MÉMOIRE

Sur une forme nouvelle du second théorème principal de la Théorie mécanique de la Chaleur;

PAR M. R. CLAUSIUS [*].

(Traduit des *Annales de Poggendorff*, vol. XCIII, par M. G. MICHAËLIS.)

Dans mon Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur et sur les lois qui en résultent pour la théorie de la chaleur, j'ai démontré que le théorème de l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique et le théorème de S. Carnot ne s'excluent pas l'un l'autre, mais qu'on peut les mettre d'accord par une légère modification de ce dernier théorème, laquelle n'en change pas la signification principale. Sauf cette modification indispensable, j'ai laissé au théorème de Carnot sa forme primitive, parce qu'alors il m'importait surtout de tirer de l'application des deux théorèmes à des cas spéciaux des conclusions qui, en se rapportant à des qualités connues ou encore inconnues des corps, fussent propres à servir ou de preuves de la certitude des théorèmes ou d'exemples de leur fécondité.

Mais cette forme, quoiqu'elle suffise à l'établissement des équations dont on a besoin, est néanmoins imparfaite parce qu'elle ne fait

[*] Voici un extrait de la lettre que M. Clausius m'a adressée en m'envoyant cette traduction : « Vous avez inséré dans le tome XVII de votre Journal la traduction de » deux Mémoires de M. William Thomson, qui concernent des théorèmes que j'ai » donnés dans un Mémoire de 1850. Je viens de publier un nouveau Mémoire que j'ai » l'honneur de vous envoyer. Vous y retrouverez les mêmes théorèmes sous une autre » forme qui les rend, je crois, plus propres aux applications et plus faciles à com- » prendre, sans en changer le contenu essentiel. M. Michaëlis, que vous connaissez, a » eu la bonté d'en faire une traduction française, et vous me feriez grand plaisir en » insérant cette traduction dans votre Journal, etc. » (J. L.)

pas voir assez clairement l'essence du théorème et sa liaison avec le premier théorème principal. C'est pourquoi je pense qu'il ne sera pas sans intérêt de présenter dans ce qui suit une autre forme qui me paraît mieux répondre à cette exigence et qui en même temps sera fort convenable pour les applications.

Avant de m'engager dans la discussion du second théorème, qu'il me soit permis de dire sur le premier théorème ce qui sera nécessaire au point de vue de l'ensemble du sujet. Je pourrais, à la vérité, regarder cela comme étant suffisamment connu par mon propre Mémoire et par les Mémoires d'autres auteurs, mais il serait pénible d'y faire des recherches, et, en outre, je crois que l'exposé suivant sera préférable à mon premier exposé, comme plus général et en même temps plus court.

Théorème de l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique.

Quand de la chaleur produit une force mouvante opposée à une autre force, il arrive que dans tout mouvement, dans un sens ou dans l'autre, l'une des forces fait un travail positif et que l'autre fait un travail négatif. Ce travail ne figurant dans le calcul que comme une quantité simple, on peut en déterminer le signe à son gré ou d'après l'une ou d'après l'autre des deux forces. Dans les recherches qui concernent spécialement la puissance motrice de la chaleur, on a coutume de déterminer le signe du travail en comptant comme positive une quantité de travail produite par de la chaleur, et comme négative la quantité de travail opposé d'une autre force. Cela étant admis, on peut énoncer le théorème de l'équivalence de la chaleur et du travail, qui n'est qu'un cas spécial de la relation générale entre la force vive et le travail mécanique, de la manière suivante :

Le travail peut se transformer en chaleur, et réciproquement la chaleur en travail, de manière que la quantité de l'un soit toujours proportionnelle à celle de l'autre.

Les forces qui doivent y être prises en considération sont de deux espèces : celles que les atomes d'un corps exercent les uns sur les autres et qui, par conséquent, ont leur existence dans la nature même du corps, et celles qui viennent d'influences étrangères, auxquelles le corps est soumis. D'après ces deux espèces de forces à vaincre, j'ai distingué le travail produit par la chaleur en travail *intérieur* et travail *extérieur* qui sont soumis à des lois essentiellement différentes.

En ce qui concerne le travail *intérieur*, on voit aisément que si un corps en partant d'un certain état initial et en parcourant une série de modifications revient à son état initial, les quantités de travail intérieur qui y sont produites doivent s'entre-détruire les unes les autres. Car en supposant qu'il restât un certain travail intérieur, ou positif, ou négatif, il faudrait que par celui-ci fût effectué soit un travail extérieur opposé, soit une variation de la quantité de chaleur existante, et comme on pourrait répéter la même opération autant de fois qu'on voudrait, on *gagnerait* dans un cas perpétuellement ou du travail ou de la chaleur avec rien, et on *perdrait* dans l'autre cas perpétuellement ou du travail ou de la chaleur, sans en obtenir un équivalent, ce qui sans doute sera généralement reconnu comme impossible l'un et l'autre. Donc, quand à chaque retour d'un corps à son état initial, le travail intérieur sera nul, il s'ensuivra que par suite d'une modification quelconque dans l'état d'un corps, le travail intérieur sera parfaitement déterminé par l'état initial et par l'état final, sans qu'on ait besoin de connaître le chemin qui aura été suivi d'un état à l'autre. Car si l'on conçoit qu'un corps soit amené successivement par des chemins différents d'un état à un autre, et qu'il soit toujours ramené par le même chemin à son état initial, il faudra que toutes les quantités de travail intérieur produites le long des chemins différents soient détruites par la commune quantité de travail produite dans le retour, et que par cette raison elles soient égales.

Quant au travail *extérieur*, il en est autrement. L'état initial et l'état final étant les mêmes, il peut être aussi différent que les influences extérieures auxquelles le corps peut être soumis durant ses modifications.

