ici se traiter sous trois aspects différents, selon qu'on cherche : de quelle manière le point de congélation, ou le point de saturation d'une solution de concentration donnée, varie avec la pression ($dc = 0$) ; ou comment la pression doit être altérée afin qu'une solution de concentration modifiée puisse à la même température être congelée ou saturée ($d\mathrm{T} = 0$) ; ou enfin, comment le point de congélation ou le point de saturation d'une solution varient avec la concentration sous une pression extérieure déterminée ($dp = 0$). Pour ce dernier cas, le plus important, nous obtenons d'après (175), si nous désignons par T' la température de congélation ou de saturation en fonction de la concentration, pour la distinguer de la température d'ébullition :

$$\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial c}\right)_p = \frac{\mathrm{T}^2 \varphi}{r'}, \tag{184}$$

où r' signifie ici la chaleur qui est reçue de l'extérieur, quand dans une grande quantité de solution à la concentration c on fait précipiter l'unité de masse du dissolvant (glace, sel). Cette quantité de chaleur est généralement négative, sa valeur est appelée « chaleur de congélation de la solution » ou « chaleur de précipitation » du sel. La chaleur de congélation r' d'une solution saline est toujours négative ; par suite le point de congélation T' de la solution s'abaisse toujours quand la proportion c de sel augmente. D'autre part, si la chaleur de précipitation r' d'un sel dans une solution est négative, le point de saturation T' de la solution s'abaisse quand la proportion d'eau c de la solution s'accroît, c'est-à-dire qu'il s'élève quand la proportion de sel croît. Dans le cas contraire le point de saturation s'abaisse quand la proportion de sel augmente. Si dans une solution saturée de sel on veut désigner par c, non la proportion d'eau mais la proportion de sel de la solution, alors d'après la définition de c donnée dans (162)

et d'après celle de φ donnée dans (165), il faudra écrire la dernière formule $\frac{1}{c}$ à la place de c, et $c\varphi$ à la place de φ ; et l'équation devient :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_p = -\frac{T^2\varphi}{cr'}, \qquad (185)$$

c et φ ont ici la même signification que dans la formule (184) se rapportant au point de congélation d'une solution.

§ 228. — Pour $c = 0$, $T = T_0$ (température de congélation du dissolvant pur). Alors pour de *petites* valeurs de c, T' est presque égal à T_0, et on peut poser :

$$\frac{\partial T'}{\partial c} = \frac{T' - T_0'}{c - 0} = \frac{T - T_0'}{c},$$

de telle sorte que l'équation (184) devient :

$$T' - T_0' = \frac{cT^2\varphi}{r'}, \qquad (186)$$

c'est-à-dire, la variation du point de congélation est proportionnelle à la concentration. Pour plus de détails voir § 269.

§ 229. — Comme la grandeur positive φ qui intervient ici possède une valeur parfaitement déterminée pour une solution dont les caractéristiques c, T et p sont déterminées, et qu'en particulier elle est indépendante de la constitution de la deuxième phase, les dernières formules établissent des relations générales et mutuelles entre les lois qui régissent l'abaissement de la tension de vapeur, l'élévation du point d'ébullition, l'abaissement du point de congélation et la variation du p int de saturation Il n'y a qu'à suivre par des mesures un seul de ces phénomènes sur une solution pour pouvoir, avec le secours de la valeur calculée ainsi pour φ, déduire toutes les autres relations pour la même solution.

Nous allons examiner encore un cas dans lequel cette même grandeur φ possède une signification caractéristique, celle de l'état d'équilibre, qui se produit quand à côté de la solution liquide le dissolvant pur ne se trouve ni à l'état de vapeur, ni à l'état solide, mais précisément à l'état liquide, sans avoisiner librement la solution, mais restant séparé d'elle par une paroi perméable seulement pour le dissolvant et non pour la matière dissoute. Ces parois « semi-perméables » ne peuvent à la vérité être réalisées parfaitement pour aucune solution unique, et même

l'existence en est exclue en principe d'après la théorie que nous développerons plus tard (§ 259), attendu que la matière dissoute diffusera dans toutes conditions à travers la substance de la paroi avec une vitesse finie, bien que dans certains cas extrêmement minime. Mais il s'agit ici simplement de ceci que, sans enfreindre une loi de la thermodynamique, on peut attribuer une valeur arbitrairement petite à la vitesse de diffusion de la matière dissoute à travers la paroi vis-à-vis de celle du solvant, et cette hypothèse est justifiée parce que dans la nature se trouve réalisée avec une approximation pratiquement très grande la propriété de semi-perméabilité pour de nombreuses substances. L'erreur qu'on commet ainsi, en posant exactement égale à zéro la vitesse de diffusion de la matière dissoute à travers la paroi, descend ici au-dessous de toutes limites mesurables, à peu près comme l'erreur tout à fait analogue qui réside dans la supposition faite plus haut par nous qu'un sel ne se sépare absolument pas de la solution, ni par vaporisation ni par congélation, car cette supposition est inadmissible au sens absolu (§ 259).

La condition que deux phases qui sont séparées l'une de l'autre par une paroi semi-perméable, se trouvent en équilibre, résulte facilement de la condition générale de l'équilibre thermodynamique. Elle s'exprime, comme dans l'équation (145), par :

$$\delta\Phi' + \delta\Phi'' = 0, \tag{187}$$

applicable à toute variation virtuelle d'état, pendant laquelle la température et la pression restent inaltérées dans chaque phase. La seule différence vis-à-vis du cas de surfaces de contact libres est qu'ici, avec la présence d'une paroi séparatrice entre les deux phases, la pression dans la seconde phase p'' doit différer de celle dans la première phase p', en entendant par « pression » la pression hydrostatique ordinaire agissant sur le manomètre.

On prouve que la condition précédente d'équilibre s'applique simplement en partant de l'équation générale (76), et en y substituant à la place de l'équation (78) pour le travail extérieur la valeur :

$$A = -p'\delta V' - p''\delta V''.$$

Les conclusions ultérieures tirées de (187) se rattachent complètement à celles déduites plus haut pour une surface libre de contact. Nous avons d'abord, d'après l'équation (163) pour un déplacement quelconque de l'équilibre :

$$\frac{Q}{T^2}dT - \frac{\delta V'}{T}dp' - \frac{\delta V''}{T}dp'' + dM_1'\delta\frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} + dM_2'\delta\frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'} + \ldots = 0.$$

et de plus, en tenant compte de ce fait que l'élément 2 n'existe que dans la première phase, au lieu de l'équation (175) la suivante :

$$\frac{r}{T^2}dT - \frac{v'}{T}dp' - \frac{v''}{T}dp'' - \varphi dc = 0. \qquad (188)$$

Ici, comme au paragraphe 221, r est la « chaleur de sortie » du dissolvant hors de la solution, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il faut apporter de l'extérieur quand, à température constante T et sous pressions constantes p' et p'' l'unité de masse du dissolvant passe d'une grande quantité de solution à travers la paroi semi-perméable pour arriver dans le dissolvant pur. De plus v' est la variation (négative) du volume de la solution qui se produit pendant ce même processus, v'' est celle (positive) du dissolvant avoisinant. Dans la condition d'équilibre (188), parmi les quatre variables T, p', p'', c, trois sont arbitraires et seulement la quatrième est déterminée par elles.

Supposons d'abord donnée et invariable la pression p'' dans le dissolvant pur, par exemple celle d'une atmosphère, et nous avons $dp'' = 0$. Posons de plus $dT = 0$ et dc différent de zéro : c'est-à-dire considérons des solutions de différentes concentrations, à la même température et à la même pression dans du dissolvant pur avoisinant, on a d'après (188) :

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial c}\right)_T = -\frac{T\varphi}{v'}.$$

Comme $\varphi > 0$ et $v' < 0$, la pression p' croît à l'intérieur du liquide à mesure que la concentration c augmente.

On désigne la différence de pression dans les deux phases :

$$p' - p'' = P$$

sous le nom de « pression osmotique de la solution ». On a admis ci-dessus que p'' est constant. On peut donc encore écrire :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial c}\right)_T = -\frac{T\varphi}{v'}. \qquad (189)$$

Par suite, la pression osmotique augmente quand la concentration augmente. Mais comme la différence $p' - p''$ s'annule nécessairement pour $c = 0$, la pression osmotique est toujours positive.

Pour de *petites* valeurs de c, on a :

$$\frac{\partial P}{\partial c} = \frac{P - 0}{c - 0} = \frac{P}{c}$$

et — v' est presque égal au volume spécifique de la solution. Il suit de là, d'après (189) :

$$P = \frac{cT\varphi}{v}. \qquad (190)$$

Si on désigne par v le volume spécifique de la solution. Pour de plus amples détails, voir § 272.

Ainsi les lois de la pression osmotique sont aussi ramenées à la même grandeur φ, qui détermine les lois d'abaissement de tension de la vapeur, de l'élévation du point d'ébullition, etc., ou bien, comme on peut encore le dire : les lois énoncées en dernier lieu sont toutes ramenées aux lois de la pression osmotique, elles s'obtiennent par élimination de φ entre l'équation (189) et l'une des précédentes équations. Il est particulièrement remarquable que la relation ainsi établie est complètement indépendante de toutes hypothèses et représentations sur la théorie moléculaire, bien que celles-ci aient joué un rôle très important dans le développement historique de la théorie.

§ 230. — Pour divers systèmes satisfaisant aux conditions du paragraphe 220, nous avons ramené les lois de l'équilibre à une seule quantité φ caractéristique pour l'allure thermodynamique d'une solution. Il n'y a aucune difficulté à déduire les propositions correspondantes aussi pour le cas où la substance dissoute est contenue également dans la deuxième phase. Il faut alors partir des deux équations (170) et (171) et on trouve les diverses relations déterminées par les grandeurs φ' et φ''. Mais on ne peut parvenir à une connaissance plus directe de ces grandeurs φ qu'en étendant aussi à l'état liquide l'idée de molécule que nous avons appliquée jusqu'à présent seulement à l'état gazeux. Dans les deux chapitres suivants, on va franchir ce pas, et on verra en même temps que la direction suivant laquelle il doit se faire est prescrite sans nulle équivoque par les présentes propositions de la thermodynamique.

§ 231. — De même que pour deux éléments indépendants des deux phases, les conditions d'équilibre (170) et (171) ont été déduites de la relation générale (153), la méthode exactement analogue permettra d'opérer la même déduction aussi pour le cas général.

Pour terminer, il faut citer brièvement ici le résultat qui s'obtient de cette manière pour un système de α éléments indépendants dans β phases.

Si on désigne les concentrations des divers éléments indépendants dans les diverses phases rapportées à un élément déterminé et désigné par le numéro 1, d'après les équations (162), par :

$$\frac{M_2'}{M_1'} = c_2', \qquad \frac{M_3'}{M_1'} = c_3', \qquad \frac{M_4'}{M_1'} = c_4', \qquad \ldots$$

$$\frac{M_2''}{M_1''} = c_2'', \qquad \frac{M_3''}{M_1''} = c_3'', \qquad \frac{M_4''}{M_1''} = c_4'', \qquad \ldots$$

. . . . . .

alors voici la condition pour que, dans toute variation infiniment petite entreprise avec l'état du système, et exprimée par dT, dp, dc_2', dc_3', dc_4', ... dc_2'', dc_3'', dc_4'', ... l'équilibre reste assuré contre le passage de l'élément 1 depuis la phase à un accent jusqu'à la phase à deux accents :

$$\frac{r_1}{T_2}dT - \frac{v_1}{T}dp + (\varphi_2''dc_2'' - \varphi_2'dc_2') + (\varphi_3''dc_3'' - \varphi_2''dc_3') + \ldots = 0.$$

Et on a en outre, d'une manière analogue (165) :

$$\varphi_2' = M_1' \frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_1' \partial M_2'}, \qquad \varphi_3' = M_1' \frac{\partial^2\Phi'}{\partial M_1' \partial M_3'}, \qquad \ldots$$

$$\varphi_2'' = M_1'' \frac{\partial^2\Phi''}{\partial M_1'' \partial M_2''}, \qquad \varphi_3'' = M_1'' \frac{\partial^2\Phi''}{\partial M_1'' \partial M_3''}, \qquad \ldots$$

ou r_1 et v_1 signifient l'apport de chaleur et la variation de volume du système pendant le passage isotherme-isobare de l'unité de masse de l'élément 1 sortant d'une grande quantité de la phase à un accent pour entrer dans une grande quantité de la phase à deux accents (voir § 221).

Ainsi, pour tout passage possible d'un élément quelconque entre deux phases absolument quelconques, on peut établir la condition d'équilibre correspondante.

CHAPITRE IV

SYSTÈME GAZEUX

§ 232. — Les relations que nous avons déduites jusqu'à présent pour les diverses propriétés des équilibres thermodynamiques, en partant de la conditi n générale de l'équilibre 79), reposent au fond sur la dépendance où la fonction Φ, caractéristique pour l'équilibre à une température donnée et à une pression donnée, est vis-à-vis de la température et de la pression, telle qu'elle est exprimée par les équations (79 *b*). Mais la réponse complète à toutes les questions qui se rapportent à l'équilibre sera possible seulement quand Φ pourra être donné également avec la manière dont il dépend des masses des éléments existant dans les diverses phases du système ; et c'est à cela que sert l'introduction du poids moléculaire. Lors de la description des propriétés des gaz parfaits, nous avons défini aussi bien le poids moléculaire d'un gaz chimiquement homogène, que le nombre de molécules d'un mélange gazeux d'après la proposition d'Avogadro, et nous allons nous appliquer à l'examen d'un système qui représente une seule phase gazeuse.

Le problème est complètement résolu puisqu'il suffit de donner l'expression de la fonction Φ au moyen des variables indépendantes, soit : la température T, la pression p et les nombres n_1, n_2, n_3, ..., de toutes les molécules existant dans le mélange.

Comme d'après (75), on a en général :

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T},$$

le problème consiste à exprimer l'entropie S, l'énergie U et le volume V d'un mélange gazeux en fonction des variations indépendantes ci dessus indiquées. Or on y parvient d'une façon tout à fait générale en introduisant la supposition que pour le mélange s'appliquent encore les lois des gaz parfaits. C'est là une restriction qui dans nombre de cas n'introduira pas d'erreur notable. Si on veut s'en affranchir, il faut déduire des mesures spéciales les

valeurs des quantités S, U et V. Mais ici nous garderons l'hypothèse de gaz parfaits.

§ 233. — Quand au volume V du mélange, il est complètement déterminé par la loi de MARIOTTE-GAY-LUSSAC-DALTON, car d'après l'équation, on a :

$$V = \frac{RT}{p}(n_1 + n_2 + \ldots) = \frac{RT}{p}\sum n_1. \qquad (191)$$

L'énergie U d'un mélange gazeux s'obtient à partir des énergies des divers gaz séparés avec le secours du premier principe de la théorie de la chaleur. Car d'après celui-ci l'énergie du système reste invariable quand on n'exerce sur lui des actions extérieures d'aucune sorte, quels que soient les changements internes qui se produisent alors. Si on laisse diffuser les uns dans les autres un nombre quelconque de gaz qui sont portés à une température commune T et sous une pression connue p, l'expérience nous apprend que le volume du système ne varie pas et qu'il n'est point reçu de chaleur venant de l'extérieur. Par suite l'équivalent mécanique des actions extérieures est nul, et l'énergie du système garde sa valeur initiale invariable jusqu'à complet achèvement du phénomène de diffusion. De même l'énergie d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des énergies des divers gaz, pris à la même température et à la même pression. L'énergie U_1 d'un gaz parfait particulier dont le nombre des molécules est n_1 dépend seulement de la température, d'après (35) sous la forme :

$$U_1 = n_1 (C_{v1} T + b_1) \qquad (192)$$

où C_{v1} désigne la chaleur moléculaire du gaz à volume constant et b une constante. Par suite l'énergie totale du mélange est :

$$U = \Sigma n_1 (C_{v1} T + b_1). \qquad (193)$$

§ 234. — Il s'agit encore de déterminer l'entropie S d'un mélange gazeux en fonction de T, p et des nombres de molécules n_1, n_2, ... En tant que S dépend de T et p, on peut la calculer d'après U et V au moyen de l'équation (60) :

$$dS = \frac{dU + p dV}{T},$$

où les différentielles se rapportent seulement aux variations de T et p et non à celles des nombres de molécules.

Or, d'après (193) :

$$dU = \Sigma n_1 C_{v1} dT$$

et d'après (191) :

$$dV = R\Sigma n_1 d\left(\frac{T}{p}\right).$$

Par suite en substituant :

$$dS = \sum n_1 \left(C_{v1}\frac{dT}{T} + \frac{R dT}{T} - \frac{R dp}{p}\right)$$

ou bien, comme d'après (33) :

$$C_{v1} + R = C_{p1}$$

$$dS = \sum n_1 \left(C_{p1}\frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p}\right)$$

et en intégrant relativement à T et p :

$$S = \Sigma n_1 (C_{p1} L T - RLp + k_1) + C. \qquad (194)$$

Ici, en outre des constantes d'intégration k_1, k_2, k_3, ..., qui dépendent de la nature des divers gaz et des unités de mesure choisies pour T et p, il y a encore à ajouter une constante particulière d'intégration C ,parce que les constantes k_1, k_2, .. , fournissent seulement une dépendance linéaire de l'entropie par rapport aux nombres de molécules n_1, n_2, ..., tandis que la constante d'intégration peut dépendre et dépendra effectivement encore aussi de la composition du mélange, c'est-à-dire des rapports des nombres n de molécules. C'est précisément la recherche de cette dépendance qui forme la partie la plus importante de notre présente tâche.

La détermination de C ne peut pas se faire simplement au moyen d'une définition, mais seulement en appliquant le deuxième principe de la théorie de la chaleur à une transformation réversible quelconque qui produise une variation dans la composition du mélange. Car, dans une transformation réversible, d'après le deuxième principe de la théorie de la chaleur, l'entropie du système varie d'une façon tout à fait déterminée, et en examinant les variations concomitantes des nombres de molécules, on pourra exprimer comment l'entropie dépend de la composition du mélange. Nous choisirons la transformation de telle sorte que, pendant qu'elle s'accomplit, il n'y ait d'actions extérieures d'aucune sorte, ni fourniture de travail ni apport de chaleur. Alors l'entropie du système reste constante pendant toute la transformation. La diffusion employée précédemment à déterminer l'énergie U du mélange gazeux ne peut nous servir ici : car, ainsi qu'on peut

le penser et comme il sera démontré au paragraphe 238, elle est irréversible, et nous permet dès l'abord seulement de conclure que l'entropie du système est augmentée par elle. Au contraire, pour avoir une transformation réversible qui fasse varier la composition du gaz, nous n'avons qu'à traiter le mélange gazeux par une paroi semi-perméable ainsi que cela a déjà été proposé et établi § 229.

§ 235. — Afin qu'une transformation exécutée avec une paroi semi-perméable devienne utilisable pour le but susdit, il faut d'abord savoir de quelle espèce est l'équilibre thermodynamique qui existe des deux côtés de la paroi, pour une espèce de gaz qui peut traverser la paroi ; pour toute autre espèce de gaz il n'y a évidemment pas de condition spéciale d'équilibre, attendu que pour celui-ci la paroi se comporte comme une paroi ordinaire.

Or l'expérience nous fournit cette proposition simple, que toute espèce de gaz pour laquelle une paroi est perméable se trouve en équilibre sur les deux faces quand sa pression partielle (§ 18) est égale sur les deux faces, tout à fait indépendamment des espèces de gaz qui existent sur chaque face. Cette proposition n'est ni évidente d'elle-même ni nécessairement imposée par ce qui précède ; mais elle éclate immédiatement par sa simplicité, et s'est vérifiée dans les cas, peu nombreux d'ailleurs, permettant une épreuve directe.

Une semblable vérification, qui conduit à une conclusion immédiate, peut se faire de la façon suivante : de la feuille de platine incandescente est perméable pour l'hydrogène, mais imperméable pour l'air atmosphérique. On remplit un vase, dont la paroi est formée en un point par de la feuille de platine, avec de l'hydrogène pur à peu près à la pression atmosphérique, et on le ferme complètement ; quand la feuille de platine sera portée à l'incandescence, l'hydrogène qui se trouve à l'intérieur va diffuser dans l'air extérieur, ainsi contre la pression atmosphérique, et cela jusqu'à ce qu'il se soit complètement échappé du récipient ; mais comme d'autre part l'air atmosphérique ne peut pas pénétrer, finalement le récipient sera totalement évacué (1).

(1) J'ai vérifié expérimentalement cette conclusion pendant l'hiver 1882-83 à l'Institut de Physique de l'Université de Munich, et je l'ai trouvée confirmée autant que permettent de l'attendre les inévitables écarts par rapport aux suppositions tout idéales. Mais comme rien n'a été publié jusqu'à présent sur cette expérience, il peut être bon de la décrire brièvement ici.

Un tube de verre droit d'environ 5mm de diamètre intérieur, renflé au milieu en un petit ballon, était pourvu à un bout d'un robinet de verre, à l'autre bout,

§ 236. — Nous allons présentement utiliser la propriété décrite des parois semi-perméables pour séparer l'un de l'autre, par voie réversible et de la façon la plus simple, les éléments d'un mélange gazeux. Examinons le cas suivant :

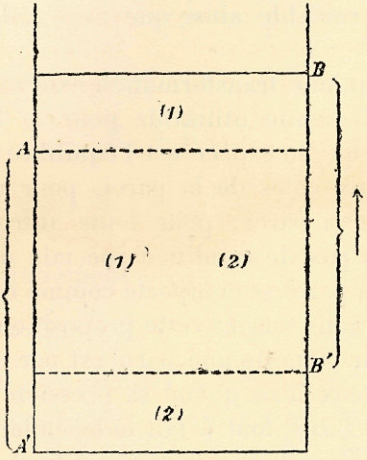

Fig. 5.

Soit dans un cylindre creux en tout quatre pistons dont deux A et A′ sont fixes et les deux autres B et B′ sont mobiles, de telle façon que la distance BB′ soit maintenue constamment égale à la distance AA′ comme cela est indiqué sur la figure 5 par les deux accolades. A′, le fond, et B, le couvercle du vase entier, sont tous deux imperméables à toutes les matières ; au contraire A et B′ sont semi-perméables, et A est perméable seulement pour un certain gaz (1), B′ est perméable seulement pour un autre gaz (2). Au-dessus de B, supposons que l'espace soit et reste évacué.

Au début le piston B se trouve en A et par suite B′ est sur A′ : et dans l'intervalle il y a un mélange des gaz (1) et (2). Or tirons le piston B, et avec lui aussi B′, d'une manière infiniment lente.

il était prolongé par un petit tube de 10cm de long de feuille de platine, soudé à la cire à cacheter ouvert à un bout et fermé à l'autre. Avec la pompe à mercure on évacuait tout le tube au moyen du robinet de verre, et on le remplissait d'hydrogène à la pression atmosphérique Puis on fermait le robinet et on mettait sous le bout fermé du tube de platine placé horizontalement un brûleur bunsen qui portait à l'incandescence cette coiffe de platine fermant le tube. Pour éviter la fusion de la cire à cacheter. la place de jonction était continuellement injectée avec l'eau de la conduite. Au bout de 4 heures environ, l'appareil était emporté et ramené à la température ordinaire et le robinet ouvert dans le mercure. Le mercure montait rapidement et remplissait presque complètement le tube, preuve que celui-ci avait été évacué à un certain degré.

Le gaz (1) s'écoule dans l'espace qui s'ouvre entre B et A, et le gaz (2) dans l'espace qui s'ouvre entre B′ et A′. Quand B′ est venu sur A, les deux gaz sont complètement séparés l'un de l'autre.

Calculons d'abord le travail extérieur fourni pendant le processus : sur le piston mobile B agit seulement la pression du gaz (1) puisque l'espace supérieur est évacué, et seulement vers le haut sur l'autre piston mobile B′ agit seulement la pression partielle du premier gaz dans le mélange, vers le bas. D'après le précédent paragraphe, la première pression est dans l'équilibre exactement égale à la deuxième, et comme d'autre part, les deux pistons B et B′ parcourent des chemins égaux, le travail total exercé sur les pistons est égal à zéro. Si de plus comme nous l'admettrons par la suite, aucune chaleur n'a été apportée du dehors, l'énergie du système restera constante d'après le principe de l'énergie, et comme l'énergie, aussi bien des divers gaz que celle du mélange, dépend seulement de la température d'après (193), la température du système reste partout constante.

Le processus, exécuté avec une lenteur infinie, est réversible ; et ainsi en l'absence de toute action extérieure, l'entropie à l'état initial est égale à celle de l'état final ; c'est-à-dire que l'entropie du mélange est égale à la somme des entropies des deux gaz isolés. Si chacun, à la même température occupe seul le volume du mélange. Cette proposition se généralise facilement au mélange d'un nombre quelconque d'espèces de gaz. « L'entropie d'un mélange gazeux est égale à la somme des entropies des divers gaz, quand chacun occupe seul à la même température, tout le volume du mélange ». Elle a été énoncée pour la première fois par Gibbs.

§ 237. — Nous avions trouvé précédemment dans (52), pour l'entropie d'un gaz parfait unique chimiquement homogène, de masse M et de poids moléculaire m :

$$M\left(\frac{C_v}{m}\,L\,T+\frac{R}{m}\,L\,v+C^{te}\right),$$

en désignant encore par C_v la chaleur moléculaire. D'après les lois des gaz (14), v le volume de l'unité de masse est :

$$v=\frac{R}{m}\cdot\frac{T}{p},$$

et par suite l'entropie, pour le nombre de molécules $n=\frac{M}{m}$.

$$n\left(C_v L T+R\,L\frac{T}{p}+k\right)=n(C_p\,L\,T-R\,L\,p+k). \qquad (195)$$

le terme en $L\frac{R}{m}$ étant compris dans la constante k. La proposition de Gibbs nous donne en même temps pour l'entropie de tout le mélange :

$$S = \Sigma n_1 (C_{p_1} L T - R L p_1 + k_1);$$

p_1 étant ici la pression de la première espèce de gaz, quand celui-ci occupe seul tout le volume du mélange, c'est-à-dire la pression partielle de la première espèce du gaz dans le mélange.