Si nous considérons maintenant à la fois le travail intérieur et le travail extérieur produits dans une modification d'un corps, il se pourra que tous les deux, au cas qu'ils soient de signes contraires, se détruisent en partie l'un l'autre, et alors il faudra que la variation simultanée de la quantité de chaleur soit équivalente au reste. Mais dans le calcul, ce sera la même chose que si l'on admettait pour chaque espèce de travail en particulier une variation équivalente de chaleur.

Soit donc Q la quantité totale de chaleur que l'on devra communiquer à un corps pour qu'il passe par un chemin donné d'un état à un autre (une quantité de chaleur cédée devant être comptée négativement), nous la décomposerons en trois parties, dont la première sera l'augmentation de la chaleur qui se trouve effectivement dans le corps, dont la deuxième sera la chaleur consommée par le travail intérieur, et dont la troisième sera la chaleur consommée par le travail extérieur. A la première partie sera applicable ce qui a déjà été dit de la deuxième, c'est-à-dire qu'elle sera indépendante de la manière dont la modification du corps aura lieu; nous pourrons donc représenter les deux parties par une fonction U, de laquelle nous savons du moins, sans la connaître autrement, qu'elle sera parfaitement déterminée par l'état initial et par l'état final du corps. La troisième partie, au contraire, l'équivalent du travail extérieur ne pourra, comme celui-ci même, être déterminée, que quand le chemin entier des modifications sera connu. Désignons par W le travail extérieur, et par A l'équivalent de chaleur pour l'unité de travail, la valeur de la troisième partie sera A.W, et nous aurons pour exprimer le premier théorème principal l'équation suivante :

$$Q = U + A.W. \tag{I}$$

Pour une série de modifications qui seront telles qu'un corps finira par revenir à son état initial, et que nous désignerons brièvement par la suite sous le nom de *mode d'opérations d'un tour entier,* on aura

$$U = 0,$$

et, par suite, l'équation précédente deviendra

$$Q = A.W. \tag{1}$$

Pour donner à l'équation (I) des formes plus spéciales, sous lesquelles elle exprimera des qualités déterminées des corps, nous devrons faire des suppositions spéciales sur les influences extérieures auxquelles se trouvera soumis un corps. Supposons que la seule force étrangère qui soit active ou qui du moins ait une influence essentielle dans la détermination du travail, soit une pression extérieure normale et d'une égale intensité en tous les points de la surface, ce qui sera toujours le cas pour les corps fluides et pour les gaz, quand il n'y aura pas d'autres forces extérieures coopérantes, et, ce qui sera du moins possible, pour les corps solides. Sous cette condition il ne sera pas nécessaire, dans la détermination du travail extérieur, de considérer les modifications de la forme du corps et ses dilatations ou ses contractions selon diverses directions, mais il suffira de considérer la variation totale du volume. De plus, nous supposerons que la pression ne varie que successivement, de façon qu'à chaque instant elle diffère si peu de la force expansive opposée du corps, que l'une et l'autre pourront être supposées égales dans le calcul. Alors la pression sera une qualité du corps même qui pourra être déterminée par ses autres qualités simultanées.

Dans les suppositions indiquées, nous pourrons regarder la pression et, en général, l'état du corps, autant qu'il devra être pris en considération ici, comme étant déterminé quand sa température t et son volume v seront donnés. Nous regarderons donc ces deux quantités comme les variables indépendantes, et nous concevrons la pression p, de même que la quantité U de l'équation (I) comme des fonctions de ces variables. Quand ensuite t et v croîtront de dt et dv, le travail extérieur produit pourra être facilement déterminé. Quand la température croîtra sans variation de volume, il n'en résultera aucun travail extérieur; mais quand le volume croîtra de dv, le travail produit sera pdv, pourvu que nous négligions toutes les quantités différentielles d'ordres supérieurs. Le travail produit pendant l'accroissement simultané de t et de v sera donc

$$dW = pdv,$$

et, en appliquant cela à l'équation (I), on obtiendra

$$dQ = dU + A.pdv. \tag{2}$$

A cause du terme $A.pdv$, cette équation ne pourra être intégrée qu'alors qu'on aura une relation entre t et v au moyen de laquelle t pourra être exprimé en fonction de v, et, par conséquent aussi, p en fonction de v seule. Ce sera alors cette fonction qui indiquera, conformément à ce qui a été dit plus haut, le chemin des modifications.

De cette équation on pourra encore éliminer la fonction inconnue U. En l'écrivant sous la forme suivante :

$$\frac{dQ}{dt}dt + \frac{dQ}{dv}dv = \frac{dU}{dt}dt + \left(\frac{dU}{dv} + A.p\right)dv,$$

on verra aisément qu'elle se décompose dans les deux équations suivantes :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dU}{dt},$$

$$\frac{dQ}{dv} = \frac{dU}{dv} + A.p.$$

De ces deux équations la première devra être différentiée par rapport à v et la dernière par rapport à t. A la fonction U nous pourrons appliquer le théorème connu, que si une fonction de deux variables indépendantes est différentiée successivement par rapport aux deux variables, l'ordre des différentiations est arbitraire. Quant à la quantité Q, ce théorème ne s'appliquera pas, et par cette raison nous devrons choisir pour elle une telle notation qu'on puisse reconnaître l'ordre des différentiations, ce qui est fait dans les équations suivantes :

$$\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \frac{d^2U}{dt\,dv},$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{d^2U}{dt\,dv} + A\cdot\frac{dp}{dt}.$$

Par la soustraction de ces deux équations, on aura l'équation demandée qui ne contiendra plus la fonction U,

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right) = A\cdot\frac{dp}{dt}. \tag{3}$$

On pourrait spécialiser encore davantage les équations (2) et (3) en les appliquant à des classes déterminées de corps. Pour les deux cas les plus importants, c'est-à-dire pour les gaz permanents et pour les vapeurs au maximum de densité, j'ai fait cette application dans mon premier Mémoire, c'est pourquoi je ne m'en occuperai pas ici, mais je passerai au second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur.

Théorème de l'équivalence des transformations.

Le théorème de Carnot, après avoir été mis d'accord avec le premier théorème principal, exprime une relation entre deux espèces de transformations, savoir une transformation de chaleur en travail et une translation de chaleur d'un corps plus chaud dans un corps moins chaud, ce que nous pouvons regarder comme une transformation de chaleur d'une température plus élevée en chaleur d'une température plus basse. Dans la forme qu'il a eue jusqu'à présent il peut être exprimé de la manière suivante :

Dans tous les cas où une quantité de chaleur est transformée en travail et où le corps, moyennant cette transformation, finit par revenir à son état initial, il faut qu'en même temps une autre quantité de chaleur passe d'un corps plus chaud dans un corps plus froid, et que la quantité de la dernière chaleur, comparée à la première, ne dépende que des températures des deux corps entre lesquels elle est transmise, et non de l'espèce du corps servant de véhicule.

Mais l'établissement de ce théorème est fondé sur un mode d'opération trop simple, où il ne s'agit que de deux corps qui perdent ou gagnent de la chaleur, et il y est supposé tacitement que la chaleur transformée en travail provient d'un des deux corps, entre lesquels la transmission de chaleur a lieu. De cette manière, une supposition étant faite d'avance sur la température de la chaleur transformée en travail, l'influence qu'une variation de cette température exerce sur la relation des deux quantités de chaleur est masquée, et le théorème dans la forme susdite est incomplet.

La détermination de cette influence pourrait aisément être atteinte si l'on combinait le théorème dans sa forme restreinte avec le premier théorème principal, et l'on pourrait, par conséquent, compléter le théorème en y ajoutant le résultat ainsi obtenu. Cependant par ce détour le tout perdrait en clarté et en facilité d'aperçu, et je crois qu'il sera plus utile de déduire la forme plus générale du théorème directement du même principe que celui que j'ai déjà employé dans mon premier Mémoire pour démontrer le théorème modifié de Carnot.

Le principe, sur lequel reposent en entier les développements ci-après, est :

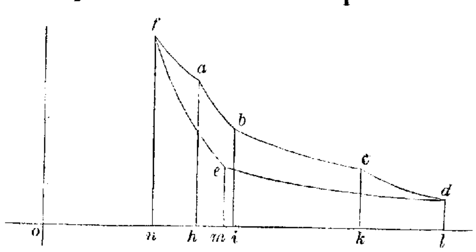
Il ne peut jamais passer de la chaleur d'un corps plus froid dans un corps plus chaud sans qu'il n'y corresponde quelque autre modification.

Ce principe est constaté, par tout ce que nous savons de l'échange de chaleur entre des corps de températures différentes, la chaleur montrant partout une tendance à annuler les différences de température, et, par suite, à passer des corps plus chauds aux corps plus froids. C'est pourquoi l'on en admettra sans doute l'exactitude sans autres développements.

Pour commencer, nous nous servirons de nouveau du mode d'opérations inventé par Carnot et représenté graphiquement par Clapeyron, mais avec cette différence que nous supposerons outre les deux corps entre lesquels la transmission de chaleur aura lieu, encore un troisième corps à une température quelconque qui fournira la chaleur transformée en travail.

Comme il ne s'agira que d'un exemple, nous choisirons comme corps variable un de ceux dont les modifications se feront d'après les lois les plus simples possible, c'est-à-dire un gaz permanent.

Soient donc t la température et v le volume d'une quantité donnée d'un gaz permanent, et représentons par l'abscisse oh dans la figure suivante le volume et par l'ordonnée ha la pression exercée par le gaz



à la température t et sous le volume v, et concevons qu'on effectue avec le gaz les opérations suivantes :

1°. On amène le gaz de la température t à une autre température t_1 qui, par exemple, soit plus basse que t de manière que le gaz se dilate dans une enveloppe non perméable à la chaleur. La diminution de la pression produite par l'accroissement du volume et le décroissement simultané de la température seront représentés par l'arc ab, de manière que, quand la température du gaz sera abaissée jusqu'à t_1, son volume et sa pression seront devenus oi et ib.

2°. On met le gaz en communication avec un corps K, à la température t_1 et on continue à le laisser se dilater, mais de manière que toute la chaleur absorbée par la dilatation lui soit rendue par le corps. Nous supposerons que la température du dernier corps, à cause de sa grandeur ou pour quelque autre raison, ne soit pas sensiblement abaissée par cette cession de chaleur et qu'elle puisse, par conséquent, être regardée comme constante. Alors le gaz conservera aussi pendant la dilatation cette température constante, et la diminution de la pression sera représentée par un arc d'hyperbole équilatère *bc*. Soit Q_1 la quantité de chaleur cédée par K_1.

3°. On sépare le gaz du corps K_1 et on continue de le laisser se dilater sans qu'il puisse ni perdre ni gagner de la chaleur, jusqu'à ce que sa température soit abaissée de t_1 à t_2. La diminution de pression qui aura lieu pourra être représentée par l'arc *cd*, qui sera de la même nature que *ab*.

4°. On met le gaz en communication avec un corps K_2 maintenu à la température constante t_2, et on le comprime en laissant toute la chaleur produite se communiquer au corps K_2. On continue cette compression jusqu'à ce que K_2 ait reçu la même quantité de chaleur Q_1 que celle qui a été cédée auparavant par K_1. La pression augmente d'après l'hyperbole équilatère *de*.