Or, comme d'après (8) la somme de toutes les pressions partielles $p_1 + p_2 \ldots$ représente la pression totale p du mélange, et de plus, d'après le paragraphe 40, que les rapports mutuels des pressions partielles sont les mêmes que ceux des nombres de molécules :

$$p_1 : p_2 : \ldots = n_1 : n_2 \ldots,$$

on a :

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots} \cdot p$$

$$p_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \ldots} p$$

ou bien, pour plus de simplicité, si on introduit dorénavant les *concentrations* des espèces de molécules simples dans le mélange :

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \ldots}, \ldots \tag{196}$$

$$p_1 = c_1 p, \qquad p_2 = c_2 p, \ldots$$

Par suite on a finalement pour l'entropie du mélange sous la forme cherchée comme fonction de T, p et des nombres de molécules n l'expression suivante :

$$S = \Sigma n_1 (C_{p_1} L T - R L(c_1 p) + k_1). \tag{197}$$

En comparant cette expression avec la valeur trouvée en (194) pour l'entropie du mélange, on obtient la grandeur des constantes d'intégration qui étaient restées jusqu'alors indéterminées :

$$C = -R \Sigma n_1 L c_1.$$

§ 238. — Une fois qu'on a établi la valeur de l'entropie, on peut répondre à la question effleurée au paragraphe 234, à savoir si et de combien l'entropie d'un système de plusieurs gaz est augmentée par la diffusion. Prenons le cas le plus simple, deux

gaz, dont les nombres des molécules sont n_1 et n_2, amenés à la même température T et à la même pression p, diffusent l'un dans l'autre, la température et la pression étant maintenues constantes. Avant le départ de la transformation, l'entropie du système est égale à la somme des entropies des gaz séparés et ainsi d'après (195) :

$$n_1(C_{p_1} L\,T \quad RL(c_1 p) + k_1) + n_2(C_{p_2} L\,T - R\,L\,(c_2 p) + k_2)$$

et, finalement, la variation de l'entropie du système :

$$-n_1 R\,L\,c_1 - n_2 R\,L\,c_2.$$

En tenant compte de (196), c'est là une quantité essentiellement positive, d'où il suit que la diffusion est toujours irréversible.

Nous voyons en même temps que l'augmentation d'entropie produite par la diffusion dépend seulement des nombres de molécules n_1 et n_2 des gaz diffusants, mais non de leur nature, par exemple de leur poids moléculaire. Ainsi, sous le rapport de l'augmentation d'entropie, il n'y a aucune différence selon que les gaz sont plus ou moins « semblables ». Si donc on prend deux gaz identiques, l'augmentation d'entropie est évidemment égale à zéro, parce qu'on n'obtient absolument aucun changement d'état. Il s'ensuit que la différence chimique de deux gaz, et en général, de deux substances ne peut pas être représentée par une quantité continue, mais que sur ce point on ne peut parler que de relations discontinues ; soit d'égalité, soit d'inégalité. C'est dans ce fait que réside une différence fondamentale entre les propriétés chimiques et les propriétés physiques, attendu que ces dernières doivent être regardées comme variables d'une façon continue (voir la remarque du § 35).

§ 239. – Au moyen des valeurs trouvées pour l'entropie S (197) l'énergie U (193) et le volume V (191), du mélange gazeux, on obtient la fonction cherché Φ à partir de (75) sous la forme :

$$\Phi = \Sigma n_1 \left(C_{p_1} L\,T - R\,L\,(c_1 p) + k_1 - C_{v_1} - \frac{b_1}{T} - R \right)$$

ou bien si on pose pour abréger la constante :

$$k_1 - C_{v_1} - R = k_1 - C_{p_1} = a_1. \qquad (198\,a)$$

et la quantité dépendant de T et p, mais non des nombres de molécules :

$$C_{p_1} L\,T - \frac{b_1}{T} - R\,L\,p + a_1 = \varphi_1 \qquad (199)$$

ou bien :

$$\Phi = \Sigma n_1(\varphi_1 - \mathrm{R\,L}\, c_1). \qquad (199\,a)$$

§ 240. — Nous pouvons procéder maintenant à l'établissement de la condition d'équilibre. Quand une variation chimique est possible dans le mélange gazeux, de telle sorte que les nombres de molécules n_1, n_2, ..., varient respectivement et en même temps de δn_1, δn_2, ..., il y a d'après (79) équilibre contre cette variation, si pour $\delta \mathrm{T} = 0$ et $\delta p = 0$

$$\delta\Phi = 0$$

ou bien :

$$\Sigma(\varphi_1 - \mathrm{R\,L}\, c_1)\delta n_1 + \Sigma n_1 \delta(\varphi - \mathrm{R\,L}\, c_1) = 0. \qquad (200)$$

Comme les grandeurs φ_1, φ_2, ... dépendent seulement de T et p, on a : $\delta\varphi_1 = \delta\varphi_2 \ldots = 0$. Nous avons de plus :

$$n_1 \delta\, \mathrm{L}\, c_1 + n_2 \delta\, \mathrm{L}\, c_2 + \ldots = \frac{n_1}{c_1}\delta c_1 + \frac{n_2}{c_2}\delta c_2 + \ldots$$

et d'après (196) :

$$= (n_1 + n_2 + \ldots)(\delta c_1 + \delta c_2 + \ldots) = 0,$$

car

$$c_1 + c_2 + \ldots = 1.$$

Il reste donc comme condition de l'équilibre :

$$\Sigma(\varphi_1 - \mathrm{R\,L}\, c_1)\delta n_1 = 0.$$

Comme dans cette équation, rien ne se rapporte aux valeurs absolues des variations infiniment petites δn_1, mais seulement à leurs rapports, nous poserons :

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \ldots \qquad (201)$$

et nous entendrons par ν_1, ν_2, ..., les nombres des molécules se transformant en même temps dans la variation chimique imaginée; nombres simples, entiers, positifs ou négatifs, selon que l'espèce de molécules en question se forme ou est résorbée dans la variation. Nous obtenons alors comme condition d'équilibre :

$$\Sigma(\varphi_1 - \mathrm{R\,L}\, c_1)\nu_1 = 0,$$

ou :

$$\nu_1\, \mathrm{L}\, c_1 + \nu_2\, \mathrm{L}\, c_2 + \ldots = \frac{\nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \cdots}{\mathrm{R}} = \mathrm{L\,K}.$$

Le second membre L K dépend d'après (199) seulement de la température et de la pression. Et ainsi l'équation donne une rela-

tion déterminée entre les concentrations des différentes espèces de molécules, si p et T sont données.

§ 241. — Nous allons maintenant introduire encore ici les valeurs des quantités φ_1, φ_2, ... Si on pose pour abréger :

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots = \nu \qquad (201\,a)$$

$$\frac{\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots}{\mathrm{R}} = \mathrm{LA}, \qquad (201\,b)$$

$$\frac{\nu_1 b_1 + \nu_2 b_2 + \ldots}{\mathrm{R}} = \mathrm{B}. \qquad (202)$$

$$\frac{\nu_1 \mathrm{C}_{p1} + \nu_2 \mathrm{C}_{p2} + \ldots}{\mathrm{R}} = \mathrm{C}, \qquad (203)$$

alors la valeur de φ_1 etc., d'après (199) donne comme condition d'équilibre :

$$\nu_1 \mathrm{L}\, c_1 + \nu_2 \mathrm{L}\, c_2 + \ldots = \mathrm{LA} + \mathrm{C\,L\,T} - \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{T}} - \nu \mathrm{L}p = \mathrm{L\,K}.$$

ou bien :

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = \mathrm{A} e^{-\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{T}}} \mathrm{T}^{\mathrm{C}} p^{-\nu} = \mathrm{K}. \qquad (203\,a)$$

§ 242. — Cette équation se simplifierait encore, si on introduisait la proposition expérimentale (§ 50) d'après laquelle la chaleur atomique d'un élément chimique a la même valeur dans ses différentes combinaisons. Car, d'après l'équation (203), le produit RC représente la variation qu'éprouve la somme des chaleurs moléculaires de toutes les molécules, ou la capacité calorifique de tout le système : $n_1 \mathrm{C}_{p1} + n_2 \mathrm{C}_{p2} + \ldots$ du fait de la réaction chimique admise. Quand donc la somme des chaleurs moléculaires est égale à la somme des chaleurs atomiques, d'après la proposition précédente cette variation doit être égale à zéro, et en même temps $\mathrm{C} = 0$. Cependant, cette supposition ne semble pas être en général vérifiée avec une approximation telle qu'il soit justifié de l'introduire ici.

§ 243. — L'influence de la pression p sur l'état d'équilibre dépend, d'après (203 a), uniquement du nombre $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 \ldots$ qui indique dans quelle mesure a augmenté le nombre total des molécules, et aussi le volume du mélange, par suite de la variation chimique examinée. Si le volume reste inaltéré, comme dans l'exemple traité de la dissociation de l'acide iodhydrique gazeux, l'état d'équilibre est indépendant de la pression.

L'influence de la température est déterminée par les constantes B et C qui sont toutes deux en étroite relation avec l'effet thermique produit par la transformation chimique. Car, d'après le premier principe de la théorie de la chaleur, la quantité de chaleur extérieure qu'il faut donner à un système dans une variation d'état infiniment petite est :

$$Q = \delta U + p\delta V$$

et d'après (193) et (191), comme T et p restent inaltérés :

$$Q = \Sigma(C_{v_1}T + b_1 + RT)\delta n_1 = \Sigma(C_{p_1}T + b_1)\delta n_1.$$

Si nous rapportons l'effet thermique, non plus aux nombres infiniment petits δn, mais d'après (201) aux nombres entiers simples ν nous aurons pour la quantité de chaleur finie à fournir du dehors :

$$r = \Sigma(C_{p_1}T + b_1)\nu_1$$

et d'après (202) et (203) :

$$r = R(B + CT),$$

en calories d'après (34) :

$$r = 1.985\,(B + CT)\ \text{cal.}$$

L'effet thermique d'une transformation chimique dans un système qui, avant et après la transformation reste gazeux, ne dépend ainsi nullement de la pression et varie linéairement avec la température.

§ 244. — Avant de procéder à quelques applications, reprenons encore une fois les principales équations pour en avoir une meilleure vue synoptique.

Soit, dans un système gazeux :

$$n_1m_1,\ n_2m_2,\ n_3m_3,\ \ldots\ldots$$

(n, les nombres des molécules, m les poids moléculaires), une variation chimique quelconque possible, dans laquelle les variations simultanées des nombres de molécules ont les valeurs :

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 \ldots$$

(ν nombres entiers simples, positifs ou négatifs)

avec :

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 \ldots = \nu.$$

Il y a en équilibre précisément contre cette variation quand les concentrations :

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2+n_3+\dots}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2+n_3+\dots} \dots$$

satisfont à la condition :

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \dots = A e^{-\frac{R}{T}} T^C p^{-\nu}. \tag{204}$$

La quantité de chaleur à recevoir du dehors lors de la production de la variation désignée par les valeurs des ν à température et à pression toutes deux constantes est :

$$r = 1.985\,(B + CT)\ \text{cal.} \tag{205}$$

tandis que la variation de volume qui se produit en même temps a pour expression :

$$v = R\nu \frac{T}{p}. \tag{206}$$

§ 245. — **Dissociation de l'acide iodhydrique.** — Comme l'acide iodhydrique se dissocie jusqu'à une certaine proportion en hydrogène et vapeur d'iode, le système est représenté par les trois sortes de molécules :

$$n_1 HI, \quad n_2 H^2, \quad n_3 I^2.$$

Les concentrations sont :

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2+n_3} \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2+n_3} \qquad c_3 = \frac{n_3}{n_1+n_2+n_3}.$$

La variation chimique consiste en ce que deux molécules HI se transforment en une molécule H^2 et une molécule I^2. On a ainsi :

$$\nu_1 = -2 \qquad \nu_2 = 1 \qquad \nu_3 = 1,$$

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 0.$$

On a d'après (204) à l'état d'équilibre :

$$c_1^{-2} c_2^{1} c_3^{1} = A e^{-\frac{B}{T}} T^C$$

ou :

$$\frac{c_2 c_3}{c_1^2} = \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = A e^{-\frac{B}{T}} T^C. \tag{207}$$

Comme on suppose connus le nombre $(n_1 + 2n_2)$ des atomes d'hydrogène existant dans tout le système, et le nombre $(n_2 + 2n_3)$ de celui des atomes d'iode, cette équation unique suffit pour déter-

miner à une température donnée les trois grandeurs n_1, n_2 et n_3. La pression n'a ici aucune influence, comme l'ont confirmé spécialement les récentes mesures de M. Bodenstein.

Pour calculer les constantes A, B et C, on peut utiliser les mesures du degré de dissociation à trois températures différentes. Alors l'état d'équilibre dans un mélange quelconque d'acide iodhydrique, d'hydrogène et de vapeur, d'iode, même quand l'hydrogène et l'iode n'y sont pas en quantités équivalentes, est numériquement déterminé d'après (207) pour toute température. D'après (205) la chaleur de dissociation dans la décomposition de deux molécules d'acide iodhydrique en une molécule d'hydrogène et une molécule de vapeur d'iode, est immédiatement donnée pour toute température.

§ 246. — **Dissociation de la vapeur d'iode.** — A des températures assez élevées, la vapeur d'iode se dissocie d'une façon notable, et on obtient ici pour le système constitué par deux sortes de molécules :

$$n_1 I^2, \qquad n_2 I.$$

Les concentrations sont :

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \; c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

La transformation chimique consiste dans la scission d'une molécule I^2 en deux molécules I, et par suite, on a :

$$\nu_1 = -1, \qquad \nu_2 = 2, \qquad \nu = \nu_1 + \nu_2 = 1,$$

et dans l'état d'équilibre, d'après (204) :

$$c_1^{-1} c_3^{-2} = \frac{n_2^2}{n_1 (n_1 + n_2)} = A' e^{-\frac{B'}{T}} \frac{TC'}{p}.$$

§ 247. — **Dissociation progressive.** — Comme d'après l'équation (208), la concentration des molécules monoatomiques d'iode ne peut jamais devenir nulle même à des températures assez basses, mais comme elle garde toujours une valeur finie quoique petite, il faut bien tenir compte, pour être plus exact, de la dissociabilité de la vapeur d'iode même, dans le cas traité plus haut paragraphe 245, dans la dissociation de l'acide iodhydrique. Pratiquement, cela n'aura pas d'influence ; cependant, pour l'intérêt du principe, nous allons traiter la solution théoriquement plus rigoureuse.

Le système comprend ici quatre espèces de molécules :

$$n_1HI, \qquad n_2H^2, \qquad n_3I^2, \qquad n_4I.$$

Les concentrations sont :

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2+n_3+n_4}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2+n_3+n_4},$$

$$c_3 = \frac{n_3}{n_1+n_2+n_3+n_4}, \quad c_4 = \frac{n_4}{n_1+n_2+n_3+n_4}.$$

Sont possibles ici deux espèces de transformations chimiques :

1. $\nu_1 = -2 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = 1 \quad \nu_4 = 0 \quad \nu = 0$
2. $\nu_1' = 0 \quad \nu_2' = 0 \quad \nu_3' = -1 \quad \nu_4' = 2 \quad \nu' = 1.$

L'équilibre existe relativement à chacune des deux transformations quand on a d'après (204) :

1. $c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4} = \frac{c_2 c_3}{c_1^2} = \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = A e^{-\frac{B}{T}} T^C$

2. $c_1^{\nu_1'} c_2^{\nu_2'} c_3^{\nu_3'} c_4^{\nu_4'} = \frac{c_4^2}{c_3} = \frac{n_4^2}{n_3(n_1+n_2+n_3+n_4)} = A' e^{-\frac{B'}{T}} \frac{T^{C'}}{p}.$

Comme les nombres totaux $(n_1 + n_2)$ et $(n_1 + 2n_3 + n_4)$ des atomes respectifs d'hydrogène et d'iode existant dans le système sont supposés connus, on a ainsi en tout quatre équations qui déterminent une valeur unique pour les quatre quantités n_1, n_2, n_3, n_4.

§ 248. — La formule générale d'équilibre (204) montre qu'à température et pression finies, aucune des concentrations c ne sera jamais nulle, ou en d'autres termes, que la dissociation n'est jamais complète, mais aussi ne peut jamais disparaître tout à fait. Dans le système il existe toujours des molécules de toutes les espèces en nombre fini quoique peut-être très petit. Ainsi, par exemple, il y a dans la vapeur d'eau à toute température, un peu de gaz tonnant, bien qu'à l'état de traces (Voir ci-dessous §259). Dans de nombreux phénomènes, cette circonstance ne joue naturellement aucun rôle.

CHAPITRE V

SOLUTIONS DILUÉES

§ 249. — Pour déterminer la fonction Φ qui caractérise la dépendance de l'équilibre thermodynamique par rapport à la température T, la pression p et les nombres n de toutes les molécules différentes dans un système qui contient un nombre arbitraire d'éléments dans un nombre arbitraire de phases, on peut suivre exactement la même méthode que celle qui nous mène au but, au chapitre précédent, pour l'examen d'une phase gazeuse unique. Tout d'abord on détermine par des mesures convenables le volume V et l'énergie U d'une phase unique, ensuite on calcule conformément à la définition (60) l'entropie S de cette phase, et ainsi on a obtenu toutes les quantités dont d'après (75) est composée Φ. Par simple addition étendue à toutes les phases on obtient finalement la fonction Φ du système tout entier.

En présence du caractère incomplet des mesures effectuées jusqu'à maintenant, ce calcul se réalise présentement en dehors du cas d'une phase gazeuse, seulement pour une *solution diluée*, c'est-à-dire pour une phase dans laquelle le nombre d'une espèce déterminée de molécules surpasse de beaucoup le nombre de toutes les autres espèces de molécules existantes dans la phase. Nous nommerons désormais *dissolvant* (voir § 220) cette espèce de molécule ainsi distinguée, les autres espèces de molécules formant les *corps dissous*. Soit alors n_0 le nombre de molécules du dissolvant, n_1, n_2, n_3, ..., les nombres de molécules des corps dissous, la solution devra être regardée comme diluée quand n_0 est grand vis-à-vis de la somme des nombres n_1, n_2, n_3, ... L'état physique de la solution est complètement indifférent : elle peut être solide, liquide ou gazeuse.

§ 250. — Calculons maintenant d'après le plan esquissé, d'abord l'énergie U et le volume V d'une solution diluée. L'importante simplification qui résulte de la définition ci-dessus donnée pour une solution diluée, repose sur ce principe mathématique qu'une

fonction finie dans ses quotients différentiels, et continue, de plusieurs variables qui ont de très petites valeurs, est nécessairement une fonction *linéaire* de ces variables. Ainsi la nature de la dépendance des grandeurs U et V relativement à n_0, n_1, n_2, ... est désormais susceptible d'expression. Physiquement parlant, cela signifie que les propriétés d'une solution diluée, en dehors des actions des molécules du dissolvant entre elles, doivent nécessairement dépendre seulement des actions réciproques entre les molécules du dissolvant, d'une part, et des molécules des corps dissous d'autre part, mais non pas des actions des corps dissous entre eux : car ces dernières sont d'ordre supérieur de petitesse.

§ 251. — Examinons en fait d'abord l'énergie U de la solution et formons le quotient de U et n_0, nombre de molécules du dissolvant. Comme U, d'après le principe posé au paragraphe 201, forme une fonction homogène du premier degré des nombres de molécules, le quotient $\frac{U}{n_0}$ reste constant quand tous les nombres de molécules n_0, n_1, n_2, ..., sont altérés dans le même rapport, c'est-à-dire ce quotient est une fonction des rapports $\frac{n_1}{n_0}$, $\frac{n_2}{n_0}$, ... Or, tous ces rapports sont des nombres petits ; par suite la fonction que nous supposons différentiable, est linéaire et de la forme :

$$\frac{U}{n_0} = u_0 + u_1 \frac{n_1}{n_0} + u_2 \frac{n_2}{n_0} + \ldots,$$

les quantités u_0, u_1, u_2, ..., ne dépendent pas du nombre des molécules, mais seulement de la température T, de la pression p et de la constitution des espèces de molécules existant dans la solution ; u_0 de son côté dépendant seulement de la constitution du dissolvant (car pour $n_1 = 0 = n_2 = \ldots$, l'énergie se réduit à $n_0 u_0$) ; ensuite u_1 dépend seulement de la constitution de la première espèce de molécules dissoutes et de celle du dissolvant, u_2 seulement de la constitution de la deuxième espèce de molécules dissoutes et du dissolvant, etc. u_0 correspond ainsi aux actions réciproques des molécules du dissolvant entre elles, u_1 à celles qui s'exercent entre le dissolvant et les molécules dissoutes de première espèce ; u_2 à celles qui s'exercent entre le dissolvant et les molécules dissoutes de seconde espèce, etc. Ainsi se trouve levée une objection qui a été faite à mainte reprise à la récente théorie des solutions diluées, à savoir qu'elle traite les solutions diluées simplement comme les gaz et ne tient pas compte de l'influence du dissolvant.

§ 252. — Quand la dilution est insuffisante pour justifier cette forme la plus simple de la fonction U, on peut obtenir des relations plus exactes en continuant le développement par la série de Taylor :

$$\frac{U}{n_0} = u_0 + u_1 \frac{n_1}{n_0} + \dots u_{11} \left(\frac{n_1}{n_0}\right)^2 + 2u_{12} \frac{n_1}{n_0} \cdot \frac{n_2}{n_0} + u_{22} \left(\frac{n_2}{n_0}\right)^2 + \dots,$$

on obtient alors dans les coefficients u_{11}, u_{12}, u_{22}, ..., aussi l'influence des actions réciproques des espèces de molécules dissoutes entre elles. Ce pourrait être effectivement là une méthode praticable pour arriver à une théorie thermodynamique rationnelle des solutions d'une concentration quelconque (1).

§ 253. — Nous nous en tiendrons cependant seulement à la forme la plus simple et nous écrirons :

$$(209) \quad \begin{cases} U = n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots \\ \text{et tout à fait de même :} \\ V = n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots \end{cases}$$

Le degré de correspondance de ces équations avec les faits se décidera d'après les conséquences auxquelles elles conduisent. Nous allons décrire plus complètement l'une de celles-ci. Si on dilue encore davantage la solution en lui ajoutant une molécule du dissolvant au même état physique que la solution, et si pendant ce temps on garde constantes la pression p et la température T, on peut calculer au moyen des dernières équations la variation de volume et l'effet thermique qui se produisent.

Une molécule du dissolvant pur, prise toujours à la même température et à la même pression, possède le volume v_0 et l'énergie u_0. Après réalisation de la dilution, le volume de la solution est devenu :

$$V' = (n_0 + 1)v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots$$

et l'énergie est devenue :

$$U' = (n_0 + 1)u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots$$

La dilatation opérée par la dilution s'obtient en soustrayant du volume final V′ la somme du volume primitif V de la solution et du volume v_0 d'une molécule de dissolvant pur. On a ainsi :

$$V' - (V + v_0),$$

(1) Voir H. Jahn, *Zeitschr. f. phys. Chemie.*, *41*, p. 257, 1902.

c'est-à-dire la dilatation est nulle. La chaleur apportée du dehors s'obtient d'après le premier principe (47) :

$$U' - (U + u_0) + p(V' - (V + v_0))$$

et disparaît également.

Dans ces conclusions, on a supposé que lors de la dilution les nombres de molécules des substances dissoutes n_1, n_2, ..., restent inaltérés : c'est-à-dire que le phénomène de la dilution n'amène aucune transformation chimique des corps dissous (par exemple, des variations du degré de dissociation). Dans un pareil cas, les nombres de molécules des corps dissous auraient dans les équations pour U' et V' des valeurs différentes de celles qu'ils ont dans les équations pour U et V, et ne disparaîtraient pas par soustraction. On énoncerait alors la proposition suivante, pour exprimer une propriété d'une solution diluée : une dilution nouvelle qui a lieu sans altération chimique des molécules dissoutes, produit une variation de volume ou un effet thermique insensibles. Autrement dit encore : toute variation de volume ou tout effet thermique offerts par une solution diluée qu'on dilue davantage, doivent être attribués à une transformation chimique effectuée dans les molécules des corps dissous.

§ 254. — Procédons maintenant au calcul de l'entropie S d'une solution diluée. D'après (60), on a pour des nombre de molécules constants n_0, n_1, n_2, ...

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

et d'après (209) :

$$dS = n_0 \frac{du_0 + pdv_0}{T} + n_1 \frac{du_1 + pdu_1}{T} + n_2 \frac{du_2 + pdu_2}{T} + \dots$$

Or, comme les u et les v dépendent uniquement de T et p mais non des n, les coefficients de n_0, n_1, n_2, ... doivent être séparément des différentielles complètes, c'est-à-dire, il doit y avoir certaines quantités dépendant seulement de T et p de telle sorte que :

$$\left.\begin{aligned} ds_0 &= \frac{du_0 + dpv_0}{T} \\ ds_1 &= \frac{du_1 + dpu_1}{T} \\ ds_2 &= \frac{du_2 + dpu_2}{T} \\ &\dots\dots \end{aligned}\right\} \quad (210)$$

Or :

$$S = n_0 s_0 + n_1 s_1 + n_2 s_2 \ldots + c, \qquad (211)$$

la constante d'intégration C pouvant dépendre non de T et p, mais bien des nombres de molécules.

Si donc on connaît pour une certaine température et une certaine pression, quelconques, la valeur de C dans sa dépendance relative vis-à-vis des nombres de molécules n_0, n_1, n_2, ... Cette valeur est en même temps l'expression générale de C pour des températures et pressions quelconques.