5°. On retire le gaz du corps K_2 et on le comprime sans qu'il puisse ni perdre ni gagner de la chaleur, jusqu'à ce que sa température soit montée de t_2 à la valeur initiale t, la pression augmentant le long de l'arc *ef*. Le volume *on*, auquel le gaz est amené de cette manière, est moindre que son volume initial *oh*, car comme pendant la compression *de*, la pression à vaincre, et, par conséquent aussi, le travail extérieur, étaient moindres que les quantités correspondantes pendant la dilatation *bc*, il faudra, pour que la même quantité de chaleur Q_1 se produise, que la compression soit continuée plus longtemps qu'il n'aurait été nécessaire si les compressions avaient dû seulement détruire les dilatations.

6°. On met le gaz en communication avec un corps K maintenu à la température constante t, et on le laisse se dilater jusqu'à son volume initial *oh*, K lui rendant la chaleur absorbée. Soit Q la quantité de chaleur nécessaire pour cela. Quand le gaz à la température t atteindra le volume *oh*, il reviendra à sa pression initiale, et l'hyperbole équilatère, qui représentera la diminution de pression, atteindra le point *a*.

Ces six changements forment un *mode d'opérations d'un tour entier*, le gaz finissant par revenir exactement à son état initial. Des trois corps K, K_1, K_2, qui pendant l'opération ne sont à considérer qu'autant qu'ils servent de sources ou de réservoirs de chaleur, les deux premiers ont perdu les quantités de chaleur Q et Q_1, et le dernier a gagné la quantité de chaleur Q_1, ce qu'on peut exprimer en disant que Q_1 a passé de K_1 à K_2 et que Q a disparu. La dernière quantité de chaleur, d'après ce qui a été dit du premier théorème principal, doit être transformée en travail extérieur. Ce qui a été gagné de travail extérieur dans une opération d'un tour entier, par suite de ce que la pression du gaz pendant la dilatation était plus grande que pendant la compression, et de ce que, par conséquent, le travail positif était plus grand que le travail négatif, est représenté, comme on le voit aisément, par l'aire de la figure fermée *abcdef*. Si l'on désigne ce travail par W, il faudra que, d'après l'équation (1), on ait

$$Q = A.W.$$

Le tour entier des opérations décrites ci-dessus peut être renversé en effectuant d'abord une compression *af* pendant la communication du gaz avec le corps K, au lieu de la dilatation précédente *fa*, et en effectuant de même l'une après l'autre les dilatations *fe* et *ed*, et les compressions *dc*, *cb* et *ba*, toujours aux mêmes conditions, auxquelles on a effectué auparavant les modifications opposées. Alors les corps K et K_1 *gagneront* les quantités de chaleur Q et Q_1, et K_2 *perdra* la quantité de chaleur Q_1. En même temps, le travail négatif sera plus grand que le travail positif, de manière que l'aire de la figure fermée représentera maintenant une *perte* de travail. Le résultat des opérations renversées est donc que la quantité de chaleur Q_1 a passé de K_2 à K_1, et que la quantité de chaleur Q est produite par du travail et cédée au corps K.

Pour parvenir à connaître la dépendance mutuelle des deux transformations simultanées, nous supposerons d'abord que les températures des trois réservoirs de chaleur restent les mêmes, mais que les modes d'opérations d'un tour entier par lesquels les transformations sont produites soient différents, en ce que d'autres corps au lieu du gaz pourront être soumis à des modifications semblables ou que d'autres modes d'opérations d'un tour entier pourront être effectués à la condition que les trois corps K, K_1, K_2 soient les seuls qui gagnent ou perdent de la chaleur, et qu'en outre l'un des deux derniers en gagne autant que l'autre en perd. Ces divers modes d'opérations seront susceptibles d'être effectués en sens direct et en sens inverse, comme celui que nous venons de considérer, ou ils ne le seront pas, et la loi qui régira ces transformations changera de l'un à l'autre cas. Il nous sera facile par la suite de trouver la modification à laquelle la loi sera soumise pour des modes d'opérations non susceptibles d'être effectués dans les deux sens. Nous nous bornerons donc à ne considérer d'abord que des modes d'opérations susceptibles d'être renversés.

Cela posé, nous pouvons prouver que la quantité de chaleur Q_1 transmise de K_1 à K_2 sera toujours dans un même rapport avec la quantité Q transformée en travail. Car s'il y avait deux modes d'opérations dans lesquels, la quantité Q étant supposé égale de l'un à l'autre, la quantité Q_1 serait différente, on pourrait exécuter directement l'un des modes dans lequel Q_1 serait moindre, et inversement l'autre. Alors la quantité de chaleur Q, transformée par le premier mode en travail, serait transformée par le second mode en chaleur et rendue au corps K, et pour le reste aussi tout se retrouverait à la fin dans l'état initial, à l'exception qu'il y aurait plus de chaleur transmise de K_2 à K_1 que dans la direction opposée. Il y aurait donc eu en tout une transmission de chaleur du corps plus froid K_2 au corps plus chaud K_1, qui ne serait compensée par rien, ce qui est contraire au principe.

Des deux transformations survenues dans un pareil double mode d'opérations, chacune pourra remplacer l'autre, celle-ci étant prise en sens opposé, de telle sorte que, quand une transformation d'une espèce aura eu lieu, celle-ci pourra être refaite en sens contraire, de manière à donner lieu à une transformation de l'autre espèce sans qu'une autre modification durable y soit nécessaire. Quand, par exemple, la quantité de chaleur Q aura été produite de quelque manière par du travail et aura été reçue par le corps K, on pourra la reprendre du corps K, par ledit mode d'opérations d'un tour entier, et la transformer de nouveau en travail, mais en même temps la quantité de chaleur Q_1 passera du corps K_1 à K_2; ou bien, quand la quantité de chaleur Q_1 aura passé d'abord de K_1 à K_2, on pourra la ramener à K_1 en produisant en même temps avec du travail la quantité de chaleur Q à la température du corps K.

On voit donc que ces deux espèces de transformations pourront être regardées comme des opérations de même nature, et nous nommerons *équivalentes* deux transformations qui pourront se remplacer l'une l'autre de la manière indiquée. Il s'agit à présent de trouver la loi suivant laquelle on devra représenter les transformations comme des quantités mathématiques, de manière que l'équivalence de deux transformations dérive de l'égalité de leurs valeurs. La valeur mathématique d'une transformation déterminée de cette manière sera appelée sa *valeur d'équivalence*.

En ce qui concernera d'abord le sens dans lequel chaque espèce de transformation devra être prise positivement, il pourra être choisi à volonté pour l'une, et alors il sera déterminé en même temps pour l'autre, par la raison qu'on devra prendre comme positive une transformation qui sera équivalente à une transformation positive de l'autre espèce. Nous prendrons positivement dans ce qui va suivre *une transformation de travail en chaleur, et, par conséquent aussi, une transmission de chaleur d'une température plus haute à une température plus basse.*

Quant aux valeurs d'équivalence, il est d'abord clair que la valeur d'une transformation de travail en chaleur devra être proportionnelle à la quantité de chaleur produite, et qu'elle ne pourra dépendre en outre que de sa température. On pourra donc représenter, en général, la valeur d'équivalence de la quantité de chaleur Q à la température t produite par du travail par l'expression

$$Q \cdot f(t),$$

dans laquelle $f(t)$ sera une même fonction de la température pour tous les cas. Quand Q deviendra négatif dans cette formule, cela exprimera que la quantité de chaleur Q n'est pas produite par une transformation de travail en chaleur, mais par une transformation de chaleur en travail. De même, la valeur de la transmission de la quantité de chaleur Q de la température t_1 à la température t_2 devra être proportionnelle à la quantité de chaleur transmise, et elle ne pourra, dépendre, en outre, que des deux températures. Elle pourra donc être exprimée, en général, par la formule

$$Q \,.\, F(t_1, t_2),$$

dans laquelle $F(t_1, t_2)$ sera pour tous les cas une même fonction des deux températures, qu'à la vérité nous ne connaissons pas encore, mais dont nous savons du moins qu'elle devra, par l'échange des deux températures, changer de signe, sa valeur numérique restant la même, de telle sorte qu'on pourra poser

$$(4) \qquad F(t_2, t_1) = -F(t_1, t_2).$$

Pour trouver la relation de ces deux expressions, nous avons la condition que, dans chaque mode d'opération susceptible d'être effectué en deux sens opposés, les deux transformations qui y surviennent devront être de la même valeur, mais de signes opposés, c'est-à-dire que leur somme algébrique devra être $= 0$. Dans le mode d'opérations, par exemple, qui été complétement décrit plus haut pour un gaz, la quantité de chaleur Q à la température t a été transformée en travail, ce qui donnera la valeur d'équivalence $-Q \,.\, f(t)$, et la quantité de chaleur Q_1 a été amenée de la température t_1 à t_2, ce qui donnera la valeur d'équivalence $Q_1 \,.\, F(t_1, t_2)$. On aura, par conséquent, l'équation

$$(5) \qquad -Q \,.\, f(t) + Q_1 F(t_1, t_2) = 0.$$

Supposons à présent que le même mode d'opérations soit effectué en sens inverse, de façon que les corps K_1 et K_2 et la quantité de chaleur Q_1 transmise de l'un à l'autre restent les mêmes qu'auparavant, mais que le corps K à la température t soit remplacé par un autre corps K' à la température t', et appelons Q' la quantité de chaleur produite dans ce cas-là par du travail; nous aurons, conformément à l'équation précédente,

$$(6) \qquad Q' \,.\, f(t') + Q_1 \,.\, F(t_2, t_1) = 0.$$

En ajoutant ces deux équations et en tenant compte de l'équation (4), on obtiendra

$$(7) \qquad -Q \,.\, f(t) + Q' \,.\, f(t') = 0.$$

Si l'on regarde à présent les deux modes d'opérations exécutés l'un après l'autre comme un seul mode, ce qui est permis naturellement, il ne s'agira plus dans celui-ci des quantités de chaleur transmises de K_1 à K_2 et de K_2 à K_1, parce qu'elles se seront détruites mutuellement, et il ne nous restera, par suite, que la transformation de la quantité de chaleur Q cédée par K en travail et la production par du travail de la quantité de chaleur Q' reçue par le corps K'. Mais ces deux transformations de *même espèce* pourront aussi être décomposées et composées, de façon qu'elles reparaîtront comme deux transformations d'*espèces différentes*. En se tenant simplement au fait que l'un des corps K a perdu la quantité de chaleur Q, et que l'autre corps K' a gagné la quantité de chaleur Q', on pourra regarder la portion commune aux deux quantités comme transportée directement de K à K', et l'on n'aura à tenir compte d'une transformation de travail en chaleur ou de chaleur en travail que d'après la différence des deux quantités.

Soit, par exemple, la température t' plus haute que t, la transmission de chaleur aura la direction du corps plus froid au corps plus chaud, et elle sera, par suite, négative. Par conséquent, l'autre transformation devra être positive, c'est-à-dire une transformation de travail en chaleur, d'où il suit que la quantité de chaleur Q' gagnée par K' sera plus grande que la quantité de chaleur Q cédée par K. Lors donc que nous décomposerons Q' en deux parties

$$Q \quad \text{et} \quad Q' - Q,$$

la première sera la quantité de chaleur transmise de K à K', et la dernière sera celle produite par du travail.