Nous allons maintenant calculer C en fonction des n pour le cas spécial où la température est élevée et la pression faible. Si on élève convenablement la température et si on abaisse convenablement la pression, la solution pourra toujours passer complètement à l'état gazeux, quel que soit l'état physique qu'elle ait possédé à l'origine. Il se produira en même temps, il est vrai, des transformations chimiques et des changements d'état, c'est-à-dire que les nombres de molécules n varieront. Il y aura vaporisation partielle, etc., car dans la nature on peut réaliser simplement les états qui sont suffisamment voisins d'états d'équilibre stable. Cependant nous supposerons le phénomène tel que tous les nombres de molécules restent inaltérés, et que tout le système forme toujours une seule phase, parce que c'est seulement alors que la grandeur C garde sa valeur. Cette supposition est permise, parce que les nombres de molécules n forment conjointement avec T et p les variables indépendantes du système. Un processus de ce genre ne peut se réaliser que d'une façon idéale, car il fait passer par des états instables ; mais rien ne s'oppose à son emploi, parce que l'expression précédente de S s'applique non seulement aux états stables d'équilibre, mais à tous les états qui sont caractérisés par des valeurs tout à fait quelconques des variables indépendantes T, p, n_0, n_1, n_2, ... L'état d'équilibre stable se distingue de ces états seulement par une condition nouvelle qu'on va établir plus loin, et qui en fait un cas spécial.

Si on élève suffisamment la température en même temps qu'on diminue la pression, la densité d'un système gazeux quelconque devient assez petite pour qu'on puisse le regarder comme un mélange de gaz parfaits (§ 21 et § 43). Nous aurons dans ce cas, d'après (194), en tenant compte de cette circonstance qu'ici la première espèce de molécules est désignée par l'indice 0 :

$$\left.\begin{aligned} S = {} & n_0(C_{p_0} L T - R L p + k_0) + \\ & n_1(C_{p_1} L T - R L p + k_1) + \ldots + C, \end{aligned}\right\} \qquad (212)$$

équation dans laquelle C possède indépendamment de T et p la valeur donnée dans (198). Si on compare avec (211), on reconnaît que l'expression de S peut passer de la forme (211) à la forme (212) par simples variations de température et de pression, si la grandeur C est la même dans les deux expressions, c'est-à-dire d'après (198), si on a :

$$C = -R(n_0 L c_0 + n_1 L c_1 + \ldots).$$

Les concentrations étant :

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2 + \ldots}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2 + \ldots}, \ldots$$

On a donc, d'après (211), l'entropie d'une solution étendue à température et pression quelconques :

$$S = n_0(s_0 - R L c_0) + n_1(s_1 - R L c_1) + \ldots \tag{213}$$

Posons, pour abréger, les grandeurs dépendant uniquement de T et p, mais non pas des nombres de molécules n :

$$\left.\begin{aligned} s_0 - \frac{u_0 + pv_0}{T} &= \varphi_0 \\ s_1 - \frac{u_1 + pv_1}{T} &= \varphi_1 \\ s_2 - \frac{u_2 + pv_2}{T} &= \varphi_2 \\ \ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{214}$$

on aura finalement, avec (75), (213) et (209) :

$$\Phi = n_0(\varphi_0 - R L c_0) + n_1(\varphi_1 - R L c_1) + n_2(\varphi_2 - R L c_2) + \ldots \tag{215}$$

et ainsi se trouvent déterminées les propriétés thermodynamiques d'une solution diluée.

§ 255. — Nous pouvons maintenant procéder à l'établissement de la condition d'équilibre pour un système composé de différentes phases. Relativement aux symboles, nous continuerons comme précédemment à distinguer les différentes espèces de molécules contenues dans une phase par des indices numériques, et les diverses phases, comme au troisième chapitre, par des accents ; et pour plus de simplicité la première phase n'aura pas d'accent. Le système tout entier sera donc représenté par le symbole :

$$\left.\begin{array}{l|l} n_0 m_0,\ n_1 m_1,\ n_2 m_2,\ \ldots & n_0' m_0',\ n_1' m_1',\ n_2' m_2',\ \ldots \\ & n_0'' m_0'',\ n_1'' m_1'',\ n_2'' m_2'',\ \ldots \end{array}\right\} \tag{216}$$

Les nombres de molécules sont désignés par n, et les poids moléculaires par m, et les phases diverses par des accents verticaux. Dans les formules générales nous indiquons la sommation étendue aux diverses espèces de molécules dans une seule et même phase en écrivant les divers termes de la somme ; et au contraire la sommation, étendue aux diverses phases sera indiquée par le signe Σ.

Pour pouvoir nous servir des formules déduites, nous supposerons que chaque phase représente soit un mélange de gaz parfaits, soit une solution diluée. Cette dernière hypothèse convient quand la phase renferme uniquement une seule espèce de molécules : comme par exemple un précipité solide chimiquement homogène produit par une solution liquide. Car une seule espèce de molécules représente le cas particulier d'une solution étendue dans laquelle les concentrations des corps dissous sont toutes nulles.

§ 256. — Supposons maintenant que dans le système (216) soit possible une transformation isotherme-isobare, telle que les nombres de molécules $n_0, n_1, n_2, \ldots, n_0', n_1', n_2', \ldots$, varient simultanément de $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2, \ldots, \delta n_0', \delta n_1', \delta n_2', \ldots$ D'après (79), il y a équilibre empêchant la production de cette transformation, si en maintenant constantes T et p on a :

$$\delta\Phi = 0$$

ou encore d'après (215) :

$$\begin{aligned}&\Sigma(\varphi_0 - \mathrm{R\,L}\,c_0)\delta n_0 + (\varphi_1 - \mathrm{R\,L}\,c_1)\delta n_1 + (\varphi_2 - \mathrm{R\,L}\,c_2)\delta n_2 + \ldots \\ &+ \Sigma n_0(\varphi_0 - \mathrm{R\,L}\,c_0) + n_1\delta(\varphi_1 - \mathrm{R\,L}\,c_1) + n_2\delta(\varphi_2 - \mathrm{R\,L}\,c_2) + \ldots = 0\end{aligned}$$

(Les sommations Σ s'étendent à toutes les phases du système).

La deuxième ligne disparaît identiquement pour les mêmes raisons qui ont été développées plus haut, en appendice à l'équation (200). Introduisons de plus les rapports simples et en nombres entiers :

$$\left.\begin{aligned}&\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots : \delta n_0' : \delta n_1' : \delta n_2' : \ldots \\ &= n_1, n_2, n_3, \ldots n_1', n_2', n_3', \ldots\end{aligned}\right\} \quad (217)$$

l'équation d'équilibre devient alors :

$$\Sigma(\varphi_0 - \mathrm{R\,L}\,c_0)\nu + (\varphi_1 - \mathrm{R\,L}\,\nu_1) + (\varphi_2 - \mathrm{R\,L}\,\nu_2) + \ldots = 0$$

ou :

$$\begin{aligned}\Sigma\nu_0\,\mathrm{L}\,c_0 + \nu_1\,\mathrm{L}\,c_1 + \nu_2\,\mathrm{L}\,c_2 + \ldots &= \frac{1}{\mathrm{R}}\Sigma\nu_0\varphi_0 + \nu_1\varphi_1 + \ldots \\ &= \mathrm{L\,K}.\end{aligned}$$

K, tout comme les grandeurs φ_0, φ_1, φ_2, ..., ne dépend pas des nombres de molécules n.

§ 257. — La relation qui fait dépendre la quantité K de T et p se déduit de sa définition :

$$\frac{\partial \mathrm{LK}}{\partial \mathrm{T}} = \frac{1}{\mathrm{R}} \Sigma \nu_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial \mathrm{T}} + \nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \mathrm{T}} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \mathrm{T}} + \ldots$$

$$\frac{\partial \mathrm{LK}}{\partial p} = \frac{1}{\mathrm{R}} \Sigma \nu_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial p} + \nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} + \ldots$$

Or, d'après (214), pour une variation quelconque infiniment petite de T et p ;

$$d\varphi_0 = ds_0 - \frac{du_0 + p dv_0 + v_0 dp}{\mathrm{T}} + \frac{u_0 + pv_0}{\mathrm{T}^2} d\mathrm{T},$$

et en conséquence, d'après (210) :

$$d\varphi_0 = \frac{u_0 + pv_0}{\mathrm{T}^2} d\mathrm{T} - \frac{v_0 dp}{\mathrm{T}},$$

et de là, on tire :

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial \mathrm{T}} = \frac{u_0 + pv_0}{\mathrm{T}^2}, \qquad \frac{\partial \varphi_0}{\partial p} = -\frac{v_0}{\mathrm{T}}.$$

De même :

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial \mathrm{T}} = \frac{u_1 + pv_1}{\mathrm{T}^2}, \qquad \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} = -\frac{v_1}{\mathrm{T}}, \text{ etc.}$$

En conséquence, on a :

$$\frac{\partial \mathrm{LK}}{\partial \mathrm{T}} = -\frac{1}{\mathrm{RT}^2} \Sigma(\nu_0 u_0 + \nu_1 u_1 + \ldots) + p(\nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \ldots)$$

$$\frac{\partial \mathrm{LK}}{\partial p} = -\frac{1}{\mathrm{RT}} \Sigma \nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \ldots$$

Désignons maintenant par v l'augmentation de volume du système, et par r la chaleur apportée du dehors quand la transformation (217) se produit spontanément, à température et pression constantes, on a d'après la valeur de V dans (209) :

$$v = \Sigma \nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \ldots$$

et d'après le premier principe thermodynamique :

$$r = \Sigma(\nu_0 u_0 + \nu_1 u_1 + \ldots) + p(\nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \ldots)$$

et par suite :

$$\frac{\partial \mathrm{LK}}{\partial \mathrm{T}} = \frac{r}{\mathrm{RT}^2}, \tag{219}$$

$$\frac{\partial \mathrm{LK}}{\partial p} = -\frac{v}{\mathrm{RT}}. \tag{220}$$

L'influence de la température sur la quantité K, et par suite sur la condition de l'équilibre par rapport à une réaction chimique déterminée, est ainsi réglée par l'effet thermique intervenant dans cette réaction ; et l'influence de la pression l'est par la variation de volume correspondante du système. Si la réaction s'effectue spontanément sans effet thermique, la température est sans influence sur l'équilibre ; si elle ne produit aucune variation de volume du système, la pression est sans influence sur l'équilibre (voir § 211, à la fin).

L'élimination de K dans les deux dernières équations donne une relation générale entre l'effet thermique r et la variation de volume v :

$$\frac{\partial r}{\partial p} = v - \frac{\partial v}{\partial T},$$

d'accord ainsi avec l'équation générale (79 g).

Les équations précédentes (205) et (206) sont des cas particuliers des deux dernières équations, comme on le voit tout de suite quand on pose pour L K la valeur particulière résultant de la comparaison de (218) et (204) :

$$LK = LA - \frac{B}{T} + CLT - \nu Lp.$$

§ 258. — L'équation (218) permet d'établir pour un système chimiquement transformable autant de conditions d'équilibre qu'il y a de sortes de transformations possibles, et naturellement chaque fois la grandeur K a une valeur différente. Cela correspond tout à fait aux exigences de la règle des phases de Gibbs applicable en général (§ 204). Car on doit bien distinguer le nombre des espèces de molécules existant dans le système du nombre des éléments du système (§ 198). C'est ce dernier seulement qui décide du nombre et de la nature des phases possibles, tandis que le nombre des espèces de molécules ne joue aucun rôle dans l'application de la règle des phases. Car si on introduit une nouvelle espèce de molécules, le nombre des variables s'en trouve bien augmenté ; mais aussi le nombre des transformations chimiques possibles dans le système s'accroit aussi, et dans le même rapport aussi le nombre des conditions d'équilibre, de sorte que le nombre des variables indépendantes reste sans être touché par cette augmentation.

§ 259. — L'équation (218) enseigne encore que, à un point de vue général, toutes les espèces de molécules qui sont possibles

dans le système doivent être représentées dans chacune des diverses phases, en nombre fini. Par exemple dans un précipité solide obtenu dans une solution aqueuse, il y a toujours des molécules d'eau, et même dans le contact de corps solides, si on attend suffisamment longtemps, il se produit une dissolution partielle de l'un dans l'autre. Car la grandeur K déterminante pour l'équilibre possède d'après sa définition (218) une valeur finie et bien déterminée pour toute transformation chimique absolument possible : ainsi d'après (218) aucune des concentrations c ne peut être exactement égale à 0, tant que la température et la pression restent finies. Cette conception fondamentale fournie par la thermodynamique s'est déjà révélée fructueuse sur divers domaines, comme par exemple, dans l'explication de ce fait que jamais un gaz, un liquide ni même un solide, ne peuvent être débarrassés des dernières traces de matières étrangères dissoutes. De là résulte encore qu'au sens absolu il ne peut y avoir de cloison semi-perméable, car dans toutes les conditions, la substance de la paroi se saturera avec le temps de chacune des phases qui l'avoisinent, et ainsi cédera chaque substance sur son autre face (voir § 229).

D'autre part, cette manière de prendre les choses complique notablement le calcul des propriétés thermodynamiques d'une solution : il faut en effet, pour procéder sûrement, admettre désormais toujours comme réellement existantes toutes les espèces de molécules absolument possibles avec les éléments donnés : et on peut se permettre d'en négliger, seulement après s'être convaincu par un examen spécial que diverses espèces de molécules n'y entrent pas en quantité appréciable. C'est à ce point qu'il faut vraisemblablement attribuer le désaccord qui survient manifestement dans de nombreux cas entre la théorie et l'expérience.

§ 259 *a*. — Toutes les propositions précédentes se rapportent naturellement à des valeurs finies de la température et de la pression. Mais quand la température T se rapproche du zéro absolu, un coup d'œil sur l'équation (219) nous montre que, tant que l'effet thermique r de la réaction en question reste fini, la quantité L K devient infinie positivement ou négativement quand la température décroît d'une façon illimitée, selon le sens de la réaction désignée par les signes des nombres ν, et il s'ensuit que, au zéro absolu de la température, la réaction se poursuit dans un sens ou dans l'autre jusqu'à terminaison complète, de telle sorte

que les concentrations des espèces de molécules disparaissant dans la réaction peuvent devenir égales à zéro.

Ce résultat concorde avec la conclusion générale du paragraphe 144, qu'à de basses températures les réactions se font d'ordinaire dans le sens de l'effet thermique positif ; il précise encore davantage cette conclusion, attendu que nous avons affaire ici à une solution diluée, dans laquelle l'allure de l'énergie totale ne permet généralement pas de conclure immédiatement pour l'énergie libre. Nous pouvons ainsi énoncer d'une façon tout à fait générale cette proposition : *au zéro absolu de température, il manque dans une solution qui se trouve en équilibre thermodynamique toutes les espèces de molécules qui sont susceptibles d'une transformation qui développe de la chaleur.*

Nous allons décrire de plus près quelques-uns des cas particuliers les plus importants. L'ordre dans lequel ils sont disposés dicte en première ligne le nombre des éléments indépendants du système (§ 198), en deuxième ligne par le nombre des phases.

§ 260. — **Un élément indépendant dans une phase.** — D'après la règle des phases, l'état intérieur de la phase dépend de deux variables, par exemple de la température T et de la pression p. Et la phase peut renfermer un nombre quelconque d'espèces de molécules. Ainsi une certaine quantité d'eau liquide peut contenir en proportion finie outre les molécules simples H^2O, aussi des molécules doubles et multiples, des molécules H^2 et O^2, aussi H^2O^2, des ions chargés $\overset{+}{H}$, $H\overset{-}{O}$ et $\overset{--}{O}$, etc. Les charges électriques des ions ne jouent pas de rôle spécial en thermodynamique tant que les forces électriques n'entrent pas en conflit avec les forces thermodynamiques, ce qui se produit seulement et toujours quand la condition thermodynamique d'équilibre exige une répartition des ions dans les diverses phases du système, au cours de laquelle, en vertu des charges invariables des ions, de l'électricité libre devrait apparaître à l'intérieur d'une phase. Les forces électriques s'opposent avec une grande énergie à un semblable état, et il se produit un écart par rapport à l'équilibre purement thermodynamique, lequel est compensé d'autre part par les différences de potentiel qui naissent entre les phases en question. On obtient une vue d'ensemble de ces phénomènes électro-moléculaires en généralisant les valeurs de l'entropie et de l'énergie par l'addition de termes électriques. Nous nous bornons ici à examiner des états non électriques ; nous n'avons donc pas à tenir compte des char-

ges électriques des ions que nous traiterons simplement comme d'autres molécules.

Dans le cas présent les concentrations de toutes les espèces de molécules sont ainsi déterminées par T et p. Le calcul des concentrations a jusqu'ici réussi seulement pour les ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{OH}$ (le nombre des ions $\overset{--}{O}$ est négligeable). On y est arrivé par divers moyens, entre autres, en mesurant la conductibilité électrique de la solution, laquelle provient uniquement des ions. D'après KOHLRAUSCH et HEYDWEILLER le degré de dissociation de l'eau, c'est-à-dire le rapport de la masse de l'eau dissociée en ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{HO}$ à la masse totale de l'eau est à 18° C, égal à

$$14{,}3 \times 10^{-10}.$$

Ce nombre représente le rapport du nombre des molécules dissociées au nombre total des molécules. La thermodynamique permet de calculer la dépendance de la dissociation vis-à-vis de la température.

Etablissons la condition d'équilibre. Le symbole du système est d'après (**216**) :

$$n_0 H^2O, \quad n_1 \overset{+}{H}, \quad n_2 \overset{-}{HO}.$$

Le nombre total des molécules est $n = n_0 + n_1 + n_2$, les concentrations des diverses espèces de molécules sont donc :

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n}.$$

La transformation chimique en question :

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2$$

consiste en la dissociation d'une molécule H^2O en une molécule $\overset{+}{H}$ et une molécule $\overset{-}{HO}$, on a donc :

$$\nu_0 = -1 \qquad \nu_1 = 1 \qquad \nu_2 = 1.$$

Et d'après (**218**), à l'état d'équilibre :

$$-\mathrm{L}\, c_0 + \mathrm{L}\, c_1 + \mathrm{L}\, c_2 = \mathrm{L}\, \mathrm{K}$$

ou bien comme $c_1 = c_2$ et c_0 voisin de 1.

$$2\,\mathrm{L}\, c_1 = \mathrm{L}\, \mathrm{K}.$$

Cela donne, pour la relation entre la concentration c_1 et la température, d'après (**219**) :

$$2\,\frac{\partial \mathrm{L}\, c_1}{\partial \mathrm{T}} = \frac{1}{\mathrm{R}} \cdot \frac{r}{\mathrm{T}^2}. \qquad (221)$$

r, l'apport de chaleur nécessaire pour la dissociation d'une molécule H^2O en les ions $\overset{+}{H}$ et $\overline{HO}$, est d'après Arrhénius, égal à l'effet thermique dans la neutralisation d'une base et d'un acide forts univalents, en solution aqueuse diluée, et ainsi avec le mode de représentation introduit au paragraphe 97 :

$$r = (\overset{+}{H}, \overline{Cl}, aq) + (\overset{+}{Na}, \overline{HO}, aq) - (\overset{+}{Na}, \overline{Cl}, aq).$$

Cela donne d'après de récentes mesures de Wörmann :

$$r = 27\,857 - 48{,}5\,T \text{ cal.}$$

Il s'ensuit d'après l'équation (221) :

$$\frac{\partial L c_1}{\partial T} = \frac{1}{2 \times 1{,}985}\left(\frac{27\,857}{T^2} - \frac{48{,}5}{T}\right);$$

et par intégration :

$$L_{10}\, c_1 = -\frac{3\,047{,}3}{T} - 12{,}125\, L_{10}\, T + C^{te}.$$

Cette relation entre le degré de dissociation et la température concorde bien avec les mesures de la conductibilité galvanique de l'eau pure à diverses températures, de Kohlrausch et Heydweiller, Noyes, Lunden.

Au zéro absolu de la température, la dissociation disparaît complètement, d'accord avec la proposition générale établie par déduction au paragraphe 259 *a*.

§ 261. — **Un élément indépendant dans deux phases.** — Le système est formé de deux phases, par exemple une phase liquide et une phase gazeuse ou solide. Le symbole du système est d'après (216) :

$$n_0 m_0 | n_0' m_0'.$$

Chaque phase contient seulement un seul genre de molécules. Cependant les molécules ne sont pas nécessairement les mêmes dans les deux phases, ainsi, une molécule liquide peut être quadruple de la molécule gazeuse.

Quand une molécule liquide se vaporise ou se solidifie, nous avons, avec notre notation :

$$\nu_0 = -1, \qquad \nu_0' = \frac{m_0}{m_0'}.$$

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0} = 1, \qquad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1$$

et par suite, l'équation de condition :

$$0 = \mathrm{L}\,\mathrm{K} = -\varphi_0 + \frac{m_0}{m_0'}\varphi_0', \qquad (221\ a)$$

et comme K dépend seulement de T et p, cette équation exprime une certaine relation entre p et T qui est la loi de la dépendance de la pression de vaporisation ou de fusion vis-à-vis de la température, et inversement. Le contenu de cette loi s'obtient en examinant comment K dépend de p et T. Si on différencie totalement la dernière équation, on a :

$$\frac{\partial \mathrm{L}\,\mathrm{K}}{\partial \mathrm{T}}\,d\mathrm{T} + \frac{\partial \mathrm{L}\,\mathrm{K}}{\partial p}\,dp = 0$$

ou d'après (219) et (220) :

$$\frac{r}{\mathrm{T}^2}\,d\mathrm{T} - \frac{v}{\mathrm{T}}\,dp = 0.$$

Or, si v_0 et v_0' sont les volumes moléculaires des deux phases, la variation de volume du système dans la transformation considérée, est :

$$v = \frac{m_0}{m_0'}\,v_0' - v_0,$$

par suite :

$$r = \mathrm{T}\left(\frac{m_0}{m_0'}\,v_0' - v_0\right)\frac{dp}{d\mathrm{T}}$$

ou bien, en rapportant à l'unité de masse:

$$\frac{r}{m_0} = \mathrm{T}\left(\frac{v_0'}{m_0'} - \frac{v_0}{m_0}\right)\cdot\frac{dp}{d\mathrm{T}},$$

c'est la formule connue de Carnot-Clapeyron (111).

Pour les applications plus étendues, voir plus haut le second chapitre.

§ 262. — **Deux éléments indépendants en une phase** (solution d'un corps dans un dissolvant homogène). — D'après la règle des phases, il y a, en outre de la pression et de la température, encore une variable arbitraire, par exemple le nombre des molécules de la substance dissoute contenues dans un litre de solution, tel qu'on le détermine analytiquement. Ensuite, la concentration de chaque espèce isolée de molécules est déterminée, qu'elle provienne de dissociation, d'association, de formation d'hydrates ou d'hydrolyse affectant les molécules dissoutes. Examinons d'abord

le cas simple d'un électrolyte binaire, par exemple l'acide acétitique dans l'eau. Le symbole du système est d'après (216) :

$$n_0H^2O, \quad n_1H^4C^2O^2, \quad n_2\overset{+}{H}. \quad n_3\overset{-}{H^3C^2O^2}.$$

Soit le nombre total des molécules :

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 \qquad \text{(presque égal à } n_0\text{)}.$$

Les concentrations sont ;

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c_3 = \frac{n_3}{n}.$$

L'unique transformation à examiner pratiquement :

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3$$

consiste dans la dissociation d'une molécule $C^2H^4O^2$ en ses deux ions, ainsi :

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 1.$$

Par suite, d'après (218), à l'état d'équilibre :

$$-\mathrm{L}\,c_1 + \mathrm{L}\,c_2 + \mathrm{L}\,c_3 = \mathrm{L}\,\mathrm{K}$$

ou bien, comme $c_2 = c_3$:

$$\frac{c_2^2}{c} = \mathrm{K}. \tag{222}$$

Or il faut regarder comme connue la somme :

$$c_1 + c_2 = c,$$

car le nombre total $(n_1 + n_2)$ des molécules d'acide non dissociées et dissociées, et aussi le nombre total n_0 des molécules d'eau qui peut être posé égal à n, se mesurent directement. On peut donc calculer c_1 et c_2 avec les deux dernières équations. Il s'ensuit pour les concentrations c_1 et c_2 des molécules non dissociées et dissociées, par rapport à la concentration totale c :

$$\frac{c_1}{c} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1 - \frac{\mathrm{K}}{2c}\left(\sqrt{1 + \frac{4c}{\mathrm{K}}} - 1\right),$$

$$\frac{c_2}{c} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\mathrm{K}}{2c}\left(\sqrt{1 + \frac{4c}{\mathrm{K}}} - 1\right).$$

A mesure que croît la dilution, et que diminue la concentration c, le rapport $\frac{c_2}{c}$ augmente d'une façon déterminée tendant

vers 1 c'est-à-dire jusqu'à dissociation complète : et de là résulte pour la conductibilité électrique d'une solution, de concentration donnée la loi établie d'abord par OSTWALD, pour la dilution des électrolytes binaires, que l'expérience a confirmée dans de nombreux cas. Les exceptions constatées surtout dans les électrolytes fortement dissociés s'expliquent peut-être par ce fait que la conductibilité électrique d'une solution n'est pas toujours une mesure directe de l'état de dissociation.

La dépendance du degré de dissociation vis-à-vis de la température s'obtient ici de la même façon qu'au paragraphe 260, en tenant compte de l'effet thermique qui se produit dans la dissociation. Inversement, la variation de la dissociation avec la température permet de calculer la chaleur de dissociation, comme l'a montré ARRHÉNIUS pour la première fois (1).