Dans cette manière de voir, le double mode d'opérations paraîtra comme de la même espèce que les deux modes simples dont il est composé, car la circonstance que la chaleur produite n'est pas reçue par un troisième corps, mais par un des deux entre lesquels la transmission de chaleur a lieu, ne fera pas une différence essentielle, la température de la chaleur produite étant arbitraire et pouvant avoir la même valeur que la température de l'un des deux corps, auquel cas le troisième corps sera superflu. Il faudra, par conséquent, que les deux quantités de chaleur Q et Q' — Q soient assujetties à une équation de même forme que l'équation (6), c'est-à-dire

$$(Q' - Q) . f(t') + Q . F(t, t') = 0.$$

En éliminant de cette équation et de l'équation (7) la quantité Q' et en supprimant le commun facteur Q, on obtient l'équation

$$F(t, t') = f(t') - f(t), \tag{8}$$

au moyen de laquelle, les températures t et t' étant arbitraires, la fonction de deux températures applicable à la seconde espèce de transformations est généralement réduite à la fonction d'une seule température applicable à des transformations de la première espèce.

Pour abréger, nous adopterons pour la dernière fonction une notation plus simple. Par des raisons qui apparaîtront plus tard, il sera convenable de ne pas désigner la fonction même, mais sa valeur réciproque. Nous poserons donc

$$f(t) = \frac{1}{T}, \tag{9}$$

de façon que T soit la fonction inconnue de la température qui se trouvera dans les valeurs d'équivalence. Quand nous aurons à représenter des valeurs particulières de cette fonction correspondantes aux températures t_1, t_2, etc., nous le ferons simplement en écrivant T_1, T_2, etc.

D'après cela, le second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur, que l'on pourra nommer, je crois, dans sa forme actuelle, le *théorème de l'équivalence des transformations*, s'exprimera de la manière suivante :

Si l'on nomme équivalentes deux transformations qui pourront se remplacer l'une l'autre sans exiger aucune autre modification durable, la production d'une quantité de chaleur Q *à la température* t *par du travail aura une valeur d'équivalence représentée par*

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

et le passage de la quantité de chaleur Q *de la température* t_1 *à la température* t_2 *aura une valeur d'équivalence représentée par l'expression*

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

dans laquelle T *sera une fonction de la température indépendante du mode d'opération par lequel la transformation sera produite.*

En écrivant la dernière expression sous la forme

$$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1},$$

on voit que le passage de la quantité de chaleur Q de la température t_1 à la température t_2 a la même valeur d'équivalence qu'une double transformation de la première espèce, c'est-à-dire la transformation de la quantité de chaleur Q à la température t_1 en travail et la transformation de la quantité de travail en chaleur à la température t_2. Une dissertation sur la question de savoir jusqu'à quel point cette conformité extérieure pourra être fondée d'après la nature même des opérations, ne me paraîtrait pas être à sa place ici; mais, en tout cas, dans la détermination analytique de la valeur d'équivalence, on pourra regarder toute transmission de chaleur, de quelque manière qu'elle soit produite, comme une pareille combinaison de deux transformations contraires de la première espèce.

Au moyen de cette règle, il deviendra facile, pour tout mode d'opérations d'un tour entier, quelque compliqué qu'il soit et de quelque nombre de transformations des deux espèces qu'il se compose, de former l'expression analytique représentant la valeur totale de toutes ces transformations. D'après cela, quand une quantité de chaleur aura été reçue par un réservoir, on n'aura pas besoin de rechercher quelle partie de cette quantité de chaleur aura été produite par du travail et d'où sera venu le reste; mais on pourra, pour tous les réservoirs employés dans le cercle entier des opérations, faire figurer dans le calcul toute quantité de chaleur reçue comme produite par du travail, et toute quantité de chaleur perdue comme transformée en travail. En supposant donc que les divers corps servant de réservoirs de chaleur K_1, K_2, K_3, etc., aux températures t_1, t_2, t_3, etc., aient reçu pendant le cours entier des opérations les quantités de chaleur Q_1, Q_2, Q_3, etc., à la condition de compter comme négatives les quantités de chaleur qui auront été cédées, la valeur totale de toutes les transformations, que nous désignerons par N, sera représentée par la somme algébrique suivante :

$$N = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \ldots,$$

ou, en indiquant la somme par un signe de sommation,

$$N = \sum \frac{Q}{T}. \tag{10}$$

Il est supposé dans cette formule que les températures des corps K_1, K_2, K_3, etc., soient constantes, ou du moins si près d'être constantes, que leurs variations soient négligeables. Mais si la température d'un des corps, ou par la réception de la quantité de chaleur Q même, ou par une autre raison quelconque, variait assez considérablement pendant le cours des opérations pour que cette variation dût être prise en considération, il faudrait que, pour chaque élément de chaleur reçu dQ, on employât la température que le corps aurait au moment de sa réception. En supposant, pour plus de généralité, que cette circonstance ait lieu dans tous les corps, l'équation précédente prendra la forme suivante :

$$N = \int \frac{dQ}{T}, \tag{11}$$

l'intégrale devant s'étendre à toutes les quantités de chaleur reçues par les différents corps.

Quand le cercle entier des opérations sera susceptible d'être effectué en sens contraire, quelque compliqué qu'il puisse être, on prouvera, de la même manière que pour les modes d'opérations simples considérés plus haut, *que les transformations qui s'y présenteront se compenseront exactement et que leur somme algébrique sera* $= 0$.

Car s'il en était autrement, on pourrait concevoir toutes les transformations qui auraient eu lieu comme divisées en deux parties, dont la première donnerait une somme algébrique égale à zéro, et dont la seconde ne contiendrait que des transformations de même signe. Les transformations de la première partie s'anéantiraient par un nombre fini ou infini de modes d'opérations simples, et il ne resterait que les transformations de la seconde partie sans aucune autre modification. Si ces transformations étaient *négatives,* c'est-à-dire des transformations de chaleur en travail et des transmissions de chaleur d'une température plus basse à une température plus haute, on pourrait encore remplacer les premières par des transformations de la dernière espèce, et il ne resterait à la fin que des transmissions de chaleur d'une température plus basse à une température plus haute qui ne seraient compensées par rien, ce qui est contraire au principe mentionné plus haut. Pareillement, si ces transformations-là étaient *positives,* on n'aurait qu'à effectuer les mêmes opérations en sens inverse pour les rendre négatives, et l'on rencontrerait la même impossibilité. Il s'ensuit que la seconde partie des transformations ne pourra généralement pas exister.

Par conséquent, pour tous les modes d'opérations susceptibles d'être effectués dans les deux sens, le second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur pourra être exprimé analytiquement par l'équation

$$\text{(II)} \qquad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

On pourra encore étendre considérablement le champ des applications de cette équation, en donnant à la quantité t qui y est contenue une signification un peu différente. Si nous supposons, pour cela, un tel mode d'opérations qu'un corps donné parcoure une série de changements d'état et qu'à la fin il revienne à son état initial, en admettant que, pour plus de simplicité, le corps ait constamment dans toutes ses parties la même température, il faudra, pour que le mode d'opérations contraire soit possible, que le corps donné ne soit mis en contact pour recevoir ou perdre de la chaleur qu'avec des réservoirs de chaleur qui soient à la même température que lui-même, car c'est le seul cas où la chaleur puisse faire aussi le chemin inverse. On ne pourra, à la vérité, pas satisfaire absolument à cette condition, quand une transmission de chaleur devra avoir lieu, mais on pourra du moins la regarder comme étant remplie assez approximativement pour que les petites différences de températures qu'il y aura encore soient négligeables dans le calcul. Dans ce cas-là, il sera naturellement indifférent que la quantité t contenue dans l'équation (II) représente la température du réservoir de chaleur qu'on aura employé ou la température momentanée du corps variable, l'une et l'autre étant égales. Mais quand une fois on aura admis la dernière signification de t, il sera facile de voir qu'on pourra attribuer aux réservoirs de chaleur d'autres températures sans que l'expression

$$\int \frac{dQ}{T}$$

en éprouve aucune altération qui pourrait restreindre la validité de l'équation précédente.

Comme avec cette signification de t on n'a plus besoin de considérer séparément les réservoirs de chaleur, on a pris le parti de ne pas rapporter les quantités de chaleur à ceux-ci, mais au corps donné, en indiquant quelles quantités de chaleur le corps gagne ou perd successivement pendant ses modifications. Si l'on compte de nouveau les quantités de chaleur reçues comme positives et celles qui sont cédées comme négatives, il est clair que toutes les quantités de chaleur recevront des signes contraires à ceux qu'on leur donnerait par rapport à des réservoirs de chaleur dans le cas où une quantité de chaleur reçue par un corps variable proviendrait d'un réservoir de chaleur; mais cette circonstance ne pourra avoir aucune influence sur l'équation d'après laquelle la valeur de toute l'intégrale devra être nulle. Il résulte de cette considération qu'en employant pour chaque quantité de chaleur dQ gagnée par un corps pendant ses modifications, ou cédée par lui quand dQ sera négatif, la température qu'il aura lui-même au moment de la réception ou de la cession, on pourra employer l'équation (II) sans avoir à examiner d'où la chaleur viendra ni où elle ira, pourvu que le mode d'opérations puisse être effectué en sens contraire.

Nous pourrons à présent, de la même manière que pour l'équation (I), mettre l'équation (II) sous une forme plus spéciale sous laquelle elle exprimera une propriété déterminée des corps, et nous obtiendrons alors l'équation connue que M. Clapeyron a déduite du théorème de Carnot dans une forme un peu différente [*]. A cet

[*] *Journal de l'École Polytechnique,* tome XIX, et *Poggendorff's Annalen,* tome LIX, page 374.

effet, nous adopterons pour les espèces de changements toutes les mêmes conditions que celles au moyen desquelles les équations (2) et (3) ont été déduites de l'équation (I) et qui suffiront aussi pour la validité de l'équation (II). L'état du corps sera déterminé alors par sa température t et par son volume v, et, par suite, on pourra écrire

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

La quantité

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

d'après l'équation (II), devant toujours être nulle quand t et v reprendront leurs valeurs initiales, il faudra que l'expression sous le signe d'intégration qui, d'après l'équation précédente, prendra la forme

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{dQ}{dt}dt + \frac{1}{T}\cdot\frac{dQ}{dv}dv,$$

soit une différentielle exacte par rapport à t et v comme variables indépendantes, et, par suite, il faudra que les deux termes de cette expression satisfassent à l'équation suivante :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{T}\cdot\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{d}{dv}\left(\frac{1}{T}\cdot\frac{dQ}{dt}\right),$$

de laquelle on déduira

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{dQ}{dv}\cdot\frac{\frac{dT}{dt}}{T^2} = \frac{1}{T}\cdot\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right),$$

ou

$$\frac{dQ}{dv}\cdot\frac{dT}{dt} = T\cdot\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right]. \tag{12}$$

Il ne restera plus qu'à y remplacer la quantité entre parenthèses par sa valeur connue d'après l'équation (3) pour qu'on trouve l'équation cherchée, savoir :

$$\frac{dQ}{dv}\cdot\frac{dT}{dt} = A.T\frac{dp}{dt}, \tag{13}$$

qui pourra aussi, au moyen de la relation

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dT}{dt},$$

être écrite ainsi :

$$\frac{dQ}{dv} = A \cdot T \frac{dp}{dT}. \tag{13 a}$$

En comparant ce résultat avec l'équation de M. Clapeyron mentionnée plus haut, on reconnaîtra la liaison de la fonction de température T introduite dans ce Mémoire avec celle de M. Clapeyron représentée par C et nommée la fonction de Carnot que j'ai employée moi-même dans mes premières Notices. On aura

$$\frac{\frac{dT}{dt}}{T} = \frac{A}{C}. \tag{14}$$

Nous allons considérer maintenant les modes d'opérations non susceptibles d'être effectués en sens contraire.