§ 263. — Ordinairement dans la dissolution d'un corps, ce n'est pas une seule réaction chimique qui est possible, mais un grand nombre, et par suite le système complet renferme une longue série d'espèces de molécules. Nous traiterons comme exemple encore le cas d'un électrolyte qui peut se dissocier de diverses manières en ions par exemple une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Le système est d'après (216) :

$$n_0 H^2O, \quad n_1 H^2SO^4, \quad n_2 \overset{+}{H}, \quad n_2 \overset{-}{H}SO^4, \quad n^4 \overset{--}{S}O^4.$$

Le nombre total des molécules est :

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \qquad \text{(presque égal à } n_0\text{)}.$$

Les concentrations sont :

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c_3 = \frac{n_3}{n}, \quad c_4 = \frac{n_4}{n}.$$

Il y a à examiner ici deux transformations d'espèces différentes :

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \delta n_4$$

d'abord la dissociation d'une molécule H^2SO^4 en les ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{H}SO^4$:

$$\nu_0 = 0 \qquad \nu_1 = -1 \qquad \nu_2 = 1 \qquad \nu_3 = 1 \qquad \nu_4 = 0,$$

(1) La relation de la constante K avec la pression p, telle qu'elle est donnée par l'équation (220) a été examinée et confirmée expérimentalement par FANJUNG.

et ensuite la dissociation d'un ion $\overline{HSO^4}$ en les ions $\overset{+}{H}$ et $\overline{\overline{SO^4}}$:

$$\nu_0 = 0 \quad \nu_1 = 0 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = -1 \quad \nu_4 = 1.$$

D'après (218), les deux conditions de l'état d'équilibre sont :

$$-\mathrm{L}\,c_1 + \mathrm{L}\,c_2 + \mathrm{L}\,c_3 = \mathrm{L}\,\mathrm{K}$$

$$\mathrm{L}\,c_2 - \mathrm{L}\,c_3 + \mathrm{L}\,c_4 = \mathrm{L}\,\mathrm{K}'$$

ou encore :

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = \mathrm{K}.$$

$$\frac{c_2 c_4}{c_3} = \mathrm{K}'.$$

Il faut ajouter encore la condition qui exprime que dans la quantité totale de la substance dissoute, le nombre des radicaux SO^4 $(n_1 + n_2 + n_4)$, est la moitié de celui des atomes d'H $(2n_1 + n_2 + n_3)$; car autrement le système contiendrait plus de deux éléments indépendants. Cette condition s'écrit :

$$2c_4 + c_3 = c_2.$$

Enfin il faut regarder comme donnée la quantité totale d'acide sulfurique dissous, c'est-à-dire :

$$c_1 + c_2 + c_3 = c.$$

Les quatre dernières équations fournissent pour les quatre concentrations c_1, c_2, c_3, c_4, des valeurs déterminées qui font trouver l'état d'équilibre (1).

Pour avoir un calcul plus exact, il faudrait tenir compte en tout cas d'autres espèces de molécules. Chaque nouvelle espèce de molécule fournit une nouvelle inconnue, mais aussi un nouveau mode de transformation, et par suite une nouvelle condition pour l'équilibre, de sorte que l'état d'équilibre reste déterminé sans ambiguité.

§ 264. — **Deux éléments indépendants dans deux phases.** — D'après la règle des phases l'état d'équilibre est déterminé par deux variables, par exemple température et pression. Afin de mieux embrasser ce large champ de phénomènes, il convient de distinguer ici deux cas, selon que seule une des deux phases

(1) Comparer les calculs de J.-B. Goebel, *Zeitschr. f. physikal Chemie*, 71, p. 652, 1910.

contient les deux éléments en quantités appréciables, ou que les deux phases renferment les deux éléments.

Prenons d'abord le cas le plus simple : l'une des phases (1re) contient les deux éléments, l'autre phase (2e) contient un seul élément. Strictement parlant, d'après le § 259, cette supposition n'est jamais exacte, mais dans un grand nombre de cas elle suffit jusqu'aux erreurs inappréciables des faits observables. L'application de la condition générale d'équilibre (218) à ce cas conduit à des lois toutes différentes, selon que l'élément qui se trouve isolé donc la seconde phase se présente dans la première phase comme corps dissous ou comme dissolvant (§ 249). Nous subdivisons dans le cas encore en deux autres sections.

§ 265. — **L'élément isolé dans la seconde phase forme le corps dissous dans la première phase.** — Un exemple nous en est fourni par l'absorption d'un gaz, soit l'acide carbonique, dans un liquide de tension de vapeur relativement insensible ; ainsi l'eau à une température pas trop élevée.

Le symbole du système composé de deux phases est, d'après (216) :

$$n_0 H^2O, \quad n_1 CO^2 \mid n_0' CO^2.$$

Nous supposons ici que la molécule gazeuse CO^2 est identique avec la molécule dissoute CO^2. Le cas plus général sera traité plus bas au § 274. Les concentrations des diverses espèces de molécules du système dans les deux phases sont :

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}, \qquad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1.$$

La transformation examinée :

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_0' = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_0'$$

consiste ici en la vaporisation d'une molécule d'acide carbonique sortant de la dissolution, et on a ainsi :

$$\nu_0 = 0 \qquad \nu_1 = -1 \qquad \nu'_0 = 1.$$

La condition d'équilibre (218) :

$$\nu_0 \mathrm{L}\, c_0 + \nu_1 \mathrm{L}\, c_1 + \nu_0' \mathrm{L}\, c_0' = \mathrm{L\,K}$$

devient ainsi :

$$-\mathrm{L}\, c_1 = \mathrm{L\,K} \qquad (223)$$

c'est-à-dire à température et à pression déterminées (ce qui détermine K) la concentration c_1 du gaz dans la dissolution est égale-

ment déterminée. La variation de la concentration avec la pression et la température s'obtient par la substitution de la dernière équation dans les équations (219) et (220). Il en résulte :

$$\frac{\partial \mathrm{L}\, c_1}{\partial p} = \frac{1}{\mathrm{R}} \cdot \frac{r}{\mathrm{T}} \tag{224}$$

$$\frac{\partial \mathrm{L}\, c_1}{\partial \mathrm{T}} = -\frac{1}{\mathrm{R}} \cdot \frac{r}{\mathrm{T}^2} \tag{225}$$

v est l'augmentation de volume du système qui se produit dans la vaporisation isotherme et isobare d'une molécule de CO^2 ; r est la quantité de chaleur qui doit être prise alors à l'extérieur. Comme v représente à peu près le volume d'une molécule d'acide carbonique gazeux, on peut poser approximativement d'après (16) :

$$v = \frac{\mathrm{RT}}{p}$$

et l'équation (224) donne :

$$\frac{\partial \mathrm{L}\, c_1}{\partial p} = \frac{1}{p}.$$

Si on intègre :

$$\mathrm{L}\, c_1 = \mathrm{L}\, p + \text{const.}$$

ou bien :

$$c_1 = \mathrm{C}p,$$

c'est-à-dire, la concentration du gaz dissous est proportionnelle à la pression du gaz libre au-dessus de la solution (loi de Henry). Le facteur de proportionnalité C, qui fournit une mesure de la solubilité du gaz, dépend encore de la température suivant une relation que nous enseigne l'équation (225) combiuée avec (226), c'est-à-dire :

$$\frac{\partial \mathrm{L}\, c}{\partial \mathrm{T}} = -\frac{1}{\mathrm{R}} \cdot \frac{r}{\mathrm{T}^2}.$$

Si la vaporisation du gaz hors de la dissolution se fait avec apport de chaleur du dehors, r est positif, et la solubilité augmente quand la température diminue. Inversement, on peut d'après la variation de C avec la température, calculer l'effet thermique r dans l'absorption. On a :

$$r = -\frac{\mathrm{RT}^2}{c} \cdot \frac{\partial \mathrm{C}}{\partial \mathrm{T}}.$$

D'après les recherches de Naccari et Pagliani, à 20° C. (T = 293) la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau, exprimée en une unité qui importe peu ici, est 0,8928 et son coefficient de température est — 0,02483. Ainsi, en tenant compte de (34) :

$$r = \frac{1{,}985 \times 293^2 \times 0{,}02483}{0{,}8928} = 4\,700 \text{ cal.}$$

THOMSEN a trouvé pour l'effet thermique, lors de l'absorption d'une molécule d'acide carbonique dans l'eau 5 880 cal. L'erreur provient (d'après NERNST) de la mesure des coefficients de solubilité.

Sur le montant total de l'effet thermique, d'après (48), il revient au travail extérieur la portion suivante :

$$\text{RT ou } 1{,}985 \times 293 = 590 \text{ cal.}$$

§ 266. — Un autre exemple appartenant à ce cas est la saturation d'un dissolvant liquide par un sel difficilement soluble ; par exemple l'acide succinique dans l'eau. Le symbole de ce système est, d'après (216) :

$$n_0 H^2O, \quad n_1 H^6C^4O^4 \,|\, n'_0 H^6C^4O^4,$$

si on fait abstraction de la faible dissociation de l'acide dans la solution. Le calcul de l'état d'équilibre donne exactement, avec la même désignation que dans (223) :

$$- \text{L } c_1 = \text{L K},$$

déterminé ainsi par la température et la pression : ensuite d'après (219) on a :

$$r = - \text{RT}^2 \frac{\partial \text{L } c_1}{\partial \text{T}}. \qquad (227)$$

C'est au moyen de cette relation que VAN'T HOFF a calculé pour la première fois r en partant de la solubilité de l'acide succinique à 0° (2,88) et à 8,5° (4,22). On a alors à peu près :

$$\frac{\partial \text{L } c_1}{\partial \text{T}} = \frac{\text{L } 4{,}22 - \text{L } 2{,}88}{8{,}5} = 0{,}04494.$$

Il s'ensuit pour T = 273 en calories :

$$r = - 1{,}98 \times 273^2 \times 0{,}04494 = - 6\,600 \text{ cal.},$$

c'est-à-dire que la précipitation d'une molécule de ce corps à l'état solide dans sa dissolution doit céder au dehors 6 600 cal. BERTHELOT a trouvé 6 700 cal. pour la chaleur de dissolution.

Si on regarde r comme indépendant de la température, ce qui dans de nombreux cas est permis comme première approximation, l'équation (227) s'intègre en T et donne :

$$\text{L } c_1 = \frac{r}{\text{RT}} + \text{const.}$$

§ 267. — La relation (227) entre la chaleur de dissolution et le coefficient de température de la solubilité n'a plus de valeur quand le sel subit dans la dissolution une transformation chimique notable, par exemple, la dissociation. Il y a alors dans la solution à côté des molécules normales, d'autres molécules dissociées, comme par exemple dans le système suivant d'eau et d'acétate d'argent :

$$n_0 H^2O,\ n_1 AgH^3C^2O^2,\ n_2 \overset{+}{Ag},\ n_3 \overset{-}{H^3C^2O^2} \mid n_0' AgH^3C^2O^2.$$

Le nombre total des molécules existant dans la solution est :

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 \qquad \text{(presque égal à } n_0\text{)},$$

ensuite les concentrations des diverses espèces de molécules dans les deux phases sont :

$$c_0 = \frac{n_0}{n} \quad c_1 = \frac{n_1}{n} \quad c_2 = \frac{n_2}{n} \quad c_3 = \frac{n_3}{n} \quad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1.$$

Les transformations possibles :

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_0' = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 : \delta n_0'$$

consistent d'abord en la précipitation d'une molécule d'acétate d'argent dans la solution :

$$\nu_0 = 0 \quad \nu_1 = -1 \quad \nu_2 = 0 \quad \nu_3 = 0 \quad \nu_0' = 1$$

ensuite dans la dissociation d'une molécule d'acétate d'argent :

$$\nu_0 = 0 \quad \nu_1 = -1 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = 1 \quad \nu_0' = 0.$$

Ainsi d'après (218), on a les deux conditions d'équilibre :

premièrement : $$-\mathrm{L}\, c_1 = \mathrm{L}\, \mathrm{K},$$

deuxièmement : $$\mathrm{L}\, c_1 + \mathrm{L}\, c_2 + \mathrm{L}\, c_3 = \mathrm{L}\, \mathrm{K}'$$

ou bien comme $c_2 = c_3$

$$\frac{c_2^2}{c_1} = \mathrm{K}',$$

c'est-à-dire, à température et à pression déterminées ; premièrement, la concentration c_1 des molécules non dissociées dans la solution saturée de sel est tout à fait déterminée ; et, deuxièmement, la concentration c_2 des molécules dissociées se déduit à la concentration c_1 des molécules non dissociées d'après la loi de dissociation d'un électrolyte établie plus haut sous (222). Or, comme on obtient la valeur de $c_1 + c_2$ par la mesure de la solubilité et la

valeur de c_2 par la mesure de la conductibilité électrique de la solution, les quantités K et K′ peuvent se calculer avec ces données pour une température quelconque. Leur dépendance vis-à-vis de la température fournit ensuite d'après (219) une mesure d'une part, pour l'effet thermique produit lors de la précipitation d'une molécule non dissociée hors de la solution, d'autre part pour celui qui est relatif à la dissociation d'une molécule dissoute, et on a là, d'après VAN'T HOFF, une méthode pour calculer la véritable chaleur de dissolution du sel, en mesurant la solubilité du sel solide et la conductibilité de la solution saturée à diverses températures, c'est-à-dire l'effet thermique qui intervient quand un poids moléculaire du sel solide se dissout et de plus une fraction $\frac{dc_2}{dc_1 + dc_2}$ se dissocie en ses ions, ainsi que cela correspond bien au processus effectif de la dissolution.

§ 268. — **L'élément isolé dans la seconde phase forme le dissolvant dans la première phase.** — Ce cas se trouve toujours réalisé quand, d'une solution sous un état physique quelconque, le dissolvant pur se sépare sous un autre état physique, par exemple par congélation, fusion, vaporisation, sublimation. Le type général d'un tel système composé de deux phases est, d'après (216) :

$$n_0 m_0,\ n_1 m_1,\ n_2 m_2,\ n_3 m_3, \ldots \mid n_0' m_0',$$

dans lequel on ne précise pas si le dissolvant possède un poids moléculaire identique ou différent dans les deux états physiques. La somme des nombres de molécules dans la dissolution est :

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + \ldots \qquad \text{(presque égal à } n_0\text{)}.$$

Les concentrations des diverses espèces de molécules sont :

$$c_0 = \frac{n_0}{n},\quad c_1 = \frac{n_1}{n},\quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \ldots \quad c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1.$$

Une transformation possible :

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 \ldots : \nu_0' = \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots : \delta n_0'$$

est constituée par le passage d'une molécule de dissolvant de la première phase dans la seconde, c'est-à-dire :

$$\nu_0 = -1,\quad \nu_1 = 0,\quad \nu_2 = 0, \ldots \quad \nu_0' = \frac{m_0}{m_0'}. \qquad (228)$$

L'équilibre exige alors d'après (218) la condition :

$$-\mathrm{L}\, c_0 + \frac{m_0}{m_0'} \mathrm{L}\, c_0' = \mathrm{L}\, \mathrm{K}$$

et en tenant compte des valeurs ci-dessus de c_0 et c_0' :

$$L\frac{n}{n_0} = L\,K.$$

Or $$\frac{n}{n_0} = 1 + \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}{n_0},$$

et ainsi comme la fraction du second membre est très petite :

$$\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}{n_0} = L\,K. \qquad (229)$$

D'après la définition générale contenue dans (218) on a ici :

$$L\,K = \frac{1}{R}\left(\nu_0\varphi_0 + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \ldots + \nu_0'\varphi_0'\right),$$

ou, en tenant compte des valeurs des ν dans (228) :

$$\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}{n_0} = \frac{1}{R}\left(\frac{m_0}{m_0'}\varphi_0' - \varphi_0\right) = L\,K. \qquad (230)$$

D'après cette équation, l'expression du deuxième membre ou LK est toujours très petite.

Prenons le cas particulier où le nombre des molécules dissoutes $n_1 + n_2 + \ldots$, disparaît complètement, et où au lieu d'une solution, le dissolvant existe pur. On a alors, d'après (230) :

$$0 = L\,K = \frac{m_0\varphi_0'}{m_0'} - \varphi_0,$$

ainsi, l'équation (221 *a*), qui exprime la condition que T et p doivent remplir, quand le dissolvant pur se trouve dans deux états physiques avoisinants. On peut alors regarder ou la pression (tension de vapeur) comme dépendante de la température, ou la température (point d'ébullition, point de fusion) comme dépendante de la pression.

Revenons maintenant au cas général exprimé par l'équation (230). D'après celle-ci toute dissolution de molécules étrangères $n_1, n_2, n_3 \ldots$, produit un écart correspondant par rapport à la relation valable pour le dissolvant pur, et cet écart dépend, comme on le voit, uniquement du nombre total des molécules dissoutes, mais non de leur nature. Pour exprimer sa valeur au moyen de quantités directement mesurables, on peut à volonté introduire comme variable indépendante, soit p, soit T. Dans le premier cas on dit : pour une pression p, la température d'ébullition ou de fusion T de la dissolution diffère de celle du dissolvant pur (T_0). Dans le second cas, à une température déterminée T, la tension

de la vapeur ou la tension de congélation p de la solution diffère de celle du dissolvant pur (p_0). Calculons les écarts dans les deux cas.

§ 269. — Si T_0 est la température d'ébullition ou de congélation du dissolvant pur à la pression p, on a d'après (221 *a*) :

$$(L K)_{T=T_0} = 0,$$

et par soustraction de (230), il vient :

$$L K - (L K)_{T=T_0} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}.$$

Or, comme T diffère peu de T_0, on peut écrire à la place de ce dernier, en se servant de (219) :

$$\frac{\partial L K}{\partial T}(T - T_0) = \frac{r}{RT_0^2}(T - T_0) = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0},$$

et il en résulte :

$$T - T_0 = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} \cdot \frac{RT_0^2}{r}. \qquad (231)$$

C'est là la loi de l'élévation du point d'ébullition et d'abaissement du point de congélation établie pour la première fois par Van't Hoff pour la congélation, r, la chaleur apportée du dehors dans la congélation d'une molécule, est négative. Comme n_0 et r ne se présentent qu'en se multipliant mutuellement, on ne peut rien tirer de cette formule relativement au nombre des molécules n_0 et le poids moléculaire m_0 du dissolvant liquide. Si r est exprimé en calories, on doit d'après (34) faire $R = 1{,}985$.

Ainsi pour la vaporisation d'un litre d'eau sous la pression atmosphérique on a environ $n_0 r = 1\,000 \times 539$ cal. $T_0 = 373$ et par suite l'élévation du point d'ébullition d'une solution aqueuse diluée :

$$T - T_0 = \frac{1{,}985 \times 373^2}{1\,000 \times 539}(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)$$

$$= 0°51\ (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \qquad (232)$$

De plus pour la congélation d'un litre d'eau sous la pression atmosphérique, environ $n_0 r' = -\ 1\,000 \times 80$ cal. $T_0 = 273$ et par suite l'abaissement du point de congélation d'une solution aqueuse diluée :

$$T_0' - T = \frac{1{,}985 \times 273°}{1\,000 \times 80}(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)$$

$$= 1°85\ (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \qquad (233)$$

§ 270. — Si p_0 est la tension de vapeur du dissolvant pur à la température T, on a d'après (221 *a*) :

$$(\mathrm{LK})_{p=p_0} = 0,$$

et en retranchant de (230), on a :

$$\mathrm{LK} - (\mathrm{LK})_{p=p_0} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}.$$

Mais comme p diffère peu de p_0, on peut écrire au lieu de cela, en se servant de (220) :

$$\frac{\partial \mathrm{LK}}{\partial p}(p - p_0) = -\frac{v}{\mathrm{RT}}(p - p_0) = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0},$$

et il suit de là, en posant v égal au volume des molécules gazeuses qui prennent naissance dans la vaporisation d'une molécule liquide $v = \frac{m_0}{m_0'} \cdot \frac{\mathrm{RT}}{p}$

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{m_0'}{m_0} \cdot \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}. \qquad (234)$$

C'est là la loi de l'abaissement relatif de la tension de vapeur établie pour la première fois par Van't Hoff. Comme n_0 et m_0 se présentent seulement multipliés l'un par l'autre, cette formule ne peut rien nous apprendre sur le poids moléculaire du dissolvant liquide. On trouve fréquemment cette relation exprimée sous cette autre forme : l'abaissement relatif de la tension de vapeur donne le rapport du nombre des molécules dissoutes $(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)$ au nombre des molécules du dissolvant ; ou bien ce qui revient au même pour les solutions diluées, au nombre de toutes les molécules de la dissolution. Cette proposition, cependant, comme on peut le voir ici, n'est exacte qu'autant que $m_0' = m$; c'est-à-dire quand on peut assigner aux molécules du dissolvant dans la dissolution le même poids moléculaire que dans la vapeur. Cette admission n'est pas exacte, en général, par exemple pour l'eau. Aussi n'est-il pas inutile de faire remarquer qu'on ne peut rien apprendre sur le poids moléculaire du dissolvant dans la dissolution, ni par l'abaissement relatif de la tension de vapeur, ni par son point d'ébullition ou de congélation. Dans toutes les circonstances, ces mesures fournissent seulement le nombre total $(n_1 + n_2 + \dots)$ des molécules étrangères existant dans la dissolution.

§ 271. — Il est intéressant de combiner les relations particulières établies dans les derniers paragraphes avec les équations

correspondantes établies précédemment pour les mêmes systèmes physiques, en s'appuyant sur des hypothèses plus générales, indépendamment de toute théorie moléculaire, aux paragraphes 224, 226 et 228.

Dans ce but nous devons, d'après notre notation présente, poser pour le c qui s'y trouve, d'après (162) :

$$c = \frac{M_2}{M_1} = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2 + \cdots}{n_0 m_0} . \qquad (235)$$

Il faut remarquer encore que m qui est là, poids moléculaire du dissolvant en vapeur doit être désigné par m_0', et que r, rapporté là à l'unité de masse du dissolvant, doit être désigné par $\frac{r}{m_0}$.

En effectuant ces substitutions, les équations antérieures (181) et (183) deviennent effectivement identiques avec les équations (234) et (231), si on attribue chaque fois à la grandeur positive φ qui y entre comme caractéristique pour toutes ces régularités, la valeur :

$$\varphi = \frac{R(n_1 + n_2 + \ldots)}{n_1 m_1 + n_2 m_2 + \ldots} . \qquad (236)$$

§ 272. — De même la valeur de la pression osmotique P résulte naturellement de la formule antérieure plus générale (190), quand on y introduit la valeur de la grandeur caractéristique φ qu'on vient d'évaluer dans (236) ; et si on pose pour c l'expression (235) :

$$P = \frac{RT}{n_0 m_0 c} (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) \qquad (237)$$

Ici v signifie comme précédemment le volume spécifique de la dissolution, et ainsi le produit $n_0 m_0 v$ est presque égal à tout le volume de la dissolution V, et il s'ensuit :

$$P = \frac{RT}{V} (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots) \qquad (238)$$

c'est la relation connue de Van't Hoff, laquelle d'après (16) est identique avec l'équation caractéristique d'un mélange de gaz parfaits avec les nombres de molécules $n_1, n_2, n_3 \ldots$.

§ 273. — Chacune des propositions établies dans les derniers paragraphes constitue une méthode pour déterminer le nombre total $(n_1 + n_3 + \ldots)$ des molécules étrangères existant dans une solution diluée. Si le nombre trouvé par une mesure de ce genre

diffère du nombre calculé avec le pourcentage de la solution en y admettant des molécules normales, il a dû nécessairement, d'après la théorie qu'on vient de développer, se produire une transformation chimique des molécules dissoutes; par dissociation, association, ou autre phénomène analogue. C'est là une conséquence qui a une grande importance pour l'examen de la nature chimique des solutions diluées.

Cependant la conclusion tirée du nombre total des molécules relativement au nombre et à la constitution des diverses espèces de molécules dans la solution est absolue seulement dans des cas tout à fait particuliers, c'est quand le corps dissous subit dans la dissolution une transformation chimique seulement d'une seule manière. On possède alors dans la masse totale connue du corps dissous et dans le nombre total connu des molécules réellement formées par lui dans la dissolution précisément les données nécessaires pour calculer les nombres de toutes les diverses espèces de molécules. Or nous avons fait remarquer plus haut (§ 259) que ce cas forme, strictement parlant, seulement une exception : en effet dans la solution il doit y avoir en nombre fini, nécessairement toutes les espèces de molécules absolument possibles. Dès que, à côté d'un mode de transformation chimique (par exemple $SO^4\overset{+}{H}^2$ en 2H et $\overset{--}{SO}^4$) on constate un deuxième mode de transformation (par exemple H^2SO^4 en $\overset{+}{H}$ et $H\overset{-}{SO}^4$), le nombre des inconnues surpasse le nombre des équations qui servent à les déterminer et l'analyse de l'état d'équilibre reste indéterminée.

Par suite, il n'existe pas en général de relation déterminée entre l'abaissement du point de congélation, l'abaissement de la tension de vapeur, l'élévation du point d'ébullition d'une part, et la conductibilité électrique d'autre part. Car les premières quantités dépendent du nombre total de toutes les molécules dissoutes, chargées ou non chargées. Mais la dernière quantité dépend du nombre et de la nature des molécules chargées (ions) lequel ne se calcule pas toujours d'office à partir du nombre précédent. Réciproquement une divergence entre l'abaissement du point de congélation calculé à partir de la conductibilité et celui qu'on mesure directement, ne peut être regardée en elle-même comme une objection contre la valeur de la théorie, mais seulement comme une objection contre les hypothèses faites au cours du calcul à partir de la conductibilité relativement aux espèces de molécules existant dans la solution.

La relation entre l'abaissement du point de congélation et le

nombre de molécules du corps dissous a été établie très nettement d'une manière expérimentale d'abord par RAOULT ; VAN'T HOFF en a établi le fondement thermodynamique et l'a élargie au moyen de sa théorie de la pression osmotique. ARRHÉNIUS a pu la traiter complètement même pour les électrolytes au moyen de sa théorie de la dissociation électrolytique, tandis que indépendamment de ces théories la thermodynamique, précisément par la voie que nous venons de décrire, a fait progresser la notion des transformations chimiques des corps dissous en solutions diluées.