Dans la démonstration de ce théorème, que dans un mode quelconque d'opérations susceptibles d'être effectuées en sens contraire, la somme algébrique de toutes les transformations doit être nulle, il a été prouvé d'abord que la somme ne saurait être *négative,* et il a été ajouté qu'elle ne saurait non plus être *positive,* parce que, dans ce cas-là, on n'aurait qu'à renverser le mode d'opérations pour avoir une somme négative. La première partie de cette démonstration subsistera sans modification pour les modes d'opérations non susceptibles d'être effectués en sens contraire, mais la seconde ne pourra y être appliquée. On obtiendra donc le théorème suivant, qui subsistera, en général, pour tous les modes d'opérations d'un tour entier, en ce que ceux qui pourront être effectués en sens contraire y formeront le cas limite :

La somme algébrique de toutes les transformations, dans toute opération d'un tour entier, ne peut être que positive.

Toute transformation qui restera à la fin d'une opération d'un tour entier sans une transformation contraire, et qui, d'après ce théorème, ne pourra être que positive, sera nommée par nous une transformation *non compensée*.

Les opérations par lesquelles pourront s'effectuer des transformations non compensées sont d'espèces assez différentes, sinon par leur nature intime, du moins par leurs apparences extérieures. L'une des plus fréquentes est la transmission de chaleur qui se fait par le contact immédiat de deux corps à des températures différentes. Nous y rapportons, en outre, le développement de chaleur par friction, par un courant électrique qui a à surmonter la résistance du conducteur, et des cas dans lesquels une force en effectuant un travail n'aura pas à vaincre une résistance égale à elle-même, et, par suite, produira un mouvement d'une grande vitesse dont la force vive se transformera plus tard en chaleur. Nous aurons, par exemple, une opération de la dernière espèce quand un vase rempli de gaz sera mis en communication avec un vase vide, auquel cas une partie du gaz passera avec une grande vitesse dans l'autre vase et y reviendra à l'état de repos. Alors, après la dilatation, il y aura, comme on sait, dans toute la masse du gaz la même quantité de chaleur qu'auparavant, bien qu'il y aura des différences dans les deux états du gaz, et aucune quantité de chaleur ne sera transformée en travail d'une manière durable. Au contraire, le gaz ne pourra être comprimé et ramené à son volume initial sans que du travail n'y soit transformé en chaleur.

Il ressort du principe même qui a été exposé plus haut, de quelle manière on pourra déterminer la valeur d'équivalence des transformations non compensées qui seront produites par de telles opérations, et je ne veux pas m'arrêter à la discussion de cas spéciaux ici.

Pour conclure, nous devrons porter encore notre attention sur la fonction de température T que nous avons laissée jusqu'à présent tout à fait indéterminée, et celle-là aussi pourra être déterminée, sinon tout à fait sans hypothèse, du moins par une supposition qui aura un très-haut degré de vraisemblance.

J'entends la supposition accessoire déjà employée dans mon premier Mémoire, *qu'un gaz permanent, en se dilatant à une température constante, n'absorbera qu'une quantité de chaleur égale à celle qui sera consommée par la quantité de travail produite extérieurement.*

Cette supposition est confirmée par les nouvelles recherches de M. Regnault, et elle est vraisemblablement exacte au même degré que la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, de façon que pour un gaz idéal, pour lequel cette dernière loi est supposée parfaitement exacte, l'autre supposition devra aussi être regardée comme exacte.

La quantité de travail extérieur que produit un gaz par une dilatation dv quand il a à vaincre toute la pression correspondante à sa force expansive est $= pdv$, et la quantité de chaleur absorbée est représentée par $\frac{dQ}{dv}\,dv$. On aura donc l'équation

$$\frac{dQ}{dv} = \mathrm{A}\,.\,p,$$

et en substituant cette valeur de $\frac{dQ}{dv}$ dans l'équation (13), on trouvera

$$(15) \qquad \frac{\frac{d\mathrm{T}}{dt}}{\mathrm{T}} = \frac{\frac{dp}{dt}}{p}.$$

Or on a, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, la relation

$$p = \frac{a+t}{v}\cdot \text{constante},$$

dans laquelle a est la valeur réciproque du coefficient de dilatation des gaz permanents, de manière que quand la température t sera comptée en degrés centésimaux à partir du point de congélation, on aura, à très-peu près,

$$a = 273.$$

Quand ensuite, au moyen de cette équation, on éliminera la quantité p de l'équation (15), on obtiendra

$$(16) \qquad \frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}} = \frac{dt}{a+t},$$

d'où l'on conclura, par voie d'intégration,

$$(17) \qquad \mathrm{T} = (a+t)\,.\,\text{constante}.$$

La valeur qu'on attribuera à la constante sera indifférente, parce que, en la changeant, toutes les valeurs d'équivalence changeront dans le même rapport, de telle sorte que les équivalences précédentes n'en seront pas altérées. Nous choisirons donc la valeur la plus commode, savoir l'unité; et de cette manière nous aurons

$$T = a + t. \tag{18}$$

D'après cela, T ne sera autre chose que la température comptée de $-a$, ou à peu près de -273 degrés centésimaux; et si nous regardons le point déterminé par $-a$ comme le zéro absolu de la température, T sera simplement *la température absolue.* C'est par cette raison que plus haut j'ai employé la notation T pour la valeur réciproque de la fonction $f(t)$. Par ce moyen, on évite tous les changements qu'autrement on eût été obligé d'apporter aux formes des équations après la détermination de la fonction, et, selon qu'on voudra admettre la supposition accessoire comme suffisamment exacte ou non, on pourra, à volonté, regarder T comme étant la température absolue ou comme étant une fonction de la température encore à déterminer; mais je crois qu'on pourra adopter la première manière de voir sans hésiter.