§ 274. **Chacune des deux phases renferme les deux éléments en quantité appréciable.** — Le plus important des cas de ce genre est celui de la vaporisation d'une solution liquide dans laquelle non seulement le solvant, mais encore le corps dissous est volatil. Or, la possibilité d'appliquer la condition générale de l'équilibre (218) à un mélange de gaz parfaits ne dépend pas du fait que le mélange peut être regardé comme une solution diluée ; cette équation conserve donc sa valeur approximative correspondante sans égard à la composition de la vapeur, tandis qu'au contraire le liquide doit être regardé comme une solution diluée.

En général, on obtient d'après (216) pour symbole du système :

$$n_0 m_0,\ n_1 m_1,\ n_2 m_2 \ldots \quad | \quad n_0' m_0',\ n_1' m_1',\ n_2' m_2' \ldots$$

où comme jusqu'ici le chiffre 0 se rapporte au dissolvant, les chiffres 1, 2, 3 ... se rapportent aux diverses espèces de molécules des matières dissoutes. L'addition d'accents sur les poids moléculaires (m_0', m_1', m_2', ...) laisse la possibilité que les diverses espèces de molécules possèdent dans la vapeur un poids moléculaire autre que dans le liquide.

Dans le liquide le nombre total des molécules est :

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + \ldots \qquad \text{(presque égal à } n_0\text{)}.$$

Dans la vapeur on a de même :

$$n' = n_0' + n_1' + n_2' + \ldots$$

Ensuite les concentrations des diverses espèces de molécules dans le liquide :

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{n}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n}, \ \ldots,$$

dans la vapeur :

$$c_0' = \frac{n_0'}{n'}, \qquad c_1' = \frac{n_1'}{n'}, \qquad c_2' = \frac{n_2'}{n'}, \ \ldots$$

Comme le système examiné ici peut subir diverses sortes d'altérations, il faut satisfaire aussi à diverses conditions d'équilibre, dont chacune se rapporte à un mode de transformation déterminé. Examinons d'abord la transformation suivante :

$$\begin{aligned} &\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \ldots : \nu_0' : \nu_1' : \nu_2' : \ldots \\ &= \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \ldots : \delta n_0' : \delta n_1' : \delta n_2' : \ldots \end{aligned}$$

qui se réalise dans la vaporisation d'une molécule de la première espèce.

Nous avons :

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_0' = 0, \quad \nu_1' = \frac{m_1}{m_1'}, \quad \nu_2' = 0, \ldots$$

et la condition d'équilibre (218) devient :

$$-\mathrm{L}\, c_1 + \frac{m_1}{m_1'} \mathrm{L}\, c_1' = \mathrm{L}\, \mathrm{K}$$

ou bien :

$$\frac{c_1'^{\frac{m_1}{m_1'}}}{c_1} = \mathrm{K}.$$

Cette équation exprime la loi de partage de Nernst. Quand la matière dissoute dans les deux phases y possède le même poids moléculaire ($m_0' = m_0$), il existe alors dans l'équilibre un rapport fixe, ne dépendant que de la pression et de la température, mais indépendant de la présence des autres espèces de molécules, entre les concentrations c_1 et c_1' dans le liquide et dans la vapeur ; mais quand la matière dissoute peut se polymériser dans le liquide, on prendra, à la place du rapport simple, la relation établie dans la dernière équation.

Examinons d'autre part la transformation qui consiste dans la vaporisation d'une molécule du dissolvant, alors :

$$\nu_0 = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 0, \ldots \quad \nu_0' = \frac{m_0}{m_0'}, \quad \nu_1' = 0, \quad \nu_2' = 0, \ldots$$

et l'équation de condition devient :

$$-\mathrm{L}\, c_0 + \frac{m_0}{m_0'} \mathrm{L}\, c_0' = \mathrm{L}\, \mathrm{K}.$$

On a ici :

$$-\mathrm{L}\, c_0 = \mathrm{L}\, \frac{n}{n_0} = \mathrm{L}\left(1 + \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_0}\right) = \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_0} \tag{239}$$

et par suite :

$$\frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_0} + \frac{m_0}{m_0'} \mathrm{L}\, c_0' = \mathrm{L}\, \mathrm{K}, \tag{240}$$

où les quotients $\frac{n_1}{n_0}$, $\frac{n_2}{n_0}$, c'est-à-dire les concentrations des molécules dissoutes dans le liquide ont des valeurs petites. Il y a alors deux cas à distinguer.

Ou bien : les molécules m_0 dans la vapeur forment une portion ou petite ou tout au moins modérée du nombre total des molécules de la vapeur. On peut alors négliger les petits nombres $c_1, c_2 \ldots$ vis-à-vis du L et écrire :

$$L\, c_0' = L\, K$$

c'est-à-dire : La concentration des molécules du dissolvant dans la vapeur ne dépend pas du tout de la composition de la solution. Un exemple nous est fourni par la vaporisation d'une solution diluée quand le dissolvant n'est pas fortement volatil, par exemple, l'alcool dans l'eau. Alors la pression partielle du dissolvant (eau) dans la vapeur ne dépend pas du tout de la concentration de la solution : elle est ainsi égale à celle du dissolvant pur.

Ou bien : Les molécules m_0 surpassent fortement en nombre dans la vapeur les autres molécules comme par exemple quand dans la phase liquide l'alcool est le dissolvant et, l'eau la matière dissoute. Alors c_0' est voisin de 1, et on ne peut sans erreur notable, effectuer la simplification de la condition d'équilibre : on a alors comme dans (239) :

$$L\, c_0' = -\frac{n_1' + n_2' + \cdots}{n_0'},$$

ce qui donne à l'équation (240) la forme :

$$\frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n_0} - \frac{m_0}{m_0'} \cdot \frac{n_1' + n_2' + \cdots}{n_0'} = L\, K.$$

Traitons cette équation exactement sur le modèle de l'équation (230), il viendra finalement comme dans (231) :

$$T - T_0 = \left(\frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n_0 m_0} - \frac{n_1' + n_2' + \cdots}{n_0 m_0'} \right) \cdot \frac{RT_0^2 m_0}{r}.$$

Ici, r est l'effet thermique dans la vaporisation d'une molécule du dissolvant, et ainsi $\frac{r}{m_0}$ est l'effet thermique dans la vaporisation de l'unité de masse du dissolvant.

Nous faisons encore remarquer que le dissolvant entre toujours dans la formule seulement par sa masse et non par son nombre de molécules ou par son poids moléculaire ; tandis qu'au contraire dans les matières dissoutes l'état moléculaire est caractéris-

tique pour leur influence sur la vaporisation. D'ailleurs la formule renferme une généralisation de la loi précédente (§ 269) de Van't Hoff relative à l'élévation du point d'ébullition : seulement ici intervient à la place du nombre $(n_1 + n_2 + \ldots)$ des molécules dissoutes dans le liquide, la différence des molécules dissoutes dans l'unité de masse du liquide et des molécules dissoutes dans l'unité de masse de la vapeur selon que l'unité de masse du liquide ou l'unité de masse de la vapeur renferme au total plus de molécules dissoutes, il en résulte pour la solution une élévation ou un abaissement du point d'ébullition. Au cas limite, quand ces deux quantités sont égales, le mélange bout à température constante, la variation du point d'ébullition est nulle, comme cela avait déjà été établi (§ 219) à un point de vue plus général. On établit naturellement des propositions analogues pour la variation de la tension de vapeur.

Des propositions tout à fait analogues se déduisent écidemment de la même manière aussi pour d'autres états physiques : ainsi par exemple la loi du point de fusion s'exprime plus généralement de la façon suivante. Quand dans une solution diluée il se sépare par congélation non seulement le dissolvant, mais encore la matière dissoute de telle sorte que les matières solides forment précisément une solution diluée comme par exemple dans la solidification de nombreux alliages, l'abaissement du point de congélation n'est pas proportionnel à la concentration de la matière dissoute dans le liquide, mais proportionnelle à la différence des concentrations de la matière dissoute dans la phase liquide et dans la phase solide : il change de signe aussi quand cette différence change de signe.

Le cas limite est formé par les mélanges eutectiques qui ne changent pas de composition dans la solidification. Chez ceux-ci le point de solidification ne change pas avec la concentration (voir ci-dessus § 219 *b*).

Pendant que la répartition de chaque espèce particulière de molécules sur les deux phases est ainsi réglée, l'équilibre des diverses espèces de molécules s'établit à l'intérieur de chaque phase particulière tout à fait d'après les régularités développées plus haut § 262 *f*. Nous rencontrons ici encore les mêmes lois de dissociation, d'association, etc.

§ 275. **Trois éléments indépendants dans une phase.** — Quand une solution diluée contient en outre du dissolvant deux corps dissous différents, ceux-ci dans le cas où ils ne forment pas entre eux

de nouvelles espèces de molécules, ne s'influencent nullement l'un l'autre ; car alors il n'y a aucune transformation possible entre eux, et il n'y a aucune condition particulière d'équilibre à remplir. Si on mélange ainsi par exemple une solution aqueuse diluée d'un électrolyte avec la solution diluée d'un autre électrolyte absolument indifférent au point de vue chimique, chaque solution se conduira comme si elle était diluée avec la quantité correspondante d'eau pure. Ainsi son degré de dissociation croîtra en raison de la dilution.

Il en est autrement quand les deux électrolytes ont en commun un ion, comme par exemple, l'acide acétique et l'acétate de sodium. Dans ce cas on a, avant le mélange des deux systèmes :

$$n_0 H^2O, \quad n_1 H^3C^2O^2, \quad n_2 \overset{+}{H}, \quad n_3 H^3\overline{C}^2O^2$$

et

$$n_0' H^2O, \quad n_1' NaH^3C^2O^2, \quad n_2 \overset{+}{Na}, \quad n_3' \overline{H}^3C^2O^2,$$

et on a comme dans (222) pour la première solution l'équation

$$\frac{c_2^2}{c_1} = K \quad \text{ou} \quad \frac{n_2^2}{n_1 n_0} = K \tag{241}$$

et, de même, pour la deuxième solution

$$\frac{c_2'^2}{c_1'} = K' \quad \text{ou} \quad \frac{n_2'^2}{n_1' n_0'} = K'. \tag{242}$$

Mais, après le mélange on a le système :

$$\bar{n}_0 H^2O, \quad \bar{n}_1 H^4C^2O^2, \quad \bar{n}_2 NaH^3C^2O^2, \quad \bar{n}_3 \overset{+}{H}, \quad \bar{n}_4 \overset{+}{Na}, \quad \bar{n}_5 H^3\overline{C}^2O^2,$$

avec nécessairement :

$$\left.\begin{aligned} \bar{n}_0 &= n_0 + n_0' && \text{(nombre des molécules } H^2O\text{)} \\ \bar{n}_2 + \bar{n}_4 &= n_1' + n_2' && \text{(nombre des atomes Na)} \\ \bar{n}_1 + \bar{n}_3 &= n_1 + n_2 && \text{(nombre des atomes H)} \\ \bar{n}_3 + \bar{n}_4 &= \bar{n}_5 && \text{(nombre des ions libres).} \end{aligned}\right\} \tag{243}$$

Dans le dernier système le nombre total des molécules est :

$$\bar{n} = \bar{n}_0 + \bar{n}_1 + \bar{n}_2 + \bar{n}_3 + \bar{n}_4 + \bar{n}_5 \quad \text{(presque égal à } \bar{n}_0\text{)}.$$

Les concentrations des diverses espèces de molécules sont :

$$\bar{c}_0 = \frac{\bar{n}_0}{\bar{n}}, \quad \bar{c}_1 = \frac{\bar{n}_1}{\bar{n}}, \quad \bar{c}_2 = \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}}, \quad \bar{c}_3 = \frac{\bar{n}_3}{\bar{n}}, \quad \bar{c}_4 = \frac{\bar{n}_4}{\bar{n}}, \quad \bar{c}_5 = \frac{\bar{n}_5}{\bar{n}}.$$

Dans le système sont possibles deux transformations :

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 : \nu_5 = \delta\overline{n}_0 : \delta\overline{n}_1 : \delta\overline{n}_2 : \delta\overline{n}_3 : \delta\overline{n}_4 : \delta\overline{n}_5$$

premièrement : la dissociation d'une molécule d'acide acétique :

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 0, \quad \nu_5 = 1,$$

ce qui donne, d'après (218), l'équation d'équilibre :

$$-\mathrm{L}\overline{c}_1 + \mathrm{L}\overline{c}_2 + \mathrm{L}\overline{c}_3 = \mathrm{L\,K},$$

ou bien :

$$\frac{\overline{c}_2\overline{c}_3}{\overline{c}_1} = \mathrm{K},$$

ou encore :

$$\frac{\overline{n}_3 . \overline{n}_5}{\overline{n}_1 . \overline{n}_0} = \frac{\overline{n}_3\overline{n}_5}{\overline{n}_1(n_0 + n_0')} = \mathrm{K}. \qquad (244)$$

Deuxièmement : la dissolution d'une molécule d'acétate de sodium :

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 0, \quad \nu_4 = 1, \quad \nu_5 = 1,$$

qui donne l'équation d'équilibre :

$$-\mathrm{L}\overline{c}_2 + \mathrm{L}\overline{c}_4 + \mathrm{L}\overline{c}_5 = \mathrm{L\,K'},$$

ou :

$$\frac{\overline{c}_4\overline{c}_5}{\overline{c}_2} = \mathrm{K'},$$

ou encore :

$$\frac{\overline{n}_4\overline{n}_5}{\overline{n}_2\overline{n}_0} = \frac{\overline{n}_4\overline{n}_5}{\overline{n}_2(n_0 + n_0')} = \mathrm{K'}.$$

Les grandeurs K et K' sont ici les mêmes que plus haut dans (241) et (242), car elles dépendent, en outre de T et p, seulement du mode de la transformation en question, mais non des concentrations et des autres transformations possibles à côté. Les deux conditions d'équilibre (244) et (245) jointes aux quatre équations (243) donnent univoquement les six nombres de molécules $\overline{n}_0, \overline{n}_1 \ldots, \overline{n}_5$, quand les deux solutions primitivement existantes, et par suite les nombres de molécules n_0, $n_1 \ldots$ et n_0', $n_1 \ldots$, sont eux-mêmes donnés.

§ 276. — La condition que les deux solutions primitives d'acide acétique et d'acétate de sodium soient « isohydriques », c'est-à-dire n'éprouvent par leur mélange aucune espèce de variation de

leur degré de dissociation, est évidemment exprimée par les deux équations :

$$\bar{n}_1 = n_1 \qquad \bar{n}_2 = n_1',$$

qui signifient que le nombre des molécules non dissociées d'acide acétique et d'acétate de sodium dans les solutions primitives est le même que dans le mélange. Il s'ensuit immédiatement d'après (243) :

$$\bar{n}_3 = n_2, \qquad \bar{n}_4 = n_2', \qquad \bar{n}_5 = n_2 + n_2'.$$

Ces valeurs transportées dans les équations (244) et (245) et jointes à (241) et (242) donnent :

$$\frac{n_2(n_2+n_2')}{n_1(n_0+n_0')} = \mathrm{K} = \frac{n_2^2}{n_1 n_0}$$

$$\frac{n_2'(n_2+n_2')}{n_1'(n_0+n_0')} = \mathrm{K}' = \frac{n_2'^2}{n_1' n_0'},$$

il résulte de là, comme condition unique de l'isohydrie :

$$\frac{n_2}{n_0} = \frac{n_2'}{n_0'} \qquad \text{ou} \qquad c_2 = c_2' \,(= c_3 = c_3'),$$

c'est-à-dire : les deux solutions sont isohydriques quand en elles la concentration de l'ion commun $\mathrm{H^3\bar{C}^2O^2}$ est la même. Cette proposition a été énoncée pour la première fois par Arrhénius et vérifiée par de nombreuses mesures.

Dans les cas où la condition dite de l'isohydrie n'est pas réalisée, il doit se produire dans le mélange des solutions des transformations chimiques : dissociation ou association. On a une idée de la direction et de la grandeur de ces transformations quand on se représente les deux corps dissous (acide acétique et acétate de sodium) comme séparés, et toute la masse du dissolvant (eau) répartie sur eux de telle façon que les solutions soient isohydriques. Si par exemple les deux solutions sont à l'origine à dilution normale (1 molécule-gramme dans 1 litre de solution), elles ne seront pas isohydriques parce que l'acétate de sodium en dilution normale est notablement plus dissocié, et possède ainsi une concentration en ions $\mathrm{H^3\bar{C}^2O^2}$ plus grande que l'acide acétique. Or pour répartir de cette manière toute l'eau de dissolution sur les deux électrolytes de telle façon que la concentration de l'ion commun $\mathrm{H^3\bar{C}^2O^2}$ soit la même dans les deux solutions, il faut enlever de l'eau à l'électrolyte acide acétique plus faiblement dissocié

d'où il suit d'après (218) pour la condition d'équilibre :

$$-\mathrm{L}\,c_1 + \mathrm{L}\,c_0' = \mathrm{L}\,\mathrm{K}$$

ou bien :

$$c_1 = \frac{1}{\mathrm{K}}, \tag{246}$$

c'est-à-dire : la concentration des molécules non dissociées de bromate d'argent dans la dissolution saturée dépend exclusivement de la température et de la pression et ainsi n'est pas du tout influencée par le nitrate.

Ensuite il faut examiner la dissociation d'une molécule $AgBrO^3$ en les deux ions :

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 1, \quad \nu_5 = 0, \quad \nu_0' = 0,$$

ce qui donne d'après (218) :

$$-\mathrm{L}\,c_1 + \mathrm{L}\,c_3 + \mathrm{L}\,c_4 = \mathrm{L}\,\mathrm{K}',$$

$$\frac{c_3 c_4}{c_1} = \mathrm{K}',$$

ou bien d'après (246) :

$$c_3 c_4 = \frac{\mathrm{K}'}{\mathrm{K}}, \tag{247}$$

c'est-à-dire : le produit des concentrations des ions $\overset{+}{Ag}$ et $\overset{-}{BrO^3}$ dépend seulement de la température et de la pression. Toute circonstance qui produit une variation dans la concentration c_3 des ions $\overset{+}{Ag}$ influence en rapport inverse la concentration c_4 des ions $\overset{-}{BrO^3}$: comme par l'addition de nitrate d'argent le nombre des ions $\overset{+}{Ag}$ dans la solution est augmenté en tout cas, cette addition agit ainsi justement pour réduire le nombre des ions $\overset{-}{BrO^3}$ et ainsi réduit aussi la solubilité du sel bromique, laquelle est naturellement mesurée par la somme $c_1 + c_4$.

Enfin il y a encore à examiner la dissociation d'une molécule $AgNO^3$ en ses deux ions :

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 1, \quad \nu_4 = 0, \quad \nu_5 = 1, \quad \nu_0' = 0,$$

laquelle, d'après (218), exige pour l'équilibre la relation :

$$\frac{c_3 c_5}{c_2} = \mathrm{K}''. \tag{248}$$

Aux trois équations (246), (247) et (248) s'ajoute encore une quatrième condition :

$$c_3 = c_4 + c_5$$

et comme cinquième équation, la valeur de $c_2 + c_3$ donnée par la quantité de nitrate ajouté, de sorte que les cinq inconnues c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 sont univoquement déterminées dans l'équilibre par ce système d'équations.

La théorie des influences de ce genre sur la solubilité a été d'abord développée par NERNST, et confirmée par des mesures expérimentales ensuite, par lui-même et par NOYES.

§ 278. — Le cas plus général où chacune des deux phases renferme tous les trois éléments est réalisé entre autres par la répartition d'une substance solide entre deux dissolvants qui se dissolvent réciproquement assez peu (ainsi l'eau et l'éther). L'état d'équilibre du système est complètement déterminé en combinant les conditions applicables au passage d'une molécule d'une phase dans l'autre, et à la transformation chimique des molécules à l'intérieur d'une seule et même phase. Les premières se résument dans la loi de répartition de NERNST (§ 274) d'après laquelle pour chacune des espèces de molécules existant dans les deux phases avec le même poids moléculaire il existe un rapport de partage constant, indépendant de la présence d'autres molécules dissoutes, et les dernières dans les propositions valables pour trois éléments indépendants dans une seule phase (§ 275) et auxquelles appartient aussi la théorie des solutions isohydriques d'ARRHÉNIUS.

§ 279. — On traitera absolument de même le cas de quatre éléments indépendants, ou davantage, se rencontrant dans une seule ou dans plusieurs phases. L'état du système s'explique toujours par le symbole (216) et toute transformation possible du système se ramène toujours à la forme (217), à laquelle correspond alors l'équation d'équilibre (218). Toutes les conditions d'équilibre jointes avec les conditions fixes fournissent alors le nombre d'équations à prévoir d'après la règle des phases, pour déterminer l'état d'équilibre du système.

Quant il s'agit d'une solution de plusieurs matières réciproquement capables de transformations, par exemple des sels ou des acides électrolytiquement dissociables avec ions communs, cela n'a plus de sens en général, de parler d'un « degré de dissociation » déterminé de ces matières, attendu que les ions peuvent se combiner tout à fait arbitrairement aux molécules dissociées. Par exemple dans la solution :

n_0H^2O, n_1NaCl, n_2KCl, n_3NaNO^3, n_4KNO^3, $n_5\overset{+}{N}a$, $n_6\overset{+}{K}$, $n_7\overset{-}{C}l$, $n_8\overset{-}{N}O^3$,

on ne peut pas du tout décider lesquels des ions $\overset{+}{\mathrm{Na}}$ doivent être attribués à NaCl et lesquels à $NaNO^3$. Pour caractériser cet état il ne reste plus qu'à revenir aux nombres de molécules réellement contenues dans la solution, ou aux concentrations correspondantes, et se borner simplement à l'indication de celles-ci.

Le système susdit est formé par de l'eau et quatre sels : il contient malgré cela en outre du dissolvant seulement trois éléments indépendants parce que les quantités de Na, de K et de Cl déterminent conjointement la proportion de NO^3 dès le début (§ 198). D'après cela, les concentrations de toutes les diverses espèces de molécules d'après le § 204 ($\alpha = 4$, $\beta = 1$) sont complètement déterminées par trois de celles-ci à température et pression données. Cela s'applique naturellement d'une façon indépendante de la probabilité plus ou moins grande qu'il y a de devoir examiner dans l'établissement des conditions d'équilibre pour la solution considérée, encore d'autres espèces de molécules et d'autres transformations chimiques que celles prévues ici.

§ 280. — Si dans le système (216) d'un nombre quelconque d'éléments indépendants dans un nombre quelconque de phases, la condition d'équilibre (218) n'est pas réalisée, quand on a ainsi pour une variation virtuelle isotherme-isobare,

$$\Sigma \nu_0 \mathrm{L}\, c_0 + \nu_1 \mathrm{L}\, c_1 + \nu_2 \mathrm{L}\, c_2 + \ldots \gtrless \mathrm{L\,K},$$

le sens de la variation se produisant réellement dans la nature est déterminé par la condition $d\Phi > 0$ (§ 147). Si nous désignons par ν_0, ν_1, ν_2, ... des nombres entiers simples qui sont non seulement proportionnels, mais encore de même signe que les variations des nombres de molécules intervenant dans la transformation réelle, alors il résulte de (215) pour le sens de la variation isotherme-isobare se produisant dans la nature, — et cela d'une façon tout à fait générale, qu'il s'agisse d'une transformation chimique à l'intérieur d'une phase unique ou du passage de molécules entre diverses phases, — l'inégalité suivante :

$$\Sigma \nu_0 \mathrm{L}\, c_0 + \nu_1 \mathrm{L}\, c_1 + \nu_2 \mathrm{L}\, c_2 + \ldots < \mathrm{L\,K},$$

où K est encore défini par (218).

Il est naturel d'établir une relation entre la différence des deux membres de cette inégalité et l'évolution de la variation, et en effet on tire de là une proposition générale pour la vitesse de processus irréversibles isothermes-isobares ; en posant la vitesse de

la réaction proportionnelle à cette différence. Il ne faut pas pourtant poursuivre plus loin cette idée, attendu que le facteur de proportionnalité intervenant dans l'équation en question, ne peut pas se déterminer plus exactement sans faire appel aux représentations atomiques particulières.

CHAPITRE VI

VALEUR ABSOLUE DE L'ENTROPIE. THÉORÈME DE NERNST

§ 281. — En de fréquentes occasions précédemment nous avons été conduit à faire remarquer que dans son ensemble l'allure thermodynamique d'une substance est déterminée par une seule fonction caractéristique, dont la connaissance suffit une fois pour toute à déduire sans ambiguïté toutes les conditions d'états d'équilibre physico-chimiques, auxquels la substance peut participer. Selon le choix des variables indépendantse, la forme de la fonction caractéristique diffère. Pour l'énergie U et le volume V prises comme variables indépendantes, l'entropie S est la fonction caractéristique ; pour la température T et le volume V pris comme variables indépendantes, c'est l'énergie libre F ; pour la température T et la pression p prises comme variables indépendantes, c'est la fonction Φ (voir § 152 *a*).

Dans chaque cas l'expression de la fonction caractéristique se trouve en intégrant certaines quantités, dont les valeurs peuvent être déterminées par des mesures convenables, mais il reste encore dans l'expression de l'entropie S une constante additive a, dans l'expression de l'énergie libre F, une fonction de la forme $a\mathrm{T} + b$ (§ 146), et dans celle de la quantité Φ une fonction de la forme $a + \frac{b}{\mathrm{T}}$, arbitrairement choisie (voir § 152 *b*, § 239). Ces termes additifs sont absolument sans signification physique car dans les processus de la nature, ce ne sont jamais que des *différences* de l'énergie, de l'entropie, de l'énergie libre, etc., qui jouent un rôle dans les différents états d'une substance, dans la formation desquels ces termes additifs se compensent mutuellement.

Mais une fois que le terme additif a été fixé pour un état déterminé quelconque d'une substance, ce terme garde naturellement sa valeur invariable pour tous les autres états de la substance, et non seulement pour le même état physique, et la même modification chimique, mais encore pour d'autres états physiques et d'autres modifications, dans lesquels la substance peut se trouver.

Si donc on veut, puisque la valeur absolue de la fonction caractéristique d'une substance peut être établie à volonté pour une modification déterminée, trouver cette valeur pour une autre modification, il faut chercher un passage physique réversible entre les deux modifications, lequel soit accessible à la mesure, pour pouvoir exécuter d'une manière quelconque à travers la région de passage, l'intégration nécessaire au calcul de la fonction caractéristique. Dans bien des cas on ne peut réaliser des passages de ce genre, attendu qu'ils font fréquemment traverser des régions d'états instables, et par suite on n'est généralement pas en état de tirer des propriétés thermo-dynamiques de l'une des modifications, des conclusions directement applicables à l'autre.

§ 282. — C'est dans cette lacune de la théorie que vient s'insérer un théorème que W. Nernst a établi en janvier 1906 (1) et qui s'est trouvé bien confirmé par les faits constatés depuis lors. Il se formule ainsi : au zéro de la température absolue, l'entropie de tout corps chimiquement homogène (§ 67) solide ou liquide, possède une valeur déterminée indépendante de l'état physique et de la modification chimique particulière (2).

La question intéressante de savoir quel sens possède cette proposition pour la théorie moléculaire cinétique de l'entropie, ne peut pas être exposé ici car nous n'avons affaire ici qu'à la thermodynamique générale. Mais les importantes conclusions que cette proposition contient pour les lois des états d'équilibre physico-chimiques, doivent être décrites à cette place.

D'abord il est facile de voir que, la valeur de l'entropie contenant une constante additive arbitraire, on peut poser cette valeur entrant pour $T = 0$, égale elle-même à zéro sans nuire à la généralité, de telle sorte que le théorème de la chaleur de Nernst, s'exprime présentement ainsi. *Au zéro de la température absolue l'entropie de tout corps chimiquement homogène solide ou liquide possède la valeur zéro.* Ainsi on vient de disposer sans ambiguïté

(1) *Nachr. d. Ges. d. Wissensch zur Gœttingen Math. phys. Kl.*, 1906. Heft. I, *Sitz-Ber. d. preuss. Akad. d. Wiss* , v. 20 Dezbr, 1908.

(2) Exprimé ainsi le théorème possède une compréhension un peu plus grande que celle que lui a donnée Nernst lui-même, en un autre passage ; d'après cette forme là, pour $T = 0$ la différence des entropies d'un tel corps sous deux modifications différentes est égale à 0. Cette dernière proposition laisse encore la possibilité que l'entropie elle-même devienne infinie négativement pour $T = 0$. Cette différence devient pratiquement importante entre autres dans la question de la valeur de la chaleur spécifique au zéro de la température absolue (voir plus de détails là-dessus au paragraphe 284).

de la constante additive a de l'entropie pour toutes les substances chimiquement homogènes, pourvu que chacune puisse exister à l'état solide ou liquide à la température zéro (même s'il n'est pas stable) et on peut désormais parler en ce sens d'une valeur absolue de l'entropie.

Au contraire, d'après le paragraphe 281, il reste dans la valeur de l'énergie U et dans celle de l'énergie libre V d'un corps une constante additive b, et dans la valeur de la fonction Φ encore un terme additif de la forme $\frac{b}{T}$, indéterminé, et à choisir arbitrairement.

§ 283. — Pour les applications du théorème de la chaleur de NERNST qui vont suivre, nous devons d'abord décider le choix des variables indépendantes pour l'état d'une substance ; et nous prendrons encore pour cela, comme dans notre précédente exposition, la température T et la pression p, parce que ces quantités sont d'abord très commodément mesurables et ont ensuite l'avantage de garder pour un système composé de plusieurs phases les mêmes valeurs dans toutes les phases.

Les variables indépendantes T et p imposent nécessairement le choix de la fonction Φ comme fonction caractéristique, et nous avons pour déterminer Φ l'équation générale (150) du paragraphe 210 :

$$\Phi = S - \frac{W}{T} \tag{250}$$

et, d'après (150 *b*)

$$S = \int^{T} \frac{C_p dT}{T} \tag{251}$$

et

$$W = U + pV. \tag{252}$$

Si Φ est connue en fonction de T et p, il en résulte sans ambiguïté, les valeurs de la fonction thermique W, du volume V et de l'entropie S en fonction de T et p :

$$W = T^2 \frac{\partial \Phi}{\partial T} \tag{253}$$

$$V = - T \frac{\partial \Phi}{\partial p} \tag{254}$$

$$S = \Phi + T \frac{\partial \Phi}{\partial T}. \tag{255}$$

Pour introduire le théorème de NERNST dans ces équations applicables en général, imaginons que le système examiné consiste en

un corps chimiquement homogène, solide ou liquide alors, d'après le théorème susdit (§ 282) pour T = 0, S = 0. Par suite, d'après l'équation (251) :

$$\int^{0} \frac{C_p dT}{T} = 0.$$

Comme aussi bien C_p que T sont essentiellement positives, cette équation est toujours satisfaite quand la limite inférieure de l'intégrale est nulle, mais seulement dans ce cas. Mais comme la limite inférieure ne dépend pas de T, on a pour une température quelconque T.

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \tag{256}$$

Cette équation est l'expression mathématique générale pour le théorème thermique de Nernst dans sa plus grande extension (voir § 284). Il résulte de là, d'après (256) :

$$\Phi = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \frac{W}{T} \tag{257}$$

ou encore, en substituant la valeur de W, d'après (150 *a*) :

$$\Phi = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \frac{1}{T}\int^T C_p dT. \tag{258}$$

Ainsi, la fonction caractéristique Φ est déterminée pour tout corps chimiquement homogène solide ou liquide, et ramenée à des mesures de la capacité calorifique C_p, sauf un terme additif de la forme $\frac{b}{T}$, lequel provient de la limite inférieure de la deuxième intégrale. La quantité b indépendante de T peut encore dépendre de la pression p et de la composition chimique du corps. Il reste en elle une constante additive tout à fait arbitraire (voir § 282 à la fin).

§ 284. — Les dernières équations permettent de tirer d'importantes conclusions relativement à l'allure thermodynamique des substances solides et liquides à d'assez basses températures. D'abord l'équation (256) fournit cette conclusion remarquable, que la capacité thermique C_p de tout corps chimiquement homogène, solide ou liquide, s'approche indéfiniment de zéro quand la température diminue indéfiniment : autrement en effet l'entro-

pie S ne pourrait plus posséder de valeur finie pour des températures finies (1).

Quelque surprenant que paraisse ce résultat au premier abord, il a été plutôt confirmé par les mesures effectuées jusqu'à présent. Il est vrai qu'une vérification plus exacte exige qu'on s'approche du zéro de la température bien plus qu'on ne peut y arriver commodément avec les méthodes de mesure présentes.

§ 285. — Relativement au volume V d'un corps, le théorème de Nernst fournit également une conclusion intéressante. Car d'après l'équation (846), on a, en utilisant (256) :

$$\frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial p} = -\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial C_p}{\partial p}\,dT.$$

Si on emploie ici l'équation (85), il vient :

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \int_0^T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\,dT = \frac{\partial V}{\partial T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_0,$$

et par suite : $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = 0$, c'est-à-dire : le coefficient de dilatation de tout corps chimiquement homogène, solide ou liquide, s'approche indéfiniment de zéro quand la température diminue. Et cette conclusion finale a bien aussi pour elle quelque vraisemblance, attendu que les coefficients de dilatation de la plupart des corps offrent une diminution marquée quand la température s'abaisse (1).

§ 286. — Examinons maintenant deux phases en contact, et formées de la même substance chimiquement homogène et solide ou liquide (par exemple, point de fusion, point de transformation

(1) D'après l'expression donnée par Nernst lui-même (§ 282) : l'équation (256), est remplacée par la suivante :

$$S' - S = \int_0^T \frac{C_p' - C_p}{T}\,dT.$$

Dans laquelle $S' - S$ désigne la différence des entropies d'un corps solide ou liquide dans deux modifications différentes. On peut ensuite, pour $T = 0$, conclure seulement que $C_p' = C_p$, mais non pas que $C_p' = C_p = 0$. Si C_p et C_p' restent finis pour $T = 0$, l'entropie S ne sera pas nulle pour $T = 0$, mais infinie négativement. Par suite il importe de remarquer que si la conclusion $C_p = 0$ devait être confirmée par l'expérience, l'expression donnée par Nernst au théorème ne pourrait plus être maintenue, pour cette raison.

(1) Voir M. Thiesen, *Verh. d. deutsch Phys. Ges.*, 10, p. 410, 1908 et E. Gruneisen, *Ann. d. Phys.*, 33, pp. 33, 1910.

de modifications allotropiques. Alors, si n et n' sont les nombres de molécules des deux corps :

$$\Phi = n\varphi, \qquad \Phi' = n'\varphi',$$

φ et φ' se rapportant chacun à une molécule m et m' et dépendant seulement de T et p et de la nature de la phase en question. Nous représenterons de même les valeurs, rapportées à une molécule m, de l'entropie S, de l'énergie U, de la fonction thermique W, du volume V par les minuscules correspondantes s, u, p, v, sans accent ou avec accent, selon qu'elles appartiennent à la première ou à la seconde phase.

Alors la condition de l'équilibre des deux phases est d'après le paragraphe 261, équation (221 a) :

$$\frac{\varphi'}{m'} - \frac{\varphi}{m} = 0,$$

ou en substituant (257)

$$\int_0^T \frac{1}{T}\left(\frac{C_p'}{m'} - \frac{C_p}{m}\right) dT - \frac{1}{T}\left(\frac{w'}{m'} - \frac{w}{m}\right) = 0.$$

Posons ici :

$$\frac{C_p'}{m'} - \frac{C_p}{m} = \Delta c_p \tag{259}$$

différence des chaleurs spécifiques, et

$$\frac{w'}{m'} - \frac{w}{m} = r \tag{260}$$

chaleur à apporter de l'extérieur dans le passage isotherme-isobare de l'unité de masse depuis la phase sans accent à la phase accentuée, et on a, plus brièvement :

$$\int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT - \frac{r}{T} = 0 \tag{261}$$

ou bien, comme d'après (150 a) et (260)

$$\Delta c_p = \frac{\partial r}{\partial T}$$

$$\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial r}{\partial T} dT - \frac{r}{T} = 0. \tag{262}$$

Cette équation peut servir à calculer le point de fusion ou la température de transformation de la substance, quand la chaleur de transformation r est trouvée en fonction de la température au moyen de mesures calorimétriques.

Ainsi par exemple, pour la transformation du soufre monoclinique en soufre rhombique, on a d'après les mesures de BROENSTED. en calories :

$$r = 1{,}57 + 1{,}15 \times 10^{-5} \times T^2.$$

Cela donne pour la température de transformation T d'après la dernière équation :

$$2{,}3 \times 10^{-5}.T - \frac{1{,}57}{T} - 1{,}15 \times 10^{-5}.T = 0,$$

ou bien : $$T = 369^{\circ}5,$$

tandis que la mesure a donné 368,4.

Pour le point de fusion de la glace, on a encore :

$$r = 80, \qquad T = 273.$$

Par suite d'après l'équation (261) :

$$\int_0^{273} \frac{\Delta c_p}{T} dT = \frac{80}{273} = 0{,}293.$$

Or pour $T = 273^{\circ}$ la différence des chaleurs spécifiques de l'eau et de la glace est $\Delta c_p = 1{,}00 - 0{,}51 = 0{,}49$.

Ainsi quand la température diminue, cette différence ne tend pas linéairement vers zéro, mais tantôt plus vite ou plus lentement. Si Δc_p pouvait se représenter par une formule du second degré :

$$\Delta c_p = \alpha T + \beta T^2,$$

d'après les deux dernières équations les constantes α et β devraient avoir les valeurs suivantes :

$$\alpha = 3{,}52 \times 10^{-4}, \qquad \beta = 5{,}29 \times 10^{-6}.$$

Si, ce qui semble un peu plus vraisemblable, Δc_p pouvait s'exprimer par une formule exponentielle :

$$\Delta c_p = c_1 T^n,$$

alors $n = 1{,}67$ et c_1, différence des chaleurs spécifiques de l'eau et de la glace à 1°, serait :

$$c_1 = 4{,}13 \times 10^{-5}.$$

§ 287. — Pendant que pour des corps chimiquement homogènes, solides et liquides, l'entropie, d'après le théorème de NERNST

s'approche indéfiniment de la valeur zéro quand la température décroît indéfiniment, pour des *gaz parfaits* l'entropie pour $T = 0$ et sous pression p maintenue constante devient infinie avec un logarithme négatif. Car d'après l'équation (195) on a pour un gaz parfait :

$$S = n(C_p L T - R L p + k). \tag{263}$$

En y adjoignant l'énergie exprimée par (192) :

$$U = n(C_v T + b) \tag{264}$$

et le volume :

$$V = n\frac{RT}{p} \tag{265}$$

d'un gaz parfait, on obtient les expressions pour la fonction thermique :

$$W = U + pV = n(C_p T + b) \tag{266}$$

et pour la fonction caractéristique :

$$\Phi = S - \frac{W}{T} = n\left(C_p L T - R L p + a - \frac{b}{T}\right) = n\varphi \tag{267}$$

d'un gaz parfait chimiquement homogène.

Ces formules, déjà établies précédemment, gagnent ici un nouvel intérêt par la signification de la constante a. Car, d'après les explications du paragraphe 282 cette constante, que Nernst appelle la « constante chimique » du gaz en question, est complètement déterminée et mesurable en valeur absolue. Pour la trouver, il faut amener le gaz à l'état liquide par une voie réversible quelconque accessible à la mesure. Cette transformation s'obtient le plus commodément par condensation directe. Par suite la recherche des lois de la vapeur saturée offre le moyen le plus direct pour déterminer les constantes chimiques a.

§ 288. — Pour l'équilibre d'un liquide chimiquement homogène en contact avec sa vapeur chimiquement homogène, on a d'après le paragraphe 261, équation (221 a), la relation :

$$\frac{\varphi'}{m'} = \frac{\varphi}{m}.$$

Remplaçons φ qui se rapporte à une molécule liquide m par l'équation (257), et φ' qui se rapporte à une molécule de vapeur m' par l'équation (267) en assimilant la vapeur à un gaz parfait, nous aurons :

$$C_p' L T - R L p + a - \frac{b}{T} = \frac{m'}{m}\left(\int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \frac{w}{T}\right).$$

Cette formule exprime la relation entre la tension de la vapeur saturée et la température. La constante b, conjointement avec les constantes additives contenues dans w, se ramène à la chaleur de vaporisation. Pour une molécule en vapeur, d'après (266), la fonction thermique est :

$$w' = C_p'.T + b$$

et ainsi la chaleur de vaporisation rapportée à la masse d'une molécule de vapeur m' :

$$r = w' - \frac{m'}{m} w = C_p'T + b - \frac{m'}{m} w. \qquad (268)$$

Ceci substitué dans la dernière équation donne :

$$C_p' L T + C_p' - R L p + a = \frac{r}{T} + \frac{m'}{m}\int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \qquad (269)$$

Au zéro absolu de la température la chaleur de vaporisation r_0 est, d'après (268) :

$$r_0 = b - \frac{m'}{m} w_0$$

et ainsi : $r - r_0 = C_p'T - \frac{m'}{m}(w - w_0)$, et d'après (150 a) :

$$r - r_0 = C_p'T - \frac{m'}{m}\int_0^T C_p dT.$$

Cela donne pour la tension p de la vapeur saturée, en éliminant r d'après (269) :

$$L p = \frac{C_p'}{R} L T - \frac{r_0}{RT} + \frac{a}{R} + \frac{m'}{mR}\left(\frac{1}{T}\int_0^T C_p dT - \int_0^T \frac{C_p}{T} dT\right). \qquad (270)$$

Pour des températures suffisamment basses, on peut négliger les intégrales dans cette équation. On obtient alors pour la tension de la vapeur saturée (1).

$$L p = \frac{C_p'}{R} L T - \frac{r}{RT} + \frac{a}{R}. \qquad (271)$$

Ainsi avec des mesures de tension de vapeur, particulièrement à

(1) Voir W. NERNST, *Verh. d. Deutschen. Phys. Ges.*, 11, p. 313, 1909, 12, p. 565, 1918.

des températures assez basses, on peut trouver la constante chimique a pour toute vapeur chimiquement homogène. Le facteur $\frac{C_p'}{R}$ dans le premier terme du second membre est, pour un gaz monoatomique, voisin de $\frac{5}{2}$, car alors $\frac{C_p'}{C_v'} = \frac{5}{3}$ et $C_p' - C_v' = R$.

§ 289. — Les lois des vapeurs saturées peuvent s'établir encore d'une autre manière. Nous avons vu autrefois dans les applications du deuxième principe (§ 172) que la tension de la vapeur saturée est complètement déterminée par l'équation caractéristique générale $p = f(T, v)$ d'une substance homogène, applicable à l'état liquide et à l'état gazeux.

Si v_1 et v_2 représentent les volumes spécifiques à l'état gazeux et liquide, p_1 et p_2 les tensions correspondantes, alors la tension de la vapeur saturée est déterminée en fonction de la température seule, d'après (102), au moyen des deux équations :

$$p_1 = p_2 \qquad \text{et} \qquad \int_{v_2}^{v_1} p\,dv = p_1(v_1 - v_2).$$

L'intégration doit se faire à température constante.

Il résulte immédiatement de tout ceci que la constante chimique a peut être calculée dès qu'on connaît l'équation caractéristique générale de la substance.

Malheureusement tel n'est pas encore le cas pour aucune substance. On a proposé, il est vrai, un certain nombre d'équations : en dehors de celles de Van der Vaals (12) et Clausius (12 *a*), il y a encore une série d'autres qui sur des domaines limités atteignent leur but avec une très bonne approximation. Mais aucune d'entre elles, que je sache, n'est assez extensive pour être utilisée dans l'état liquide jusqu'aux plus basses températures ; et par suite aucun ne donne pour la tension de la vapeur saturée une formule qui devienne l'équation (271) pour de basses températures.

L'équation de Van der Vaals (12) par exemple, donne, ainsi qu'on le voit par des calculs simples, pour la tension de la vapeur saturée à de basses températures la relation :

$$L\,p = -L\frac{\beta^2}{\alpha} - \frac{\alpha}{\beta R T}. \qquad (272)$$

Il manque ainsi le terme avec L T. Cela provient au fond de ce que d'après l'équation caractéristique de Van der Vaals, au zéro de la température, la chaleur spécifique à l'état gazeux possède la

même valeur qu'à l'état liquide, ce qui est inconciliable avec le théorème de NERNST. Une autre exigence du théorème, laquelle n'est satisfaite par aucune des équations caractéristiques proposées jusqu'à ce jour, est que le coefficient de dilatation de la substance liquide s'annule pour $T = 0$ (§ 285). Avant qu'on puisse penser à calculer la constante chimique avec l'équation caractéristique, il faut avoir trouvé pour cette dernière une forme qui, pour $T = 0$ et pour une pression finie positive, se concilie avec le théorème de NERNST.

§ 290. — Pour un *mélange de gaz parfaits* avec les nombres de molécules n_1, n_2, n_3, ..., les valeurs de l'entropie déduites d'après (197) dans les paragraphes 233-239 sont applicables :

$$S = \Sigma n_1 (C_{p_1} L T - R L (c_1 p) + k_1) \tag{273}$$

celles de la fonction thermique d'après (193) et (191) :

$$W = U + pV = \Sigma n_1 (U_{p_1} T + b_1) \tag{274}$$

et celles de la fonction caractéristique d'après (199) et (199 *a*) :

$$\Phi = \Sigma n_1 \left(C_{p_1} L T - R L (c_1 p) + a_1 - \frac{b_1}{T} \right), \tag{275}$$

dans lesquelles c_1, c_2, c_3, ... sont les concentrations moléculaires :

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \ldots} \ldots$$

Les constantes chimiques a_1, a_2, a_3, ..., ont pour chaque espèce de molécules des valeurs particulières et se déduisent ainsi d'après l'allure des divers éléments chimiquement homogènes entrant dans le mélange, par exemple, des mesures de tension de vapeur ; quand cela est fait, on peut, pour toute réaction chimique se produisant entre les diverses espèces de molécules du mélange :

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \ldots$$

immédiatement donner la constante caractéristique de l'équilibre thermodynamique dans l'équation (201 *b*) :

$$\frac{\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots}{R} = L A,$$

et par là les constantes et la condition d'équilibre (203 *a*) :

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \ldots = A e^{-\frac{B}{T}} T^C p^{-\nu} = K \tag{276}$$

sont simultanément ramenées à des mesures indépendantes. Car B se calcule par (205) d'après l'effet thermique de la réaction et C par (203) d'après les chaleurs spécifiques des divers genres de molécules, tandis que ν signifie d'après (201 *a*) l'augmentation produite par la réaction dans le nombre des molécules.

Mais ce n'est pas seulement pour les réactions à l'intérieur de la phase gazeuse, mais pour toute réaction quelconque à laquelle participe le mélange gazeux, et qui peut aussi être accompagnée par la précipitation des matières solides ou liquides, que les constantes a_1, a_2, ... gardent leur sens, attendu que l'expression (275) de la fonction caractéristique Φ gouverne d'une façon tout à fait générale les lois de l'équilibre thermodynamique. On n'a qu'à introduire la valeur de Φ dans la condition générale de l'équilibre (145), et on peut ici se servir de l'équation (275) pour la phase gazeuse, et de l'équation (255) ou (258) pour des phases chimiquement homogènes solides et liquides.

§ 291. — Examinons maintenant l'allure de *solutions solides ou liquides*. Le symbole d'une semblable solution sera exprimé d'après (216) par :

$$n_1 m,\ n_2 m_2,\ n_3 m_3,\ \ldots$$

La solution n'a pas besoin d'être diluée, c'est pour cette raison qu'ici, contrairement à ce qui a été fait dans notre précédente désignation, l'indice 0 a été laissé de côté.

Pour trouver une expression de la fonction caractéristique Φ de la solution, enquérons-nous d'abord de l'entropie S de celle-ci. Tandis que pour un corps chimiquement homogène, pour $T = 0$ S devient égal à 0 d'après le théorème de Nernst (§ 282), tel n'est sûrement pas le cas pour une solution. Car déjà dans le cas particulier d'une solution diluée, pour lequel l'entropie peut s'indiquer directement, S ne décroît pas du tout indéfiniment quand la température s'abaisse indéfiniment, ainsi que nous l'apprend un coup d'œil sur l'expression (213), attendu que cette expression contient des termes additifs, qui ne dépendent pas de la température. Il est naturel d'admettre que les termes de S dépendant de la température T disparaissent de même pour $T = 0$, comme le fait l'entropie d'une substance chimiquement homogène, et qu'ainsi pour $T = 0$:

$$S = -R\Sigma n_1 L c_1.$$

Pour des solutions de dilution arbitraire, le même résultat sera applicable, car l'expression $-R\Sigma n_1 L c_1$ ne se présente pas comme

terme additif dans la valeur de l'entropie seulement pour les petites valeurs des concentrations c_1, c_2, ... mais aussi pour des valeurs quelconques de celles-ci, et cela indépendamment de l'état physique, pour des corps solides, liquides et gazeux. En effet, pour des corps gazeux, cela est directement démontré par l'équation (197), et des corps solides et liquides peuvent toujours être supposés d'après le paragraphe 254, amenés d'une façon continue à l'état gazeux, en maintenant constant le nombre n des molécules par une variation convenable de la température et de la pression.

Aussi étendrons-nous le théorème de NERNST, énoncé plus haut seulement pour des corps chimiquement homogènes dans l'équation (256), en disant que pour toute solution quelconque solide et liquide avec les nombres de molécules n_1, n_2, n_3, ... l'entropie prend la valeur :

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - R\Sigma n_1 L c_1. \qquad (277)$$

De plus, la fonction caractéristique Φ de la solution est :

$$\Phi = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - R\Sigma n_1 L c_1 - \frac{W}{T} \qquad (278)$$

et les autres propriétés thermodynamiques de la solution sont, sans ambiguïté, déterminées par le paragraphe 283. Pour un corps chimiquement homogène, ces équations se transforment naturellement en celles qu'on a obtenues plus haut, attendu qu'alors $c_1 = 1$, $c_2 = 0$, $c_3 = 0$, ...

Dans le cas particulier d'une solution diluée, toutes les relations établies au cinquième chapitre s'appliquent encore, évidemment. Il faut leur ajouter présentement la conclusion qui découle de l'équation (277), à savoir que les termes s_1, s_2, s_3, ... qui se présentent dans l'expression (213) d'une solution diluée disparaissent tous pour $T = 0$.

§ 292. — Il résulte immédiatement de l'équation (277), exactement comme de l'équation (256) aux paragraphes 284 et 285 pour un corps chimiquement homogène, que : *La capacité calorifique et le coefficient de dilatation de tout corps solide ou liquide tendent tous deux vers 0 quand la température décroît indéfiniment.*

§ 293. — Pour un système formé d'un nombre quelconque de phases solides ou liquides, représenté par le symbole suivant :

$$n_1 m_1,\ n_2 m_2,\ \ldots \mid n_1' m_1',\ n_2' m_2',\ \ldots \mid n_1'' m_1'',\ n_2'' m_2'' \ldots \mid \ldots,$$

dans lequel est possible une transformation isotherme-isobare du type :

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \ldots : \delta n_1' : \delta n_2' : \ldots : \delta n_1'' : \delta n_2'' : \ldots$$
$$= \nu_1 : \nu_2 : \ldots : \nu_1' : \nu_2' : \ldots : \nu_1'' : \nu_2'' : \ldots$$

la condition d'équilibre $\Sigma\delta\Phi = 0$ s'applique d'une façon tout à fait générale d'après (79) et ainsi :

$$\sum \frac{\partial\Phi}{\partial n_1}\nu_1 + \frac{\partial\Phi}{\partial n_2}\nu_2 + \ldots = 0, \qquad (279)$$

le signe Σ devant s'étendre à toutes les phases. Si on substitue ici la valeur de Φ tirée de (278), on voit que l'équilibre est essentiellement déterminé par les valeurs des quantités $\frac{\partial C_p}{\partial n_1}$, $\frac{\partial C_p}{\partial n_2}$, ... et $\frac{\partial W}{\partial n_1}$, $\frac{\partial W}{\partial n_2}$, ... c'est-à-dire par la manière dont la fonction thermique W et la capacité thermique C_p de chaque phase dépendent du nombre des molécules. C_p est naturellement déterminé conjointement avec W, car on a d'une façon générale d'après (150 *a*)

$$C_p = \frac{\partial W}{\partial T}.$$

Par suite, la détermination des lois de l'équilibre chimique paraît complètement ramenée à des mesures de capacités et d'effets thermiques. Il est vrai que les données numériques existant présentement ne sont pas encore assez étendues pour permettre d'établir sûrement à cette heure ces conclusions théoriques d'une large portée.

Nous emploierons, pour abréger, dans ce qui suit, les dénominations :

$$\frac{\partial W}{\partial n_1} = w_1, \qquad \frac{\partial W}{\partial n_2} = w_2, \ldots \qquad (280)$$

et par suite d'après (150 *a*), également :

$$\frac{\partial C_p}{\partial n_1} = \frac{\partial w_1}{\partial T}, \qquad \frac{\partial C_p}{\partial n_2} = \frac{\partial w_2}{\partial T}, \ldots \qquad (281)$$

Ensuite, l'équation d'équilibre (279) s'écrira comme il suit, en tenant compte de (278) :

$$\sum \nu_1 \left(\int_0^T \frac{\partial w_1}{\partial T}\frac{dT}{T} - \frac{w_1}{T} - RL\, c_1 \right)$$
$$+ \nu_2 \left(\int_0^T \frac{\partial w_1}{\partial T}\frac{dT}{T} - \frac{w_2}{T} - RL\, c_2 \right) + \ldots = 0.$$

or, on a : $\Sigma\nu_1 w_1 + \nu_2 w_2 + \ldots = r$

pour la quantité de chaleur qu'il faut apporter du dehors dans la transformation isotherme-isobare exprimée par les ν : par suite la condition d'équilibre devient plus simplement :

$$\int_0^T \frac{\partial r}{\partial T}\frac{dT}{T} - \frac{r}{T} - R\Sigma\nu_1 L c_1 + \nu_2 L c_2 + \ldots = 0$$

ou :

$$\Sigma\nu_1 L c_1 + \nu_2 L c_2 + \ldots = \frac{1}{R}\left(\int_0^T \frac{\partial r}{\partial T}\frac{dT}{T} - \frac{r}{T}\right) = L K. \quad (282)$$

Si on compare avec (218), on voit que cette forme concorde tout à fait avec la condition d'équilibre d'un système de solutions diluées. Une différence essentielle est en premier lieu qu'ici la grandeur d'équilibre LK apparaît comme complètement déterminée par l'effet thermique r, sans constante additive restant inconnue (1), et ensuite, parce qu'ici la quantité K de même que r_1 dépend non seulement de T et p mais encore des concentrations (finies) c_1, c_2, ... ce qui n'était pas dans l'autre cas. Cette circonstance fait qu'ici les concentrations d'équilibre ne peuvent s'exprimer immédiatement en fonction de T et p, comme cela avait réussi pour les solutions diluées.

Pour que la quantité K soit finie, il faut évidemment que $\frac{\partial r}{\partial T}$ disparaisse pour $T = 0$. D'où il résulte que : *Tout effet thermique d'une réaction entre corps solides et liquides au zéro absolu de la température possède un coefficient de température égal à 0.* Cette proposition constitue une importante condition préalable imposée à toute formule empirique proposée pour l'effet thermique, si on peut calculer d'après elle la valeur de la constante d'équilibre K.

Au lieu de l'équation (282), on aura fréquemment avantage à utiliser la relation suivante qui lui est exactement équivalente :

$$\Sigma\nu_1 L c_1 + \nu_2 L c_2 + \ldots = \frac{1}{R}\left(\int_0^T \frac{r - r_0}{T^2} dT - \frac{r_0}{T}\right) = L K \quad (283)$$

où r est la chaleur de réaction à $T = 0$.

Pour $T = 0$, il est évident que L K devient infini, ce qui concorde avec la conclusion déjà établie au paragraphe 259 *a* pour les solutions diluées, que au zéro absolu de la température toutes les

(1) L'intégration par rapport à T doit se faire évidemment en supposant constantes la pression p et les concentrations.

On a posé ici, pour abréger :

$$r' = r - r_0 - \mathrm{RCT}, \qquad (287)$$

et les constantes A, C et ν se rapportent comme dans (276) à la phase gazeuse seule.

Cette seule équation (286) *contient toutes les conditions d'équilibre établies dans les trois derniers chapitres* (changements d'état physique, solubilité, dissociation, abaissement du point de congélation, élévation du point d'ébullition, isohydrie, etc.) *comme cas particuliers*. Aussi nous allons, pour terminer, présenter encore une fois l'ensemble des désignations employées ici.

Dans le premier membre, la somme Σ doit s'étendre à toutes les phases du système c_1, c_2, c_3, on y représentent les concentrations moléculaires des différentes espèces de molécules, avec les nombres de molécules n_1, n_2, n_3 ... dans chaque phase :

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}, \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}, \ldots$$

ν_1, ν_2, ν_3 ... sont les variations simultanées des nombres des molécules n_1, n_2, n_3 ... pour une transformation isotherme et isobare examinée pour le système, soit que celle-ci ait lieu à l'intérieur d'une seule phase, soit qu'elle comporte aussi le passage de molécules d'une phase à une autre.

Dans le deuxième membre, R est la constante absolue du gaz, r' est l'expression (287), r est la chaleur totale de réaction correspondant à la transformation isotherme-isobare, positive, quand la chaleur est apportée du dehors, r_0 est la valeur de r pour $T = 0$. Les constantes A, C et ν se rapportent seulement à la phase gazeuse s'il en existe une. Pareillement ν est d'après (201 *a*) la variation produite par la transformation dans le nombre total des molécules gazeuses, tandis que A se compose des diverses espèces de molécules gazeuses d'après (201 *b*), et C est formé avec les chaleurs spécifiques d'après (203). L'intégration en T doit se faire en laissant constantes p et les concentrations.

Pour que l'intégrale de température conserve une valeur finie malgré la limite inférieure 0, il faut évidemment que r' aussi bien que $\frac{\partial r'}{\partial T}$ disparaissent pour $T = 0$. La première condition se voit immédiatement d'après (287), la deuxième s'aperçoit, si on réfléchit que $\frac{\partial r}{\partial T}$ est d'après le paragraphe 105 généralement égal à la différence des capacités thermiques du système avant et après la transformation, et que cette différence disparaît pour les phases

solides et liquides à $T = 0$, mais que pour la phase gazeuse, d'après (203), elle devient égale à RC.

Il sera fréquemment avantageux d'écrire l'intégrale de température sous la forme suivante :

$$\int_0^T \frac{r'}{T^2} dT = -\frac{r'}{T} + \int_0^T \frac{\partial r'}{\partial T} \frac{dT}{T}$$

$$= -\frac{r - r_0 - RCT}{T} + \int_0^T \left(\frac{\partial r}{\partial T} - RC\right) \frac{dT}{T}.$$

Car $\frac{\partial r}{\partial T}$ se détermine, d'après ce qu'on vient de dire, au moyen de mesures de capacités thermiques.

Pour un système condensé, ν, C et LA sont égaux à zéro, pour une phase gazeuse unique on a d'après (205), $r' = 0$, pour des corps chimiquement homogènes les termes avec les concentrations $c_1, c_2 \ldots$ disparaissent, de façon que pour chacun de ces cas particuliers on obtient comme résultat les équations simples trouvées plus haut.

DEUX RÉCENTES THÉORIES THERMODYNAMIQUES

(Théorème de NERNST et Hypothèse des QUANTA)

CONFÉRENCE

prononcée le 16 décembre 1911 à la Société chimique allemande de Berlin

PAR

LE Dr MAX PLANCK,

Professeur de physique théorique à l'Université de Berlin.

Messieurs,

Si, répondant à l'amicale invitation de votre honorable président, je vais essayer de développer devant vous une série d'idées d'une importance toute caractéristique pour les récents progrès de la thermodynamique, je dois auparavant vous demander la permission de vous résumer quelques points principaux dans le développement suivi par la thermodynamique jusqu'à ce jour. Je risquerai peut-être ainsi de vous répéter inutilement des choses que vous savez amplement; mais je n'ai que ce moyen de vous faire ressortir plus clairement les points auxquels s'est attachée la récente recherche, et de mettre en parallèle devant vous, d'une façon bien conforme au sujet, les acquisitions de longue date et les conquêtes nouvelles.

Si on veut essayer de se faire une opinion d'ensemble sur les acquisitions de la thermodynamique jusqu'à ce jour, le meilleur procédé sera de distinguer nettement entre deux méthodes d'investigation très différentes. L'une d'elles s'appuie uniquement sur les deux principes de la thermodynamique et se refuse à faire appel à aucune hypothèse un peu spéciale sur la nature de la chaleur; — l'autre hypothèse part du point de vue plus précis de la théorie mécanique de la chaleur; elle s'appuie sur des repré-

sentations atomistiques convenables, et cherche à pénétrer plus profondément dans les régularités présentement constatées. Les avantages et aussi les inconvénients de chacune de ces deux méthodes qui fréquemment se sont très heureusement complétées, ont été exposés si souvent et si bien à fond que je n'ai pas besoin de revenir sur ce point.

En présence de cet état de choses, je voudrais, dans la première partie des expositions qui vont suivre, me servir exclusivement de la première méthode, pour aborder seulement dans la deuxième partie, la signification atomistique des théories récentes, autant qu'elles sont abordables à l'heure présente.

1

Le *premier* des deux principes de la théorie de la chaleur d'après le nom que Clausius leur a donné d'abord en les introduisant dans la thermodynamique, est le *principe de la conservation de l'énergie*. Cette proposition paraît aujourd'hui si bien établie, et sa généralité si intelligible en soi, qu'on entend quelquefois dire de côté et d'autre que le principe de l'énergie ne représente pas, au fond, un principe expérimental, mais plutôt une espèce de définition avec laquelle tout fait expérimental futur devra s'accommoder, pourvu qu'on sache seulement bien l'interpréter.

Si on se place au point de vue de la pratique des sciences naturelles, bien des personnes peuvent trouver un peu subtil et oiseux de prétendre justifier cette conception. Cependant, je vous prierai de vouloir bien suivre un peu l'exposé que je vais en faire, parce que plus tard nous aurons à nous appuyer sur ce point. D'ailleurs il n'y a pas bien longtemps qu'une occasion particulière a provoqué juste sur ce sujet une vive discussion alors qu'il s'agissait de l'interprétation énergétique à donner pour l'émission continue et très notable de chaleur que fournissent les composés du radium. On pouvait lire alors dans des articles scientifiques, très estimables par ailleurs, que ces nouvelles découvertes si surprenantes mettaient sérieusement en question, à côté de maintes autres théories jusqu'à présent acceptées, encore aussi le principe de l'énergie. Plus tard, quand le principe de l'énergie se fut cependant affirmé victorieux, on prétendit alors que cela n'était nullement étonnant, attendu que le principe de l'énergie n'avait absolument qu'une valeur de forme et par suite se laissait finalement adapter à tous les faits. Si le principe refusait de servir sous sa forme pratiquée jusqu'à maintenant, il suffisait d'introduire une

nonvelle forme d'énergie, par exemple de nature potentielle, pour tout faire rentrer dans l'ordre.

Qu'est-il advenu présentement de ces opinions ? Si nous cherchons à formuler d'après les faits le principe de l'énergie, nous obtiendrons sûrement un acquiescement général en disant que dans un système de corps, protégé contre toutes les actions extérieures, l'énergie reste constante :

$$\Delta U = 0.$$

U étant l'énergie du système, et le signe Δ se rapportant à la différence des valeurs de l'énergie dans deux états du système différant entre eux de façon finie.

Mais cette équation ne possède évidemment un sens utilisable qu'autant qu'on peut indiquer réellement la valeur de l'énergie U dans un état déterminé du système, et sous cette présente forme elle est encore insuffisante. Car, si on venait demander par exemple : Quelle est la valeur de l'énergie d'un gramme d'eau à 0° ? Bien des gens seraient embarrassés pour donner une réponse exacte. Et cela, par la simple raison que cette question au point de vue thermodynamique n'a pas un sens déterminé. En effet : nous ne mesurons dans la nature jamais des énergies, mais pas autre chose que des différences d'énergie ; et la variation que subit l'énergie d'un système de corps dans un phénomène naturel quelconque, est égale à la somme de tous les travaux A exercés du dehors contre le système, et de toutes les quantités de chaleur Q, fournies du dehors au système, et mesurées avec une unité convenable :

$$\Delta U = \Sigma A + \Sigma Q. \qquad (1)$$

Cette équation constitue en même temps une généralisation de la formule posée plus haut pour le principe de l'énergie ; car elle se réduit à celle-ci dans le cas où le système ne subit aucune influence extérieure ($A = 0$, $Q = 0$).

A cette heure, ils pourraient sembler avoir raison, ceux qui affirment que le principe de l'énergie n'est au fond qu'une définition ; car la dernière équation n'apprend visiblement rien de plus que la mesure d'une variation d'énergie. Mais en parlant ainsi, on méconnaissait le contenu essentiel de l'équation. Celle-ci renferme en effet bien plus qu'une prescription relative à la mesure de l'énergie. Car si le premier membre de l'équation : la différence d'énergie ΔU, est rapportée à deux états déterminés du système de corps considérés, ce qui en fixe complètement la valeur, le

second membre signifie l'équivalent mécanique des actions extérieures $\Sigma A + \Sigma Q$ effectuées dans un passage quelconque du premier au second état, et pour chacun de ces passages l'équation prétend être valable. Si donc un système de corps est amené par deux voies différentes d'un état déterminé à un autre état déterminé, l'équivalent mécanique des actions extérieures est le même dans les deux cas. En d'autres termes, le principe de l'énergie, appliqué au passage d'un système de corps d'un état déterminé à un autre état ne consiste pas en ce que la variation d'énergie est égale à la somme du travail extérieur et de la chaleur extérieure mais bien en ceci que la somme du travail extérieur et de la chaleur extérieure ne dépend pas du mode de passage.

On voit aussitôt d'après cela que le principe de l'énergie n'est aucunement une simple définition, mais qu'il renferme une affirmation dont l'exactitude peut se confirmer ou s'infirmer dans une multitude de cas, pourvu qu'un système de corps puisse être amené d'un état à un autre par des voies différentes.

Ainsi par exemple, on peut élever la température d'un liquide de deux manières distinctes : ou bien directement, en lui apportant un certain nombre de calories, ou exclusivement par frottement, comme dans les célèbres expériences de Joule avec les roues à palettes mises en rotation. Dans le premier cas (1), le travail apporté est $A_1 = 0$, et Q_1 est la quantité de chaleur communiquée. Dans le second cas (2), le travail apporté A_2 est égal au travail mécanique anéanti par le frottement, et la chaleur apportée $Q_2 = 0$. Le principe de l'énergie exige qu'on ait pour la différence entre les énergies du liquide à l'état échauffé et à l'état primitif :

$$\Delta U = A_1 + Q_1 = A_2 + Q_2$$

et ainsi dans notre cas :

$$Q_1 = A_2$$

et c'est cette considération qui a conduit Joule à calculer l'équivalent mécanique de la chaleur. Il ne s'agit évidemment pas du tout ici de savoir quelle représentation on se fait sur la nature de la chaleur ou sur le phénomène de la production de la chaleur par le frottement en particulier, mais uniquement de ceci : l'état produit dans le liquide par le frottement est exactement le même que l'état produit par l'apport de chaleur. Si, en variant les conditions de l'expérience par l'emploi de différents liquides, de divers dispositifs de frottement, de différentes températures, on constatait dans un seul cas une valeur discordante pour l'équiva-

lent mécanique de la chaleur, ce qui est dès l'abord parfaitement dans le domaine des possibilités, le principe de l'énergie en serait complètement anéanti, et aucune interprétation, aucune adaptation, aucun complément nouveau ne pourrait plus le sauver. A côté de l'exemple cité viennent évidemment se ranger d'innombrables cas analogues.

Le principe de l'énergie prend une forme tout à fait simple et importante quand les deux états auxquels se rapporte la différence des énergies ΔU, sont choisis identiques entre eux; car alors $\Delta U = 0$, et le principe de l'énergie signifie que dans une transformation qui ramène à son état initial le système de corps considéré, par ce qu'on appelle un cycle, la somme de tout le travail et de toute la chaleur communiqués du dehors est égale à zéro.

Si nous jetons à cette heure un regard en arrière sur le développement spontané de chaleur mentionné plus haut chez les substances radioactives, nous reconnaissons que la valeur du principe de l'énergie pourrait très bien se vérifier aussi sur ces phénomènes particuliers, pourvu qu'on réussisse à ramener une substance radioactive à un état antérieur, ou bien si on réussissait à amener la substance d'un état à une autre par deux voies différentes. Il nous faut renoncer pour toujours au premier desideratum, mais pour le second, on peut bien imaginer qu'on arrive un jour à influencer d'une certaine manière, par des moyens extérieurs, le cours des phénomènes radioactifs, bien qu'il faille avouer que, parmi les tentatives dirigées vers ce but d'une haute portée de principe, pas une n'a jusqu'à présent été couronnée de succès.

Comme on le voit d'après l'expression générale de l'équation de l'énergie, il s'offre d'ordinaire bien des voies différentes pour calculer l'énergie d'un système de corps, et toutes ces voies diverses doivent conduire à un seul et même résultat. Mais de quelque façon que puissent varier le traitement et les méthodes, on n'obtiendra jamais que des différences d'énergie et jamais la valeur de l'énergie elle-même. Aussi dit-on d'ordinaire que dans la valeur de l'énergie il reste toujours une *constante additive indéterminée*. La valeur de cette constante est tout à fait sans intérêt pour les phénomènes thermodynamiques. On doit avouer que cette indétermination qui s'attache à la valeur de cette quantité si extrêmement importante au point de vue physique et chimique, a quelque chose de peu satisfaisant, et il existe des puristes scientifiques qui ne veulent jamais pour cette raison, parler de l'énergie elle-même, mais seulement de transformations de l'énergie. Ils se refusent par principe à regarder l'énergie comme une propriété

des corps eux-mêmes, en alléguant qu'on mesure l'énergie d'un corps toujours uniquement par des actions extérieures exercées sur le corps, et que, par suite, on devrait chercher en tout cas la signification de cette notion en dehors du corps. Mais ce point de vue, quelque justifié qu'il doive paraître d'abord, reste infécond : appliqué avec suite, il conduit non pas à de nouveaux aperçus, mais à une complication très incommode dans l'exposition et les calculs, sans fournir en même temps aucun avantage : aussi convient-il sans nul doute, si ce n'est pour d'autres raisons, au moins pour des raisons pratiques, de calculer directement avec les énergies des corps eux-mêmes et de prendre par-dessus le marché la constante additive indéterminée provisoirement ; car on est bien sûr que dans le calcul d'effets thermiques ou de travaux fournis, tous deux mesurables, les constantes indéterminées encore inhérentes aux énergies des corps intéressés s'entre-détruisent par soustraction.

Cependant, pour être complet, je voudrais ici ne pas manquer de dire que la lacune encore ainsi laissée dans la définition de l'énergie par la thermodynamique a été comblée récemment d'un tout autre côté. D'après le tout moderne *principe de relativité, de Lorentz-Einstein*, la valeur absolue de l'énergie d'un corps au repos, quand la pression extérieure est négligeable, est, mesurée mécaniquement, égale au produit de sa masse par le carré de la vitesse de la lumière dans le vide c'est là un nombre extrêmement grand, qui n'intervient nulle part en Thermodynamique, et qui, par suite n'a reçu jusqu'à aujourd'hui encore aucune signification pratique.

Si jai été assez complet dans les remarques sur le premier principe de la thermodynamique, c'était avec l'intention de simplifier par là l'exposé de *deuxième* principe, car précisément ces considérations auxquelles j'ai jusqu'à présent attaché une importance particulière s'étendent sans plus au deuxième principe.

Le fond du second principe est formé comme on le sait par cette proposition d'expérience que, pour parler bref, le monde est en continuel progrès, c'est-à-dire que son retour complet à un état antérieurement adopté une fois, est impossible. Par suite, aucun phénomène naturel ne peut être complètement repris en sens inverse. L'expression mathématique de cette proposition est rendue possible parce que, pour chaque système de corps on peut assigner une quantité déterminée par l'état instantané du système laquelle possède la propriété, dans toutes les variations physiques et chimiques qui peuvent se dérouler dans le système, quand

celui-ci est soustrait à toutes les influences extérieures, de varier elle-même toujours dans le même sens, c'est-à-dire de croître toujours, sans jamais décroître.

Cette quantité qu'il faut regarder avec l'énergie comme une propriété parfaitement déterminé du système de corps en question, a reçu de CLAUSIUS le nom d'*entropie* S du système, et l'expression générale du deuxième principe est donc pour un changement d'état quelconque d'un système de corps isolé de l'extérieur :

$$\Delta S > 0.$$

ΔS signifiant la différence des valeurs de l'entropie dans l'état postérieur et l'état antérieur.

Cette inégalité garantit le sens unique de tout le devenir naturel. Elle épuise aussi tout le contenu du deuxième principe, car elle ne fournit aucune indication sur la valeur de l'augmentation de l'entropie. C'est seulement dans le cas limite idéal des phénomènes *réversibles*, auquel seul nous nous tiendrons dans ce qui va suivre, que l'inégalité se réduit à l'équation :

$$\Delta S = 0,$$

parce qu'alors les états postérieur et antérieur du système peuvent échanger leurs rôles.

La dernière équation, valable pour tous les phénomènes réversibles est alors le départ de considérations tout à fait analogues à celles qu'on a émises plus haut sur le principe de l'énergie. Elle ne possède évidemment un sens utilisable qu'autant qu'on peut réellement assigner aussi la valeur de l'entropie S, et par suite, elle trouve son complément nécessaire en s'étendant par généralisation à une variation d'état du système de corps considéré telle qu'il lui corresponde du travail fourni par l'extérieur au système, et de la chaleur cédée par l'extérieur à ce même système. Alors la variation d'entropie du système est :

$$\Delta S = \Sigma \frac{Q}{T} \qquad (2)$$

où T signifie la température absolue de la quantité de chaleur Q cédée au système.

Cette équation représente ainsi la généralisation de la précédente, comme l'équation (1) forme pour la variation d'énergie ΔU la généralisation de l'équation $\Delta U = 0$ pour des systèmes isolés. Par suite elle fournit les conclusions exactement correspondantes. Il ne faut surtout pas croire que l'équation pour ΔS signifie simple-

ment une définition de la variation d'entropie. En effet, lorsque le système des corps passe d'un état déterminé à un autre état déterminé, l'entropie du système subit une variation tout à fait déterminée, de quelque façon que procède la variation d'état et l'équation d'entropie exprime que si la variation d'état est réversible, l'expression $\Sigma \frac{Q}{T}$ est indépendante du mode de passage, par exemple que cette expression est nulle pour un cycle. C'est là une affirmation dont l'exactitude peut être vérifiée par des mesures.

Il est vrai qu'on ne mesure ici aussi, de même que pour l'énergie, que des différences et non pas la valeur absolue de l'entropie, et par suite on doit ici aussi s'en tenir à ce que dans la valeur de l'entropie il reste encore une *constante additive indéterminée*. Cela ne nous empêchera cependant pas de parler de l'entropie, de même que nous l'avons fait pour l'énergie, comme d'une quantité déterminée par l'état lui-même.

Voilà la thermodynamique classique. Avant de pousser plus loin, je reviens encore à quelques applications plus particulières.

Pour des transformations *isothermes* qui jouent un rôle particulièrement important dans la chimie physique, la température T est constante, et il s'ensuit, d'après la dernière équation d'entropie (2), conjointement avec l'équation d'énergie (1) que :

$$\Delta U - T.\Delta S = \Sigma A.$$

Si pour abréger, on pose la quantité :

$$U - TS = F.$$

On peut écrire :

$$\Delta F = \Sigma A. \qquad (3)$$

Dans les transformations isothermes et réversibles, on appliquera au travail extérieur fourni ΣA les mêmes conclusions que celles admises dans des transformations quelconques pour la somme du travail extérieur et de la chaleur $\Sigma A + \Sigma Q$: il est indépendant de la voie par laquelle le passage a été effectué, et il est égal à la différence des valeurs que la quantité F possède à la fin et au début de la transformation.

Cette quantité F a donc, dans les transformations susdites pour le travail extérieur librement convertible, tout à fait la même signification que dans le cas général l'énergie U pour la somme du travail extérieur et de la chaleur. Pour cette raison Helmholtz l'appelle « l'énergie libre » par opposition à l'énergie totale U. En particulier pour des cycles, $\Delta F = 0$, et aussi $\Sigma A = 0$.

Admettons encore enfin que la transformation réversible se fait d'une manière non seulement isotherme, mais encore *isobare* c'est-à-dire à pression constante, alors le travail extérieur s'exprime immédiatement :

$$\Sigma A = -p\Delta V$$

ΔV désignant la variation de volume produite dans le système du corps considérées. Nous avons alors :

$$\Delta U - T\Delta S + p\Delta V = 0$$

ou :

$$\Delta(U - TS + pV) = 0 \qquad (4)$$

équation qui exprime que dans des variations d'état réversibles isothermes et isobares, la quantité :

$$U - TS + pV = P$$

ne varie pas, c'est-à-dire reste constante.

Le domaine où s'applique cette simple proposition comprend en particulier les cas de changement d'état physique : vaporisation, fusion, sublimation, ou bien encore transformation d'une substance en une modification allotropique, autant que la transformation se fait par voie réversible, isotherme et isobare. Nous pouvons exprimer aussi cette proposition sous cette autre forme : pour deux phases coexistantes d'une matière déterminée, la quantité P qui est appelée ordinairement potentiel thermodynamique rapportée à une même masse, possède dans les deux phases la même valeur. Dès que l'expression de P est connue, par là-même la condition de l'équilibre de deux phases avoisinantes se trouve donnée, et par là aussi la plus importante de toutes les questions de la théorie des phases reçoit sa réponse.

Or l'expression de P contient, comme on le voit, les quantités U et S, et comme il existe dans celle-ci une constante additive indéterminée, il reste dans la valeur de P deux termes inconnus. La thermodynamique classique ne connaît aucun moyen de combler cette lacune d'une façon générale. Ce n'est pas que la signification du potentiel thermodynamique en devienne illusoire. Car une constante, même quand sa valeur est complètement indéterminée, possède dès l'abord évidemment d'importantes qualités vis-à-vis d'une variable, mais nous voyons pourtant que la question de l'équilibre de phases coexistantes ne reçoit pas de la thermodynamique classique une réponse complète, attendu que cette thermodynamique n'est pas en état d'exprimer la loi de l'équilibre

par une équation de condition dans laquelle n'entrent que des grandeurs se rapportant à des propriétés, susceptibles de mesure, des diverses phases.

Tel était l'état de la théorie, quand il y a juste six années W. Nernst s'est distingué par une hypothèse nouvelle et surprenante qui, en résumé, exprime d'une façon très simple et tout à fait générale la constante additive laissée encore indéterminée par la thermodynamique classique dans l'expression de l'entropie S.

Pour pouvoir apprécier dans toute son étendue la fécondité du *théorème thermique de Nernst*, je crois que le meilleur est d'en exprimer le contenu sous la forme qui, selon moi, est à la fois la plus extensive et la plus simple. Le voici : *L'entropie d'une matière condensée* (c'est-à-dire solide ou liquide) *et chimiquement homogène, est nulle au zéro de la température absolue.*

Au premier coup d'œil, cette proposition paraît encore être une définition, car comme en thermodynamique il ne s'agit jamais que de différences de l'entropie, fixer d'une façon générale la constante additive semble être sans conséquence pour les mesures. Mais l'insuffisance de cette appréciation se révèle déjà par ce fait qu'une matière condensée peut se présenter sous diverses modifications ou états physiques, et on ne sait dès l'abord absolument pas si son entropie au zéro de la température absolue dépend de la modification et de l'état physique comme le veut le théorème de Nernst. Sa portée s'exprimera le plus clairement si je recours à quelques exemples particuliers ; et pour assurer une meilleure comparaison, j'exposerai chaque fois d'abord les conclusions à tirer de la thermodynamique classique seule, et ensuite le complément apporté à celles-ci par le théorème de Nernst.

Pour calculer l'entropie S d'un corps condensé, la thermodynamique classique fournit d'après l'équation (2) la relation :

$$S = \int \frac{C_p dT}{T}$$

(C_p, capacité thermique à pression constante ; l'intégration se fera à pression constante).

La limite supérieure de l'intégrale est T, la limite inférieure est laissée indéterminée par la thermodynamique classique, mais le théorème de Nernst exige comme limite inférieure zéro, et l'entropie a alors pour expression complète :

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \qquad (5)$$

De cette équation résulte tout de suite que C_p disparaît pour $T = 0$, et en même temps, nous avons comme première conséquence de très large portée que les capacités thermiques de toutes les matières condensées chimiquement homogènes convergent vers zéro à mesure que la température diminue, c'est là une proposition qui aurait sonné tout à fait étrangement il y a dix ans à peine, mais qui a été récemment confirmée de manière surprenante, surtout par les mesures de NERNST et ses élèves.

Il y a une relation étroite entre cette première proposition et cette autre ; que le coefficient de dilatation thermique de tout corps condensé chimiquement homogène s'annule au zéro absolu de la température. Si cette proposition n'a pas été aussi bien mise en évidence que la précédente par les mesures faites jusqu'à ce jour, il existe pourtant aussi même à présent certains indices en faveur de sa généralité.

Examinons encore le changement d'état ou la transformation de deux modifications allotropiques d'un corps condensé. Pour l'équilibre des deux phases avoisinantes la thermodynamique classique fournit la relation (4), ou, en désignant la deuxième phase par des accents :

$$U' - U - T(S' - S) + p(V' - V) = 0. \qquad (6)$$

Ici $U' - U + p(V' - V)$ est égal à la chaleur de transformation r. Nous obtenons ainsi la condition de l'équilibre des deux phases en utilisant (5) :

$$r - T\int_0^T \frac{C_{p'} - C_p}{T}\, dT = 0. \qquad (7)$$

Si on connaît la chaleur de transformation r et les chaleurs spécifiques $C_{p'}$ et C_p dans leur relation avec la température on peut calculer par là la température de fusion ou de transformation du corps, mais la thermodynamique classique ne le peut pas, car elle laisse indéterminée la limite inférieure de l'intégrale.

Ainsi par exemple, pour la transformation du soufre rhombique en soufre monoclinique les mesures de BROENSTED donnent approximativement :

$$r = 1{,}57 + 1{,}15 \times 10^{-5}.\ T^2$$

et :

$$C_{p'} - C_p = \frac{dr}{dT} = 2{,}3 \times 10^{-5}.\ T.$$

Il suit de là, d'après (7) pour la température de transformation :

$$T = 369{,}5.$$

Or la mesure directe a donné 368,4.

Pour un gaz *chimiquement homogène* à l'état parfait, la thermodynamique classique donne comme expression de l'entropie :

$$S = n(C_p L T - R L p + k) \qquad (8)$$

n étant le nombre des molécules-grammes, p la pression, C_p la chaleur moléculaire à pression constante, R la constante absolue des gaz et k une constante restant indéterminée. Au zéro de la température absolue, l'entropie n'est évidemment pas nulle, mais elle est infinie négativement.

Le théorème de Nernst précise cette expression davantage encore en ce que, d'après lui, la constante k possède une valeur tout à fait déterminée et mesurable, laquelle est caractéristique pour toutes les propriétés physico-chimiques du gaz, et qui par suite peut être appelée la constante chimique du gaz.

En général, pour calculer k, ce qui convient le mieux est de mesurer la tension de vapeur. Pour l'équilibre d'un liquide et d'une vapeur, l'équation (6), jointe à (5) et (8), donne, quand la chaleur moléculaire C_p' se rapporte à l'état gazeux :

$$\frac{r}{T} - C_p' L T + R L p - k + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = 0.$$

Cette équation fournit pour tout liquide la tension p de sa vapeur saturée en fonction de la température T, autant que la vapeur peut être traitée comme un gaz parfait.

Elle a déjà été confirmée par de nombreuses mesures et elle a conduit à un calcul plus ou moins approché de la constante k pour une série de gaz et de vapeurs. Cependant mon collègue, M. le professeur Nernst viendra bientôt vous donner lui-même un exposé plus complet.

Le théorème de Nernst paraît avoir une grande portée, non seulement pour les matières chimiquement homogènes, mais encore pour les mélanges et les solutions. En tout cas, l'entropie d'une solution, même condensée, n'est pas nulle au zéro de la température absolue, mais elle dépend d'une façon déterminée des concentrations des matières dissoutes. Cependant pour cette raison subsiste encore la proposition d'après laquelle aussi bien la capacité thermique que le coefficient de dilatation thermique de toute solution condensée s'annulent au zéro de la température absolue, ce qui concorde avec les expériences existant jusqu'à aujourd'hui.

Je voudrais, pour vous montrer d'autres applications, citer

encore quelques exemples. Relativement à l'équilibre chimique de divers genre de molécules réagissant les unes sur les autres à l'intérieur d'une solution, la thermodynamique classique fournit comme on sait la condition donnée par la loi des actions des masses :

$$\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \ldots}{c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} c_3'^{\nu_3'} \ldots} = \mathrm{K},$$

où les concentrations c correspondent aux genres de molécules prenant naissance et les concentrations c', aux genres de molécules disparaissant dans la réaction, tandis que les *quantités* ν sont les nombres des molécules participant à la réaction. La quantité K est indépendante des concentrations et elle est déterminée par la température et la pression.

Relativement à la valeur absolue de K, la thermodynamique classique ne peut rien dire, elle n'indique que la relation entre cette quantité de la température et la pression. Ainsi on a comme relation avec la température l'équation bien connue de Van't Hoff :

$$\frac{d \mathrm{L K}}{d\mathrm{T}} = \frac{r}{\mathrm{RT}^2}.$$

Mais le théorème de Nernst va plus loin. Pour le cas d'une solution condensée, on a directement :

$$\mathrm{R\,L\,K} = \int_0^{\mathrm{T}} \frac{dr}{d\mathrm{T}} \cdot \frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}} - \frac{r}{\mathrm{T}}.$$

de sorte qu'il n'y a besoin que de mesurer l'effet thermique r à diverses températures pour déterminer complètement la loi de l'équilibre chimique. Quand au contraire la solution est gazeuse, il entre dans l'expression de K encore les constantes chimiques k du genre de molécules gazeuses de la pression p.

Le cas est particulièrement simple pour $r = 0$, c'est-à-dire pour une réaction thermiquement neutre. Ici la thermodynamique classique dit seulement que la constante d'équilibre K est indépendante de la température, mais elle laisse complètement indéterminée la valeur de cette constante. Le théorème de Nernst exige, comme on le voit, que pour une solution condensée K soit égal à 1.

Le cas de neutralité thermique se trouve réalisé en toute rigueur dans le passage d'un corps à une forme énantiomorphe, par exemple dans la transformation d'un genre actif de molécules en son

antipode. Par contre une solution réciproque des deux combinaisons actives et opposées se trouve en équilibre stable seulement quand elle forme un mélange racémique optiquement inactif. C'est là une déduction confirmée par l'expérience, que des composés optiquement actifs se changent souvent par chauffage spontanément en le racémate. Si cela n'a pas lieu dans tous les cas et déjà à la température ordinaire, il faut voir là un des nombreux phénomènes de retard connus en thermodynamique. D'autres transformations qui possèdent au moins approximativement le caractère de neutralité thermique, ont été examinés par J. H. Van't Hoff dans son dernier travail présenté à l'Académie des sciences de notre ville, *Etudes sur l'action synthétique des ferments*, et il a trouvé confirmée dans ces réactions la relation $K = 1$.

Ainsi pour nous le théorème de Nernst, en établissant la valeur absolue de l'entropie, représente un complément apporté au fond du deuxième principe de la thermodynamique, et qui permet dans chaque cas particulier qui se présente, d'avoir une expression précise, et par suite d'obtenir une vérification exacte. De même qu'aux deux principes thermodynamiques, une exception unique lui ravirait son rang et c'est justement sur ce point que repose son éminente portée pour la thermodynamique.

On pourrait ici demander avec quelque raison pourquoi ce qui est valable pour le deuxième principe ne s'applique pas aussi au premier, c'est-à-dire pourquoi l'établissement de la valeur absolue de l'énergie, telle qu'elle se fait par le principe de relativité d'après une remarque que j'ai faite plus haut, ne s'accompagnerait pas pour la thermodynamique de conséquences aussi étendues. Et en effet, si l'énergie de toute matière peut se mesurer dans sa valeur absolue, on peut par là calculer immédiatement par soustraction l'effet thermique dans la réaction de deux corps quelconques. Cela est absolument incontestable, mais malheureusement la signification pratique de cette proposition ne correspond pas à sa signification théorique. Car pour pouvoir utiliser thermodynamiquement la méthode, il faudrait pouvoir mesurer la masse inerte d'une matière avec la précision d'un millionième de milligramme. Alors il devrait se trouver que par exemple la vapeur d'eau possède une masse notablement moindre que le gaz tonnant à la même température. On ne doit jamais affirmer qu'une chose logiquement acceptable sera pour toujours en dehors du domaine des possibilités : mais provisoirement cette réflexion nous servira comme nouvelle preuve que la valeur d'une proposition dépend non seulement de son exactitude, mais encore de sa fécondité.

II

Quel est le sens propre et profond, au point de vue physico-himique, du théorème de NERNST ? Aujourd'hui il n'est plus uère nécessaire, tout au moins devant une assemblée de chimis-s, de répéter que la question de la signification atomistique d'une areille proposition fondamentale est justifiée et même nécessaire. t en réalité, non seulement parce qu'elle promet une plus grande larté, mais principalement parce qu'elle seule peut aider à décou-ir, dans le jeu alternatif et varié des phénomènes, des régula-tés et des relations qui ne sont absolument point touchées par la ermodynamique pure. Il est vrai qu'on pénètre alors dès l'abord ns le domaine nouveau et étranger des hypothèses ; et si ssaie de vous conduire ici dans un chemin praticable, je dois connaître auparavant que les remarquables et séduisantes per-pectives que nous offrira le parcours de ce chemin ont encore bien soin en particulier d'une plus grande clarté. Aussi nous paraît-il autant plus important de faire remarquer encore que la question la valeur du théorème de NERNST peut être traitée et résolue ut à fait indépendamment des hypothèses atomistiques. Car pour la, la théorie purement thermodynamique décrite plus haut ffit parfaitement.

Le théorème thermique de NERNST étant une proposition rela-e à l'entropie, il ne peut y avoir aucun doute que sa significa-n atomistique doive se comprendre seulement en connexion ec la signification atomistique de l'entropie, c'est-à-dire avec la gnification atomistique du deuxième principe de la thermody-mique. Et il ne peut pas être plus douteux, depuis les travaux ndamentaux de L. BOLTZMANN, qu'à la lumière de l'atomistique deuxième principe soit une proposition de probabilité, et l'en-pie une grandeur appartenant à la probabilité. La proposition rmodynamique : dans toute transformation irréversible l'entro-des corps intéressés augmente, devient, traduite en langage mistique : Tout phénomène naturel fait passer les corps qui y rticipent dans un état de plus grande probabilité. Par suite, ntropie doit simplement être regardée comme une mesure nérale de la probabilité, et en effet BOLTZMANN a montré com-nt l'entropie d'un gaz, bien connue d'après la thermodynami-e, peut être calculée tout à fait indépendamment de toute ther-dynamique et uniquement par des considérations de probabilité, st-à-dire par l'emploi des propositions élémentaires de la

Dans la théorie du *rayonnement calorifique* le profond désaccord existant entre la formule du rayonnement d'après la dynamique classique et les résultats des mesures, avait conduit à cette conclusion particulière que, pour la chaleur rayonnante, il existe des régions élémentaires de probabilité, et la comparaison avec les observations avait même appris à calculer avec une exactitude suffisante la grandeur de ces régions élémentaires ou *quantum* universel d'action. Même si on devait incliner à voir dans cette rencontre un simple hasard, il semblerait cependant intéressant de comparer entre eux les résultats acquis sur des domaines totalement différents. Cela a été fait, et l'issue a été telle qu'on n'eût pu l'attendre meilleure avec la différence des objets.

D'abord la comparaison des lois du rayonnement avec les lois du gaz a fourni une méthode pour calculer les quanta élémentaires de la matière et de l'électricité, qui rivalise d'exactitude avec les plus délicates mesures directes. Cet accord ne reposerait-il donc que sur le hasard ? Mais il y a plus. A. Einstein d'une part et W. Nernst et F. A. Lindemann, d'autre part, ont trouvé qu'en se servant du quantum universel d'action on peut calculer la chaleur spécifique de toute une série de corps solides, aussi bien en valeur absolue que dans sa relation avec la température, pourvu qu'on attribue aux corps certaines oscillations moléculaires propres, et les oscillations propres ainsi calculées concordent avec toute l'exactitude désirable, pour quelques matières, telles que NaCl, KCl, KBr, avec les oscillations propres mesurées optiquement par H. Rubens et H. Hollnagel. En présence de ces résultats, il ne semble plus guère permis de parler encore d'un hasard ; mais quelque idée qu'on ait d'ailleurs sur ce point, ce sera maintenant dans toutes conditions une tâche aussi significative qu'attrayante d'aller au fond de l'hypothèse suivant laquelle il existe pour la probabilité thermodynamique certaines régions élémentaires tout à fait déterminées — et c'est ainsi que je voudrais résumer le contenu propre de ce qu'on a appelé l'*hypothèse des quanta* — et en rechercher la signification physique profonde.

C'est là un problème extraordinairement difficile. Car si simple soit-il dans de nombreux cas de calculer les régions élémentaires de probabilité — pour du gaz O. Sackur a exécuté récemment un semblable calcul — la question de leur origine physico-chimique se présente sous une forme bien complexe. Il faut se rappeler qu'on a ici à tirer d'une loi purement statistique des conclusions se rapportant à la loi dynamique, c'est-à-dire à la relation causale des phénomènes isolés. Un problème de même nature serait par

exemple de conclure de la vitesse d'une réaction chimique aux forces chimiques agissant entre les molécules en réaction mutuelle. Il s'offre évidemment ici dès l'abord toute une série de possibilités, et il n'est point surprenant que les vues des divers chercheurs diffèrent encore aujourd'hui largement entre elles.

L'explication la plus simple, et pour ainsi dire la plus naïve, serait en tout cas que l'énergie possède elle-même une structure atomistique : alors s'expliquerait tout naturellement et sans nouvel artifice l'existence de régions élémentaires de probabilité, déterminées et discontinues. Mais il ne peut être déjà question de réaliser une vue de ce genre, parce qu'il nous est impossible d'imaginer l'énergie cinétique d'un mouvement à trajectoire rectiligne variant d'une façon discontinue. Au contraire, on a plusieurs fois soutenu l'opinion que l'énergie du rayonnement ondulatoire électromagnétique, ou tout au moins l'énergie de vibration des électrons qui forme en même temps la source du rayonnement calorifique, est de constitution atomistique, en tant qu'elle doit toujours être égale à un multiple entier d'un quantum d'énergie déterminé. Je me suis rangé moi-même autrefois à cette dernière opinion, mais j'en suis présentement revenu parce que je la regarde comme encore trop radicale pour pouvoir m'en tirer avec elle dans tous les cas.

Mais il n'y a pas besoin d'aller si loin. L'hypothèse des quanta exige seulement que dans les lois élémentaires régissant les forces atomiques, il existe implicitement certaines discontinuités qui auront ensuite pour conséquence les régions discontinues de probabilité. Quant à la nature de ces discontinuités, il n'est pas présentement possible d'en rien dire : il faut remarquer spécialement que la structure en quanta ne se rapporte pas immédiatement à l'énergie, mais à la probabilité. On ne peut, d'une façon absolue, parler de quanta d'énergie que dans les phénomènes périodiques. Selon moi, on tiendra complètement compte de l'hypothèse des quanta si dans un oscillateur moléculaire à vibration périodique on regarde seulement l'émission de l'énergie comme gouvernée par les quanta, et au contraire l'absorption, tout au moins pour la chaleur rayonnante, comme parfaitement continue dans son allure. Pour les phénomènes non périodiques, A. Sommerfeld a récemment tracé les lignes fondamentales d'une théorie des quanta, très hardie et fort intéressante, et dans laquelle ne jouent naturellement un rôle que des quanta d'action sans quanta d'énergie.

Il ne faut pas reprocher à l'hypothèse même des quanta cette

chatoyante variété d'opinions. Au contraire : c'est justement quand on examine dans toutes les directions possibles, c'est quand chacun des chercheurs, sans se troubler d'objections qu'il estime sans valeur, poursuit sa propre voie sur des terrains où lui-même se sent le plus assuré, que nous pouvons légitimement espérer voir se manifester le véritable caractère de l'hypothèse. Ainsi, en effet, en dehors du rayonnement calorifique et de la chaleur spécifique, un grand nombre d'autres phénomènes physiques ont été peu à peu rapprochés de l'hypothèse des quanta : l'effet de Doppler dans les rayons-canaux, l'effet lumineux-électrique, la tension d'ionisation, la production des rayons Rœntgen et des rayons γ avec leur inversion : la mise en liberté de rayons cathodiques secondaires par des rayons Rœntgen, la résistance de conduction électrique, les forces thermo-électriques, la loi de formation des lignes spectrales en série, l'émission des électrons dans les réactions chimiques, — partout, au moins avec quelque bonne volonté, on peut retrouver la trace de la domination encore bien mystérieuse du quantum universel d'action. Et bien plus, le fait remarquable établi par O. Hahn, et ses collaborateurs, qu'une substance radioactive, pourvu qu'elle soit de nature chimique unique, émet des rayons β de vitesses parfaitement déterminées, semble démontrer pour ainsi dire *de visu* l'émission des quanta.

Le plus gros reste encore à faire, et maint résultat qui semble plein de promesse, tombera encore comme une fleur flétrie de l'arbre de la connaissance : mais l'élan est donné. L'hypothèse des quanta ne disparaîtra plus du monde, car les lois du rayonnement calorifique y veillent déjà. Et je ne crois pas trop m'avancer en exprimant l'opinion, qu'avec cette hypothèse les fondations sont établies pour l'édification d'une théorie destinée à pénétrer un jour les particularités des actions rapides et subtiles du monde moléculaire.

LISTE

des mémoires publiés jusqu'à ce jour par l'auteur, sur la Thermodynamique, à l'exclusion des applications à l'électrochimie, la thermo-électricité, le rayonnement calorifique et la cinétique moléculaire, avec indication des paragraphes de ce livre où se trouve traité le même sujet.

Sur le deuxième principe de la théorie mécanique de la chaleur. Dissertation inaugurale. Munich, Th. Ackermann, p. 1-61, 1879 (§§ 106-136).

Etats d'équilibre de corps isotropes, à diverses températures. Thèse d'habilitation. Munich, Th. Ackermann, p. 1-63, 1880 (§§ 153-187).

La théorie de la loi de saturation. Wied. Ann. 13, p. 535-543, 1881 (§ 172).

Vaporisation, fusion et sublimation. Wied. Ann. 15, p. 446-475, 1882 (§§ 188-196).

Sur l'équilibre thermodynamique de mélanges gazeux. Wied. Ann. 19, p. 358-378, 1883 (§§ 232-248).

Le principe de la conservation de la force. Leipzig, B. G. Teubner, p. 1-247, 1887. 2e édition, p. 1-278, 1908 (§§ 55-105).

Sur le principe de l'accroissement de l'entropie, premier mémoire. Lois régissant le cours des réactions qui se font spontanément suivant des rapports pondéraux constants. Wied. Ann. 30, p. 562-582, 1887 (§§ 206-212).

Sur le principe de l'accroissement de l'entropie, deuxième mémoire. Lois de la dissociation des composés gazeux. Wied. Ann. 31, p. 189-203, 1887 (§§ 232-248).

Sur le principe de l'accroissement d'entropie, troisième mémoire. Lois régissant la production de réactions thermodynamiques ou chimiques quelconques. Wied. Ann. 32, p. 462 503, 1887 (§§ 232-279).

Sur la constitution moléculaire de solutions diluées. *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 1, p. 577-582, 1887 (§§ 271-273).

L'équilibre chimique dans les solutions diluées. Wied. Ann. 34, p. 139-154, 1888 (§ 262 *f*, §§ 268-273).

Sur l'hypothèse de la dissociation des sels dans les solutions très diluées. *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 2, p. 343, 1888 (§ 271).

Sur la tension de vapeur de dissolutions diluées de matières volatiles. *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 2, p. 405-414, 1888 (§ 274).

Sur la pression osmotique. *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 6, p. 187-189, 1890 (§§ 229-272).

Généralités sur le récent développement de la théorie mécanique de la chaleur. *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 8, p. 647-656, 1891 (§ 136).

Remarques sur le principe de Carnot-Clausius. Wied. Ann. 46, p. 162-166, 1892 (§ 134).

Réponse à une objection soulevée par M. Arrhénius. *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 9, p. 636, 1892 (§ 253).

Le fond du deuxième principe de la théorie de la chaleur. *Zeitschr. f. d. phys. und chem. Unterricht.*, 6, p. 217-221, 1898 (§§ 106-115).

Exposé de la thermochimie générale. Breslau, E. Trewendt, p. 1-140, 1893 (§§ 1-66, 92-152, 197-279).

Contre la nouvelle énergétique. Wied. Ann. 57, p. 72-78, 1896 (§§ 108-113).

Remarques sur un mémoire de Thermodynamique de M. K. von Wesendonck. *Ann. d. Phys.*, 1, p. 621-624, 1900 (§§ 116-136).

Contribution à la thermodynamique et à la théorie de la dissociation des électrolytes binaires. *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 41, p. 212-223, 1902 (§§ 228-230).

Sur le fondement de la théorie des dissolutions, réponse. *Ann. d Phys.*, 10, p. 436-445 (§ 254).

Sur la pression osmotique d'une solution de densité remarquablement variable. *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 42, p. 584-590 (§ 229).

L'unité de représentation du monde physique. Leipzig, S. Hirzel, p. 1-38, 1909; *Phys. Zeitschr.*, 10, p. 63-75, 1909 (§§ 106-117).

Huit leçons sur la physique théorique. Leipzig, S. Hirzel, p. 1-127, 1910 (§§ 106-117-128, 249-274).

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

Expériences fondamentales et définitions

Pages

CHAPITRE PREMIER. — Température 9
CHAPITRE II. — Poids moléculaire 29
CHAPITRE III. — Quantité de chaleur 40

DEUXIÈME PARTIE

Le premier principe de la théorie de la chaleur

CHAPITRE PREMIER. — Expression générale 47
CHAPITRE II. — Applications aux systèmes homogènes 55
CHAPITRE III. — Applications aux systèmes hétérogènes 75

TROISIÈME PARTIE

Le deuxième principe de la théorie de la chaleur

CHAPITRE PREMIER. — Introduction 85
CHAPITRE II. — Démonstration 93
CHAPITRE III. — Conclusions générales 113

QUATRIÈME PARTIE

Applications à des états spéciaux d'équilibre

CHAPITRE PREMIER. — Système homogène 129
CHAPITRE II. — Système sous divers états physiques 143
CHAPITRE III. — Système d'éléments indépendants en nombre quelconque 181
CHAPITRE IV. — Système gazeux 216
CHAPITRE V. — Solutions étendues 230
CHAPITRE VI. — Valeur absolue de l'entropie 269
Théorème de NERNST et hypothèse des QUANTA 289
Liste des publications de l'auteur sur la Thermodynamique 309

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.